

UNIVERSIDAD NACIONAL DEL LITORAL
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

Instituto de Investigaciones en Catálisis y petroquímica
INCAPE - (CONICET)



**ZEOLITAS MODIFICADAS PARA LA ADSORCIÓN DE
TOLUENO Y LA REDUCCIÓN DE ÓXIDOS DE NITRÓGENO**

Lic. Ramiro M. Serra

Tesis presentada como parte de los requerimientos de la Universidad Nacional
del Litoral para la obtención del Grado académico de:

Doctor en Química

En el campo de la Catálisis Heterogénea

Dirección de Tesis:

Dra. Alicia V. Boix

Co-Dirección de Tesis:

Dr. Eduardo E. Miró

Jurados de tesis:

Dra. Mónica Casella

Dr. Manuel Karim Sapag

Dr. Pablo Bolcatto

Tesis defendida el 25 de Febrero de 2010

La paciencia es la madre de todas las ciencias

El genio es un 10 % de inspiración y un 90 % de transpiración

Thomás A. Edison

Agradecimientos

La presente investigación se realizó en el departamento de Fisicoquímica de la Facultad de Ingeniería Química (UNL) bajo la dirección de la Dra. Alicia Boix y el Dr. Eduardo Miró en quienes siempre encontré el estímulo, la ayuda y los consejos que posibilitaron mi trabajo de investigación y a quienes quiero brindar mi más sincero agradecimiento.

También quiero expresar mi reconocimiento hacia mis compañeros de laboratorio y amigos, quienes me brindaron una mano desinteresadamente en el trabajo experimental y en especial a quienes también me brindaron su amistad y aliento en todo momento como fueron la Sole, la Flaca, la Vivi, el Eze, el Juano y mi compañera de oficina la betu Faroldi. A ellos gracias.

A mi familia y amigos que estuvieron en los momentos de alegrías y de tristezas vividos en éstos 4 años y medio de tesis. Entre ellos mi abuela Clara y mamá Cata, el Fede, Inés, Javi, Silvia, Germán y no quiero dejar de nombrar a tres personas que no están físicamente conmigo pero desde el cielo me están iluminando el camino, a vos hermano Titi, papá Luis y abuelo Pablo.

Índice General

Agradecimientos.....	2
Índice General.....	3
Resumen.....	7
Capítulo I: Introducción y Objetivos.....	10
I.1. Contaminación ambiental.....	11
I.2. Regulaciones tendientes a la disminución de los contaminantes en la atmósfera	14
I.3. Alternativas para la disminución de los contaminantes en la atmósfera	16
I.4. Problemática de los convertidos catalíticos	18
I.5. Procesos de adsorción	19
I.6. Materiales empleados en los procesos de adsorción	21
I.7. Zeolitas modificadas	27
I.8. Termodinámica de la Adsorción	28
I.9. Influencia de los procesos difusivos	30
I.10. Estudio teórico del proceso de adsorción.....	31
I.11. Objetivos de la Tesis	33
I.12. Referencias Cap. I	34
Capítulo II: Materiales y métodos	37
II.1. Preparación de materiales adsorbentes	38
II.1.1. Materiales	38
II.1.2. Método de preparación: intercambio iónico	42
II.2. Caracterización morfológica y estructural	45
II.2.1. Análisis químico por espectrometría de absorción atómica	46

II.2.2. Área superficial y volumen de poro	46
II.2.3. Difracción de rayos x (DRX)	51
II.2.4. Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	52
II.2.5. Microanálisis elemental de rayos X por sonda de electrones (EPMA).....	54
II.3. Estudios de adsorción de tolueno	54
II.3.1. Método dinámico de adsorción y desorción	54
II.3.1.1. Determinación de las curvas de ruptura	56
II.3.1.2. Desorción a Temperatura Programada (TPD).....	56
II.3.1.3. Determinación de las isotermas de adsorción.....	57
II.3.1.4. Tratamiento de los datos y determinación de la constante de adsorción	58
II.3.1.5. Cálculo del calor de adsorción.....	58
II.3.2. Método cromatográfico o de pulso.....	59
II.4. Análisis termogravimétrico	63
II.5. Estudio de la adsorción de tolueno mediante FTIR. Estabilidad térmica	64
II.5.1. Adsorción de tolueno	66
II.5.2. Adsorción de NO en presencia de tolueno adsorbido.....	66
II.6. Estudios teóricos de la interacción tolueno-zeolita	66
II.7. Reducción catalítica selectiva de NOx	69
II.8. Caracterización superficial mediante XPS	70
II.9. Referencias Cap. II	72
Capítulo III: Caracterización morfológica y estructural	76
III.1. Determinación del Área Superficial y el Volumen de poros	77
III.2. Difracción de rayos X (DRX).....	84

III.3. Microscopia electrónica de barrido (SEM)	89
III.4. Análisis semicuantitativo (EPMA).....	92
III.5. Referencias Cap. III	95
Capítulo IV: Estudios de adsorción y desorción de hidrocarburos	96
IV.1. Determinación de las curvas de ruptura (breakthrough)	97
IV.2. Determinación de los perfiles de desorción de tolueno con temperatura programada (TPD).....	105
IV. 3. Determinación de las isotermas de adsorción.....	113
IV. 4. Determinación de los parámetros difusivos.....	121
IV.5. Formación de coque en la adsorción de tolueno.....	128
IV. 6. Referencias Cap. IV.....	131
Capítulo V: Estudios de adsorción de tolueno mediante FTIR. Estabilidad térmica	133
V.1. Estabilidad térmica del tolueno adsorbido en cesio-zeolitas.....	136
V.2. Estabilidad térmica del tolueno adsorbido en cobalto-zeolitas.....	146
V.3. Estabilidad térmica del tolueno en zeolitas modificadas en corriente de NO.....	148
V.4. Referencias Cap. V.....	151
Capítulo VI: Estudios teóricos (químico-cuánticos) de la interacción zeolita-hidrocarburo.....	153
VI.1. Determinación de los parámetros estructurales de un cluster zeolítico.....	154
VI.2. Determinación de las energías de adsorción.....	160
VI.3. Referencias Cap. VI.....	165
Capítulo VII: Reducción Catalítica Selectiva y Caracterización por XPS.....	166
VII.1. Reducción Catalítica Selectiva de óxidos de nitrógeno.....	167
VII.2 Caracterización por Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS).....	170

VII.3. Referencias Cap. VII.....	178
Capítulo VIII: Conclusiones y Actividades Futuras.....	179
VIII.1. Conclusiones.....	180
VIII.2. Actividades Futuras.....	183

Resumen

En la actualidad, el resultado del desarrollo y progreso tecnológico ha originado diversas formas de contaminación del medio ambiente. Una de las principales fuentes son los procesos que implican combustión, tanto en industrias como en el transporte, donde se generan compuestos orgánicos volátiles, óxidos de carbono, óxidos de nitrógeno e hidrocarburos sin quemar, entre otros contaminantes.

Los catalizadores de tres vías usados en fuentes móviles como los automóviles, han disminuido la contaminación debida a la emisión de NO_x y CO_x . Sin embargo presentan la dificultad que durante el período del arranque en frío del motor, el 80% de los hidrocarburos no quemados son emitidos a la atmósfera entre los 60 y 90 segundos después del arranque. Dichos catalizadores usualmente son inactivos a bajas temperaturas, requiriéndose valores por encima de los 300°C para un óptimo funcionamiento. Por esta razón es necesario el diseño y la implementación de nuevos sistemas tendientes a reducir estas emisiones.

Una solución alternativa consiste en entrapar los hidrocarburos durante la etapa inicial de baja temperatura para luego eliminarlos cuando el motor alcanza las óptimas condiciones de funcionamiento. La combinación de las propiedades adsorbentes de las zeolitas con la actividad catalítica que poseen los cationes intercambiados (tales como Co, Fe, In, Cs, etc.), ofrecen un sistema promisorio capaz de adsorber hidrocarburos a temperaturas bajas para luego reducir los NO_x en condiciones reales de operación.

Trabajos de investigación sobre estos materiales, donde se acoplan los procesos de adsorción con la reducción catalítica selectiva, son muy escasos y existe poca información en la literatura.

En este marco se ha propuesto un estudio sistemático de los procesos de adsorción-desorción y reacción catalítica, empleando materiales zeolíticos que poseen una reconocida actividad. Este trabajo se basó en considerar los siguientes aspectos: (i) Estudios básicos de adsorción, desorción y difusión de hidrocarburos, que permitan determinar la capacidad de adsorción y calcular parámetros termodinámicos característicos del sistema; (ii) La caracterización fisicoquímica de los materiales adsorbentes, (iii) El modelado químico teórico, basado en herramientas de la química cuántica que permitan predecir las

interacciones en el sistema adsorbato-adsorbente y (iv) La reducción catalítica selectiva de óxidos de nitrógeno.

Para los estudios de adsorción isotérmica y desorción a temperatura programada se eligió el tolueno, hidrocarburo usado en forma representativa de los compuestos aromáticos presentes en diversos efluentes. Las zeolitas usadas como adsorbentes fueron mordenita y ZSM5 en sus formas sódicas y protónicas, modificadas por el agregado de cationes (como Cs y Co).

Los materiales estudiados en esta tesis fueron preparados mediante intercambio iónico logrando obtener sólidos con diferentes formulaciones que han sido caracterizados con técnicas volumétricas y superficiales.

Los sólidos que presentaron resultados más promisorios, considerando la capacidad de adsorción y la cantidad de tolueno retenido son las zeolitas tipo NaMOR cuando se comparó con los sólidos HMOR, NaZSM5 y H-ZSM5. El estudio reveló que las muestras sódicas poseen mayor capacidad de adsorción que las protónicas, lo que es atribuido a una mayor afinidad del tolueno por el ión Na^+ , comparado con el H^+ . A través de la desorción del hidrocarburo en sólidos modificados con Cs, se determinó que el agregado del mismo aumentó la fuerza de interacción del hidrocarburo con el sólido, ya que permaneció retenido a elevadas temperaturas. Analizando el comportamiento de adsorción, desorción y difusión del tolueno, pudo comprobarse que el mecanismo de adsorción no solo está controlado por la afinidad hacia ciertos sitios, sino también por la difusividad del hidrocarburo en los canales de la zeolita.

Se observó que la variación en el contenido de cesio modifica las propiedades de adsorción, desorción y difusión del tolueno en la red zeolítica; altas cargas conducen al bloqueo de los canales de la estructura.

Similares resultados fueron obtenidos mediante la caracterización por FTIR de tolueno adsorbido. Los diferentes espectros muestran que las bandas alrededor de los 1500 cm^{-1} , asociadas al estiramiento C=C del anillo aromático, están presentes aún a 400°C en sólidos con cesio intercambiado, mientras que desaparecen a 250°C en las muestras sin intercambiar. Esto indicaría que la presencia de Cs en el sólido aumenta la fuerza de interacción del tolueno con la zeolita.

El modelado molecular, aplicando la Teoría del Funcional Densidad (DFT) mostró que los sistemas Cs-Cluster/tolueno poseen mayor energía de interacción que los sistemas cluster/tolueno; en concordancia con los resultados experimentales.

En esta tesis el agregado de un bajo contenido de cesio en los sólidos aumentó la capacidad de retención de hidrocarburos a temperaturas mayores a la de adsorción y combinado con un catión como el cobalto, fue activo para la reducción catalítica selectiva de óxidos de nitrógeno.

CAPÍTULO I

Introducción y Objetivos

En este capítulo se plantea la problemática general en la que se enmarcaron los estudios realizados en este trabajo de tesis y el estado del arte a través de una revisión de la literatura.

I.1. Contaminación ambiental

El cuidado del medio ambiente en el mundo ha dado origen a regulaciones ambientales cada vez más estrictas, tanto en los procesos industriales como en los productos de éstos. El crecimiento poblacional y consecuentemente el industrial para satisfacer su demanda, trajeron consigo un incremento alarmante en los niveles de contaminantes tanto en el aire, como en el suelo y el agua. Dado este panorama, es prioritario controlar el nivel de emisión de las sustancias nocivas que deterioran el medioambiente.

Los contaminantes atmosféricos, se denominan primarios si se emiten desde un foco identificable y los más importantes son: óxidos de azufre, monóxido de carbono, óxido de nitrógeno, hidrocarburos no quemados y material particulado. Los contaminantes secundarios son lo que se forman en la atmósfera por reacciones químicas como son: ozono, oxidantes fotoquímicos e hidrocarburos parcialmente oxidados [1].

Principales fuentes de contaminación: Los procesos que contribuyen en gran medida a la cantidad total emitida de los principales contaminantes atmosféricos son los procesos de combustión. La mayor parte se origina en fuentes estacionarias como son las usinas generadoras de energía y en los motores de las fuentes móviles. Otro gran foco de emisiones de contaminantes, lo constituyen las fuentes urbanas de incineración y plantas de procesamiento de productos químicos, que generan los llamados compuestos orgánicos volátiles (VOC`s).

En la Tabla I.1 se muestra como ejemplo el porcentaje relativo de emisiones de contaminantes atmosféricos provenientes de dos fuentes (fijas y móviles), realizadas en una gran zona urbana, como es el estado de Morelia en México. La empresa encargada de realizar la medición (LT Consulting), tomó como referencia este municipio de Mexico por ser una de las ciudades con mayor densidad poblacional.

Los contaminantes medidos fueron: monóxido de carbono (CO), óxidos de azufre (SOx), hidrocarburos totales (HCT), óxidos de nitrógeno (NOx) y partículas menores a 10 micras (PM10).

Tabla I.1. Cantidad de gases liberados a la atmósfera por diferentes fuentes (fijas y móviles) en el estado de Morelia, México

Fuente de emisión	Emisión (Toneladas/año)				
	HC	CO	NO _x	PM ₁₀	SO ₂
Fuentes móviles	40658	462863	15668	232	403
Fuentes fijas	250	63	732	312	7067

Fuente: Cuadro elaborado por LT Consulting, para el estado de Morelia, 2008.

El contaminante que se emite en mayor proporción es el monóxido de carbono (CO, 87%), cuya contribución proviene de las fuentes de combustión, principalmente de las fuentes móviles. Además se destacan los hidrocarburos totales, HC con un 8% de aporte, y los óxidos de nitrógeno.

En la Figura 1 se grafica el porcentaje de cada contaminante emitido a la atmósfera solo por fuentes móviles.

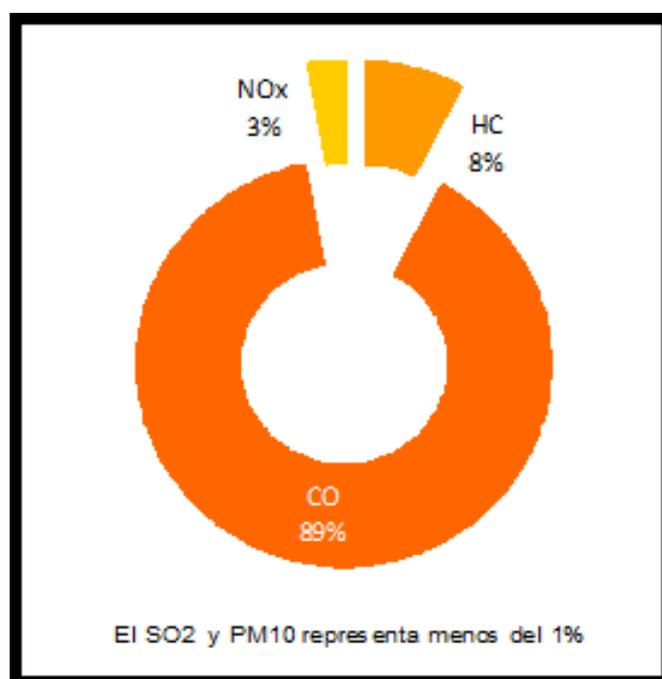


Figura 1: Emisión total de contaminantes liberados a la atmósfera por fuentes móviles en el municipio de Morelia, Mexico.

Óxidos de nitrógeno (NO_x): Bajo esta denominación genérica, se agrupan gases altamente reactivos que contienen nitrógeno y oxígeno en diversas proporciones, siendo los principales NO, NO₂ y N₂O [2].

Son varios los efectos nocivos provocados por estos gases:

Formación de ozono a nivel terrestre (smog): los NO_x reaccionan con los VOCs en presencia de la luz solar. Esta sustancia genera efectos adversos tales como daño al tejido de los pulmones y reducción de la función pulmonar. Otros daños producidos por el ozono incluyen a la vegetación y la reducción en el rendimiento de la cosecha.

Lluvia ácida: NO_x y SO₂ reaccionan para formar ácidos que caen a la tierra en forma de lluvia, nieve, etc. La lluvia ácida causa el deterioro de los vehículos, edificios, etc. y ocasiona la acidificación de lagos, convirtiéndolos en inadecuados para la vida de muchas especies de peces.

Calentamiento global: el óxido nitroso (N₂O) es un gas que provoca el efecto invernadero, se acumula en la atmósfera junto a otros gases y causa un gradual incremento de la temperatura terrestre. Esto trae aparejado cambios adversos al hábitat de plantas, animales y seres humanos.

Otros daños provocados por derivados de los NO_x son la producción de químicos tóxicos, el deterioro de la calidad del agua y la formación de partículas.

Compuestos orgánicos volátiles (COVs): La comisión científica de las Naciones Unidas los define de la siguiente forma, “Los Compuestos Orgánicos Volátiles son aquellos generados por el hombre, distintos del metano, que son capaces de producir oxidantes fotoquímicos por reacción con óxidos de nitrógeno en presencia de luz solar”

Alguno de los principales efectos de estos compuestos se enumeran a continuación.

- Son tóxicos para el hombre y los animales, produciendo: Desarreglos neurológicos; irritación de nariz, garganta y ojos; dolor de cabeza y mareos; algunos son cancerígenos.
- Dañan los cultivos
- Inducen la formación de lluvia ácida y gases del efecto invernadero
- Participan en la formación del smog fotoquímico

Los hidrocarburos aromáticos como el benceno, tolueno, etilbenceno y xilenos son detectados en el aire, a causa de las emisiones de los sistemas de transporte de las grandes ciudades y de las industrias químicas [3]. Estos hidrocarburos son liberados en

bajas concentraciones por los vehículos, pero producen daños importantes al medio ambiente y a los seres humanos. En éstos últimos causa consecuencias directas en el sistema nervioso, provocando mareos, debilidad, confusión y falta de coordinación [4].

I.2. Regulaciones tendientes a la disminución de los contaminantes en la atmósfera

En el mundo se está tomando conciencia acerca de los daños ambientales generados por la liberación indiscriminada de contaminantes y se adoptan regulaciones cada vez más estrictas tendientes a disminuir los daños al medio ambiente.

La Unión Europea refuerza los valores límite de las emisiones contaminantes aplicables a los vehículos livianos, principalmente en lo que se refiere a las emisiones de partículas y óxidos de nitrógeno. Con el fin de limitar estos contaminantes, en el año 2007 se crearon las normas Euro 5 y Euro 6. La norma Euro 5 entró en vigencia a partir del 1º de septiembre del 2009; y a continuación se enumeran algunas de las consideraciones.

Máximo de emisiones procedentes de los automóviles diesel:

- monóxido de carbono: 500 mg/km;
- partículas (hollín y otros): 5 mg/km (o una reducción del 80 % de las emisiones respecto de la norma Euro 4);
- óxidos de nitrógeno (NOx): 180 mg/km (o una reducción del 20 % de las emisiones respecto de la norma Euro 4);
- emisiones combinadas de hidrocarburos y óxidos de nitrógeno: 230 mg/km.

Emisiones procedentes de los autos a nafta o que funcionan con gas natural.

- monóxido de carbono: 1000 mg/km;
- hidrocarburos no quemados diferentes al metano: 68 mg/km;
- hidrocarburos totales: 100 mg/km;
- óxidos de nitrógeno (NOx): 60 mg/km (o una reducción del 25 % de las emisiones respecto de la norma Euro 4);

Todos los vehículos equipados de un motor diésel tendrán la obligación de reducir considerablemente sus emisiones de óxidos de nitrógeno a partir de la entrada de la norma Euro 6, los valores límites de liberación de contaminantes son menores aunque la misma entrará en vigencia en el año 2014.

En la Figura 2 se muestra como fueron disminuyendo los valores permitidos de los contaminantes emitidos a la atmósfera en la Unión Europea.

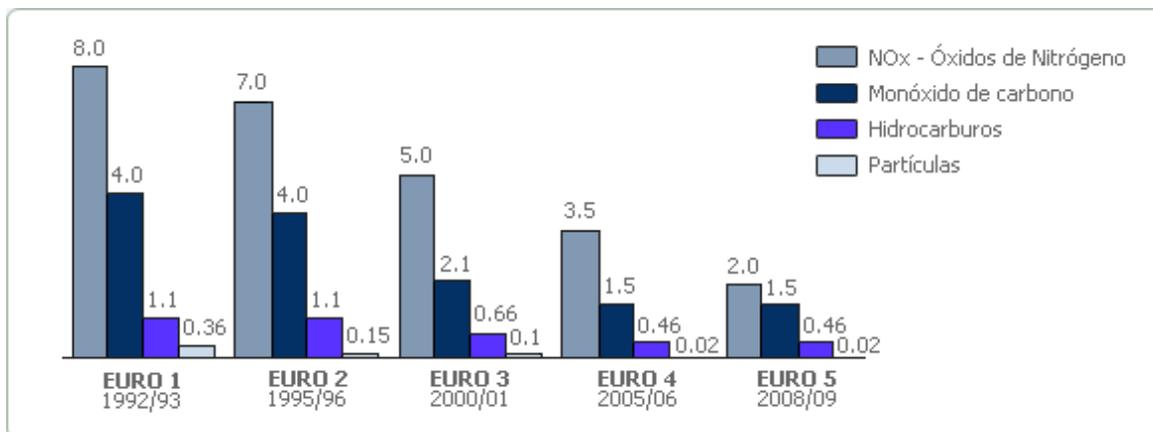


Figura 2: Composición máxima en emisiones de motores de combustión según norma aplicada en la Unión Europea.

Nuestro país también ha dado pasos concretos a través de la sanción y reglamentación de diversas leyes: Ley 25.612 "Gestión Integral de Residuos Industriales y de Actividades de Servicios" y Ley 25.657 "General del Ambiente". Asimismo en nuestro país a partir del año 2008 se están realizando controles tendientes a disminuir las emisiones gaseosas y llegar a valores similares a los exigidos por la norma Euro 4.

En este marco el desarrollo tecnológico juega un papel central para armonizar las exigencias del crecimiento económico con la preservación del medio ambiente.

Con el objeto de adaptarse al cumplimiento de la norma Euro 4 y Euro 5, los principales fabricantes de vehículos (Mercedes, Renault, Volvo, DAF, Iveco, etc) han decidido implementar la tecnología SCR (Reducción Selectiva Catalítica); estos fabricantes argumentan el uso de la tecnología SCR principalmente por:

- Única tecnología que garantiza la reducción de emisiones de humos de escapes hasta los niveles que marca la ley.
- Tecnología ya preparada para el futuro, permitiendo que los vehículos equipados con esta tecnología cumplan igualmente los valores de referencia Euro 5.
- Optimiza el funcionamiento del motor.

I.3. Alternativas para la disminución de los contaminantes en la atmósfera

Existen varias alternativas para disminuir la concentración de NO_x e hidrocarburos liberados a la atmósfera. Por ejemplo, se podrían emplear otros procesos de generación de energía, tanto para las fuentes estacionarias de potencia eléctrica como para el parque automotor, que sean menos nocivos para el medio ambiente. Esto involucraría cambios tecnológicos importantes, como por ejemplo recurrir a las tecnologías sustentables.

En el caso de las usinas termoeléctricas (fuentes fijas), el empleo de amoníaco como reductor de los óxidos de nitrógeno a nitrógeno es la base de las tecnologías existentes. Mediante este procedimiento se puede eliminar entre el 65 y el 90% de los NO_x generados. No obstante, el amoníaco es tóxico, costoso y presenta problemas de operación, almacenamiento y manejo [5].

En el caso de fuentes móviles, si bien una opción sería emplear tecnologías limpias que eviten la formación de los contaminantes, los procesos existentes continuarían en actividad un cierto tiempo más, luego coexistirían con estos nuevos procesos y hasta ser reemplazados en forma total. Para llegar a esta situación, pasarían algunas décadas aún, y como ejemplo de esto la US National Research Council (NRC) proyectó, para el caso de los sistemas de propulsión de automóviles, que recién hacia el año 2050 se van a reemplazar totalmente los automóviles alimentados por combustibles fósiles por vehículos alimentados por celdas de combustible de hidrógeno [6].

Durante el proceso de combustión dado en el motor de un vehículo, además de grandes cantidades de CO_2 y H_2O , también se generan CO e hidrocarburos no quemados (debido a ineficiencias en el mismo proceso de combustión) y NO_x por la reacción entre N_2 y O_2 del aire a elevadas temperaturas de la cámara de combustión. Es importante remarcar que la cantidad de cada uno de estos contaminantes varía de acuerdo a la relación aire/combustible en la que opere el motor. En condiciones cercanas a la relación estequiométrica (aire/combustible) y a una temperatura umbral (TLO) o de encendido de la reacción (en el período de operación normal del motor) la cantidad de NO_x y CO_2 es máxima.

En la actualidad es una opinión bastante consensuada, que las tecnologías catalíticas son las de mayor desarrollo para el control de las emanaciones de los contaminantes atmosféricos [7]. Así por ejemplo, se han desarrollado los convertidores catalíticos de automóviles [8], el más comúnmente usado, mostrado en la Figura 3 es el catalizador

monolítico de tres vías (TWC) donde se logra la oxidación de CO y CxHy y la reducción de NOx. Los beneficios de los procesos catalíticos para el control de la emisión de contaminantes gaseosos, líquidos y sólidos están bien documentados. Así por ejemplo, se estima que en el mundo durante el año 2000 se ha evitado la emisión de 800 millones de toneladas de hidrocarburos, CO y NOx por el uso de catalizadores de “tres vías” en los caños de escape de automóviles que utilizan nafta como combustible [9].

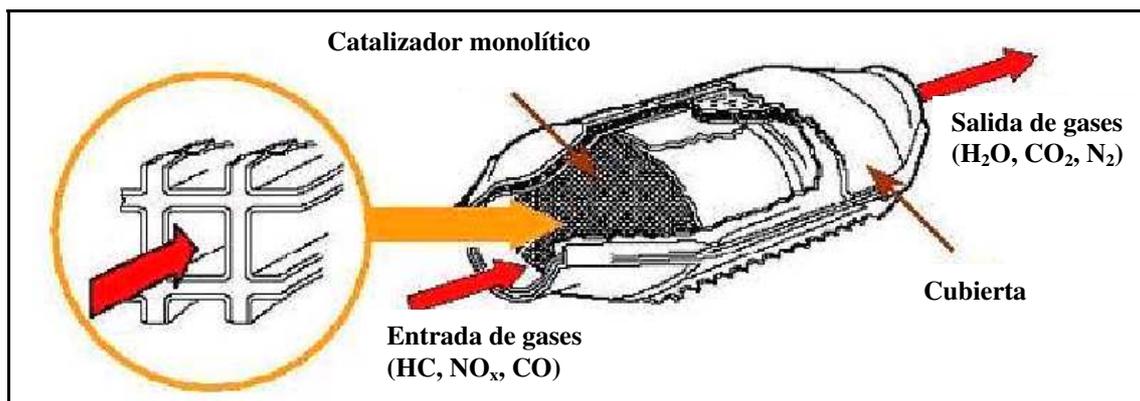
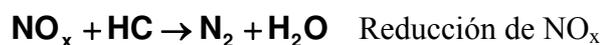


Figura 3: Esquema del escape de un automóvil

Sin embargo, para que el catalizador de tres vías opere en forma adecuada, el motor debe funcionar con mezclas aire/combustible cercanas a la estequiométrica, siendo que una mayor economía de combustible se logra utilizando mezclas más pobres (exceso de aire). En estas condiciones el catalizador de tres vías no funciona.

Para solucionar esto, una alternativa es la Reducción Catalítica Selectiva de NOx usando hidrocarburos como agente reductor y en presencia de oxígeno en exceso. Diferentes grupos de investigación han trabajado en los últimos 25 años, desarrollando catalizadores activos y selectivos para la RCS [5, 10]. En nuestro grupo de trabajo también se han realizado tesis doctorales relacionadas a esta temática [11, 12] y se han publicado numerosos trabajos [13-16].

Las principales reacciones que ocurren en forma simultánea son la reducción del NOx a N2 y la combustión del hidrocarburo (HC).



I.4. Problemática de los convertidos catalíticos

Otra de las principales dificultades encontradas en estos sistemas es que durante el período del arranque del motor, los gases de combustión están relativamente fríos y son ricos en hidrocarburos no quemados, los cuales atraviesan el convertidor catalítico frío sin reaccionar. Entonces el 50-80% del total de los hidrocarburos no quemados son emitidos a la atmósfera entre los 60 y 90 segundos después del arranque [17-21].

A su vez los catalizadores usualmente son inactivos a bajas temperaturas, requiriéndose valores cercanos a los 300°C para un óptimo funcionamiento. Se han realizado intentos por calentar el convertidor catalítico mediante una resistencia eléctrica, o también calentar el combustible, pero se ha tropezado con dificultades, incluyendo el costo, la complejidad y la durabilidad del catalizador [20]. Por esta razón es necesario el diseño y la implementación de nuevos sistemas tendientes a reducir estas emisiones.

Una solución alternativa consiste en la combinación de adsorbentes (trampa de hidrocarburos), por ejemplo tamices moleculares, con el convertidor catalítico. Tales trampas podrían adsorber los HCs no quemados durante el período de arranque en frío, para luego eliminarlos cuando el motor alcanza las óptimas condiciones de funcionamiento. Farrauto y Heck [22] hacen referencia a que una buena trampa de hidrocarburos es aquella que adsorbe los mismos y los retiene hasta la temperatura de light-off.

En la Figura 4 se grafica la remoción de HC, definido como el porcentaje de HCs (entrada– salida)/entrada, en función de la temperatura y muestra el funcionamiento de una trampa ideal.

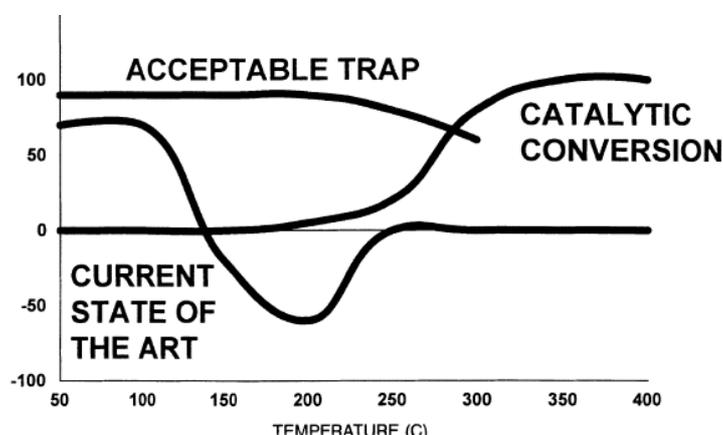


Figura 4: Trampa de hidrocarburos ideal, relativa al perfil de light-off en un catalizador de oxidación.

I.5. Procesos de adsorción

Parida [23] definió al término de adsorción como el cambio en la concentración de un componente en la capa superficial del adsorbente, y consideró que los aspectos más importantes en los fenómenos de adsorción son: (i) características de la interface, (ii) isothermas de adsorción, (iii) termodinámica de la adsorción y (iv) las interacciones adsorbato-adsorbente.

La definición de adsorción hace referencia a un proceso por el cual átomos, iones o moléculas son atrapadas o retenidas en la superficie de un material. El adsorbente dispone de poros (nano, micro, meso o macroporos), donde hay centros activos, los cuales permiten que se instalen moléculas de naturaleza distinta a la suya, procedentes de un gas en contacto con su superficie. Es un proceso exotérmico y se produce por lo tanto de manera espontánea si el adsorbente no se encuentra saturado. La cantidad de especies adsorbidas depende del equilibrio dinámico que se alcanza entre la superficie del material y la especie adsorbible.

Existen dos tipos de procesos de adsorción: adsorción química y adsorción física.

La adsorción física es un fenómeno que tiene lugar siempre que se pone en contacto un sólido con un gas. Las fuerzas intermoleculares que intervienen son las que provocan la separación de los gases reales del comportamiento ideal y la condensación de los vapores (fuerzas de Van der Waals y fuerzas dipolo-dipolo). La adsorción química es un fenómeno más selectivo y las fuerzas intermoleculares que intervienen son enlaces químicos.

Las principales características de la adsorción física y química, ya clásicas, se resumen en la Tabla I.2 [24].

La adsorción física es la que se utiliza a nivel industrial como operación de separación, las fuerzas de atracción relativamente bajas que existen entre el adsorbente y el adsorbato hace que sea posible llevarla a cabo mediante técnicas sencillas.

Tabla I.2. Diferencias fundamentales entre la adsorción física y química

ADSORCION FÍSICA	ADSORCION QUÍMICA
Fenómeno no específico.	Fenómeno específico.
Monocapa o multicapa.	Monocapa.
Bajo calor de adsorción	Alto calor de adsorción.
Significativa a temperaturas relativamente bajas.	Posible en un amplio intervalo de temperaturas.
No activada.	Activada.
Reversible	Irreversible (a veces).
No hay transferencia de electrones pero puede producirse la polarización del adsorbato.	Hay transferencia de electrones con formación de enlace entre el adsorbato y el adsorbente.

En la Figura 5 se muestra el creciente avance en el estudio de la temática de adsorción en los últimos años. El número de publicaciones ha ido creciendo conforme pasan los años, lo que demuestra el interés mundial en la utilización de materiales porosos para diferentes procesos, esto acentúa la importancia del estudio y del desarrollo. La búsqueda se realizó mediante la base de datos de la editorial Elsevier, usando como palabras claves “Adsorption, hydrocarbon and zeolite”.

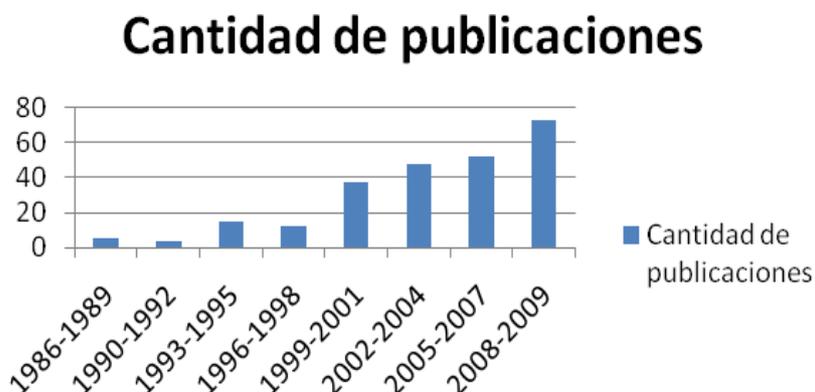


Figura 5: Estado del arte: Número de publicaciones en distintos períodos de tiempo, según editorial Elsevier.

I.6. Materiales empleados en los procesos de adsorción

Para estos procesos, resultan de interés materiales que poseen una elevada superficie, como es el caso de sólidos microporosos (como las zeolitas), materiales mesoporosos o sólidos que combinan en su estructura micro, meso y macroporosidad como es el carbón activado [18, 23, 25-26]. Además de los nombrados anteriormente, en la bibliografía se puede encontrar una gran cantidad de otros materiales usados en procesos de adsorción como son resinas, carbonatos, alúminas, arenas, etc [27, 28].

Los adsorbentes industriales y los carbones activados de buena calidad pueden llegar a tener entre 1000 y 1500 m²/g [17, 29].

Otras características importantes que debe reunir un buen adsorbente son las siguientes:

i) *Capacidad de adsorción*: Debe de ser lo más elevada posible, puesto que para una misma cantidad a adsorber se necesitará menor cantidad de adsorbente, con el consiguiente ahorro económico. Está relacionada con la superficie específica y el volumen específico de poros del sólido.

ii) *Selectividad*: La selectividad es la preferencia de un sólido por adsorber determinados componentes de una mezcla frente a otros. Este factor es muy importante en la elección de un adsorbente para un determinado proceso. Así, hay que elegir un adsorbente que sea capaz de separar, con la pureza adecuada, los componentes que requiere el proceso. Esta propiedad depende de la estructura del adsorbente y de su naturaleza química. Además la selectividad de un adsorbente hacia un determinado compuesto puede variar en función de las condiciones de operación. Cuanto mayor sea la selectividad, menores serán las dimensiones y consecuentemente el costo de los equipos de separación por adsorción.

iii) *Propiedades mecánicas y tamaños de partícula*: El adsorbente debe presentar suficiente resistencia mecánica y resistencia a la abrasión, para que no cambie su forma y tamaño durante los sucesivos ciclos de adsorción.

iv) *Vida del adsorbente*: Un adsorbente pierde paulatinamente su capacidad y selectividad como consecuencia de los sucesivos ciclos de adsorción-desorción. Por lo tanto, será preferible un adsorbente con una vida lo más prolongada posible. La vida del adsorbente depende de la naturaleza de éste, del sistema con el que trabaja y del tipo de

regeneración escogido. En algunos casos la pérdida progresiva de capacidad de adsorción en cada ciclo de regeneración es el factor que puede encarecer más un proceso de adsorción. Por ello, es interesante escoger el tipo de regeneración adecuado para cada proceso.

v) *Costos*: El costo del adsorbente debe ser evidentemente el menor posible. Ello implica en el caso de un adsorbente natural, una abundancia suficiente y en el caso de uno sintético, un bajo costo de fabricación y utilización de materias primas baratas, abundantes y seguras, preservando en todo caso, al máximo, el medio ambiente.

Los principales materiales empleados en los procesos de adsorción se enumeran a continuación:

- *Arcillas naturales*. Principalmente son silicatos de aluminio y magnesio, bajo la forma de atapulgita y montmorillonita. Para poder ser utilizada como adsorbente, la arcilla se calienta y se seca, y durante esta operación desarrolla una estructura porosa.

- *Alúmina*: Es un óxido de aluminio hidratado, duro, que se activa por calentamiento para eliminar la humedad. Se suele utilizar para eliminar agua de corrientes gaseosas o líquidas. Este tipo de adsorbente puede regenerarse para un posterior uso.

- *Gel de sílice*: Es un producto muy duro, granular, muy poroso. Se prepara a partir del gel precipitado por tratamiento ácido de una solución de silicato de sodio. Cuidando las condiciones de síntesis, es posible influir sobre el tamaño de poro, que generalmente muestra una distribución unimodal. La gel de sílice adsorbe preferentemente compuestos polares sobre los no polares, por lo que se emplea fundamentalmente para secar gases y líquidos, por su gran afinidad por el agua.

- *Carbón activado*: Son carbones muy porosos que se obtienen por descomposición térmica de la materia prima de origen vegetal (madera, cáscara de coco y almendra) o de origen animal (huesos) y posterior activación con aire; vapor de agua o dióxido de carbono a elevada temperatura (700-1100°C) mediante tratamientos químicos, con lo que se desarrolla una elevada superficie específica. Los carbones activados pueden dividirse en dos grandes grupos: los empleados en adsorción en fase gaseosa y los utilizados en fase líquida.

La principal diferencia entre ambos consiste en la distribución de tamaño de poros. En los primeros, la mayor parte son microporos (3 a 50 Å) y macroporos (1000 a 5000 Å),

con un volumen pequeño de mesoporos (50 a 1000 Å). Los segundos, sin embargo, presentan una cantidad importante de mesoporos, permitiendo el acceso de los líquidos a la estructura microporosa del adsorbente. La estructura del carbón activado puede considerarse como una disposición irregular de microcristales bidimensionales dispuestos en planos paralelos (Figura 6). Cada microcristal está formado por átomos de carbono dispuestos hexagonalmente. Los espacios que quedan entre estos planos constituyen la estructura porosa del carbón, en la que quedan retenidas las moléculas (preferentemente las no polares).

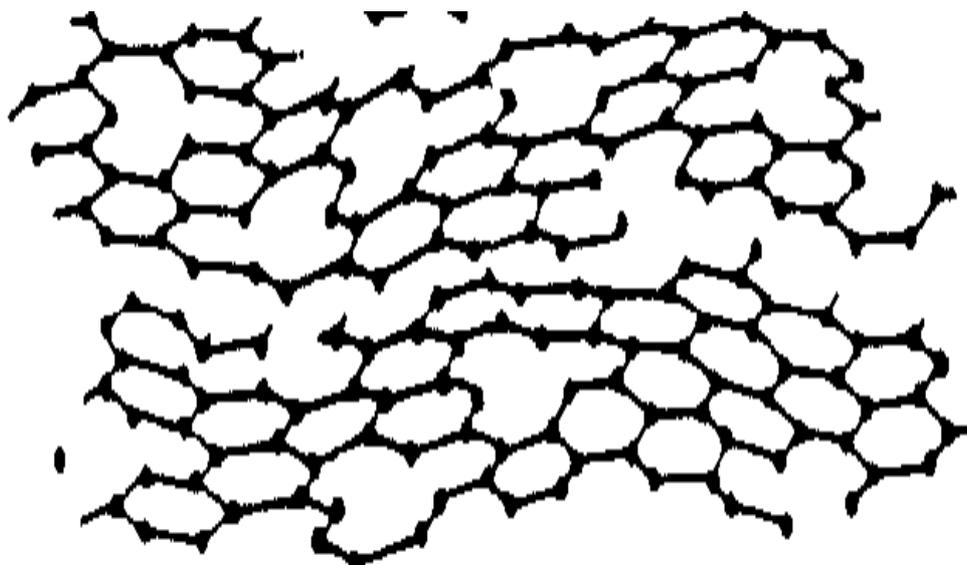


Figura 6: Estructura del carbón activado.

En la bibliografía se encuentran muchos trabajos que emplean carbón activado como soportes para adsorber hidrocarburos provenientes de procesos industriales. Recientemente, Lee y colaboradores [29] y Cotoruelo et al. [30], estudiaron la capacidad de adsorción que poseen estos materiales, en distintas condiciones. El resultado al que llegan en ambos trabajos es que el carbón activado muestra una marcada capacidad de adsorción de benceno, aunque posee una baja capacidad de retención a temperaturas elevadas.

- *Materiales microporosos*: Dentro de esta categoría se encuentran los tamices moleculares como las zeolitas que son usadas ampliamente como catalizadores y como materiales adsorbentes, en muchos procesos químicos y petroquímicos [31]. Para entender los procesos de adsorción y difusión de las moléculas en los canales de las

zeolitas es importante tener un conocimiento amplio de las propiedades tanto del adsorbente como de las especies que van a ser adsorbidas.

Desde el punto de vista químico, las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos basados estructuralmente en la prolongación infinita y tridimensional de tetraedros SiO_4 y AlO_4 unidos entre sí por puentes de oxígeno. La electroneutralidad del cristal se alcanza mediante el exceso de carga positiva aportada por cationes móviles (y por tanto intercambiables). La carga negativa se genera debido a que cada átomo de aluminio sustituye, isomórficamente a uno de silicio, con lo cual se produce un defecto de carga positiva [31].

Algunas de las propiedades de estos sólidos son: alto grado de hidratación y cavidades de gran volumen cuando están deshidratadas; estabilidad a tratamientos térmicos; propiedad de intercambio catiónico; alta adsorción de gases y vapores y además poseen propiedades catalíticas.

El acceso al interior de estos materiales está limitado por el diámetro de las cavidades que es siempre inferior a 2 nm. En la actualidad se conocen más de 140 estructuras diferentes de zeolitas que difieren en el tamaño de los canales o poros y en la composición química.

La selectividad de las zeolitas es la base para su empleo en la adsorción molecular. Esta capacidad de adsorber ciertas moléculas, mientras excluye a otras, ha abierto una amplia gama de usos como tamices moleculares (membranas) y en procesos de purificación.

En la Figura 7 se muestran las estructuras de las zeolitas tipo mordenita (MOR) y tipo ZSM-5 (MFI) empleadas en esta tesis. Las mismas fueron extraídas de la base de datos IZA “International Zeolite Association” [32].

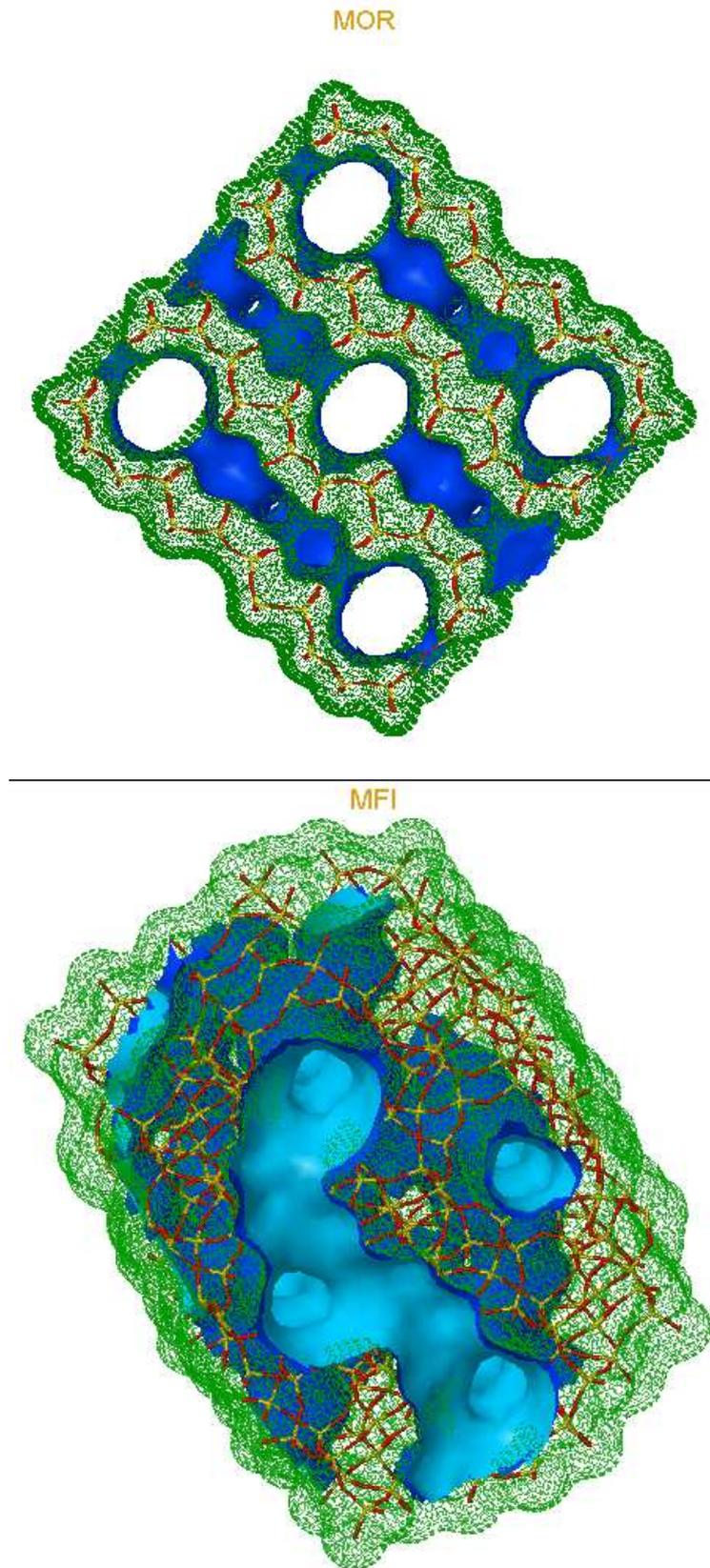


Figura 7: Estructuras tridimensionales de los canales de las zeolitas mordenita y ZSM5

Choudhary y Srinivasan [33-35] estudiaron las zeolitas para su empleo como catalizadores en diversos procesos, como son la conversión de hidrocarburos y la producción de olefinas, aromáticos y derivados del petróleo. Presentaron resultados de la capacidad de adsorción de benceno en dos tipos de zeolitas: HZSM5 y NaY, determinando que la estructura de los materiales adsorbentes posee una notable influencia en la capacidad de adsorción. Además analizaron la difusión intracrystalina de las moléculas, así como también la selectividad que poseen las zeolitas para adsorber y retener cierto tipo de hidrocarburos, observando que el tamaño de los mismos influye de forma directa en el tiempo que va a permanecer retenido en los canales zeolíticos.

En el trabajo de Czaplewski et al. [17] compararon la capacidad de retención de propano y tolueno en distintas zeolitas, Na-MOR, Na-ZSM5 y EUO. Observaron que la temperatura máxima de retención del hidrocarburo se modificó de acuerdo al material usado como adsorbente.

La interacción de los hidrocarburos con la estructura de distintas zeolitas fue investigada por Hongyan Ban y colaboradores [36]. Ellos realizaron un estudio termogravimétrico de la adsorción de ciclopentano y benceno sobre silicalita 1, material tipo MFI con relación Si:Al= ∞ . Este tipo de material tiene la particularidad de poseer dos canales interconectados en su estructura. Un sistema de canales es paralelo al eje sinusoidal [100] con apertura de 0,51 x 0,55 nm y otro paralelo al eje [010] con diámetro de 0,54 nm. Los autores observaron que el aumento en la capacidad de adsorción es producto de esa característica estructural.

Las zeolitas a su vez son empleadas en muchos procesos industriales en los cuales la separación y purificación de mezclas de gases y líquidos se llevan a cabo, por el efecto del "tamiz molecular". Es necesario hacer notar que las primeras investigaciones de adsorción de gases y líquidos en zeolitas naturales fueron realizadas a mediados del siglo XVIII. Sin embargo recién en el año 1945 Barrer [37] demostró que la chabasita deshidratada podía ser aplicada en procesos de separación de distintas mezclas gaseosas y líquidas por medio de la utilización de la propiedad de "tamiz molecular", que presentaba esta zeolita natural.

I.7. Zeolitas modificadas

En la Figura 8 se muestran tetraedros del tipo TO_4^- , donde T representa un átomo de silicio o aluminio unidos entre sí por un átomo de oxígeno. Como el aluminio es trivalente, el tetraedro queda con carga negativa, la cual es neutralizada por un catión.

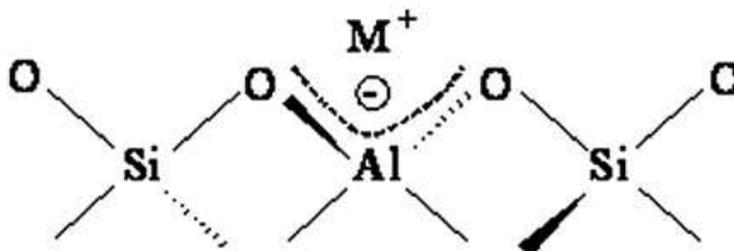


Figura 8: Compensación de carga en un tetraédro de zeolita.

Las zeolitas pueden ser modificadas estructuralmente con el fin de aumentar tanto su capacidad de adsorción como su actividad catalítica. Estos materiales son alterados estructuralmente por sustitución catiónica, o por una sustitución isomórfica de silicio y aluminio [38].

Martins y Cardoso [39] estudiaron como se modificaban las propiedades ácidas y básicas de los tamices moleculares al hacer el intercambio iónico con uno u otro metal. Observaron que en la estructura zeolítica hay dos tipos de sitios ácidos que están asociados al átomo de aluminio. También encontraron que se generan sitios básicos vinculados a los átomos de oxígeno de la red. Los autores concluyeron que la fuerza de estos sitios depende de factores extra red como son la acidez del catión y la carga del átomo del oxígeno.

Martins et al. [40] en un trabajo posterior realizó un estudio acerca de la influencia de algunos metales, tanto sobre la acidez como sobre la basicidad de las zeolitas. La acidez de los cationes disminuye a medida que aumenta el radio iónico de éstos, lo que incrementa la basicidad en los átomos de oxígeno. Por ende los metales alcalinos incrementan la basicidad del átomo de oxígeno en el siguiente orden $Li^+ < Na^+ < K^+ < Rb^+ < Cs^+$.

Otro de los factores analizados en el uso de zeolitas como materiales adsorbentes, es la relación silicio-aluminio, ya que de ésta relación estructural dependen otros factores como son: la acidez o basicidad de los sólidos, la cantidad de metales intercambiables, la distribución de los sitios, etc. Denayer y colaboradores [41] hicieron un estudio de la

influencia de la relación Si:Al sobre la capacidad de adsorción de hidrocarburos. Los autores usaron como zeolita modelo a la Faujasita, sintetizada con distintas relaciones Si:Al y encontraron que a menor relación Si:Al es mayor la cantidad de metales intercambiados en la matriz zeolítica, con lo cuál se incrementan los sitios de adsorción.

Otra consecuencia de la relación Si:Al, es la estudiada por Burke et al. [42], quienes encontraron que a medida que aumenta la cantidad de Si, las zeolitas se tornan más hidrofóbicas, con lo cuál se favorece la adsorción de hidrocarburos en corrientes con vapor de agua.

I.8. Termodinámica de la Adsorción

El diseño de los equipos de adsorción depende del conocimiento tanto de la cantidad de adsorbato que puede retener el sólido adsorbente como de la velocidad del proceso. La primera de estas exigencias se determina mediante el equilibrio que se establece entre el fluido y el adsorbente, de ahí la importancia que tiene el buen conocimiento de los fundamentos termodinámicos de la adsorción.

Las isotermas de adsorción de las especies puras dan información fundamental que permite determinar si los adsorbentes a ser utilizados son adecuados o no para la remoción de ciertos contaminantes.

En la bibliografía hay varios métodos que permiten determinar las propiedades termodinámicas, por ejemplo el calor de adsorción, las constantes de adsorción, etc. Uno de ellos es a partir de medidas de la capacidad de adsorción de los sólidos y otro es a partir de experiencias de desorción a temperatura programada del material adsorbido.

Parida [23] determinó las isotermas de adsorción de un compuesto en un sólido a partir de la medida de la cantidad adsorbida del adsorbato en el adsorbente a temperatura constante.

A su vez en la literatura podemos encontrar diferentes modelos que ajustan los datos experimentales, entre ellos uno de los más conocidos es el modelo de Langmuir.

Este modelo considera que la superficie del cuerpo sólido está compuesta por un conjunto de centros de adsorción. En el estado de equilibrio la velocidad con la que se depositan las moléculas en los centros libres desde la fase gaseosa (velocidad del proceso de adsorción) es igual a la velocidad de desprendimiento, (velocidad de desorción) de las moléculas de la superficie a la fase gaseosa. La velocidad de adsorción

es directamente proporcional a la presión P del gas y a la fracción θ de la superficie total vacante, es decir:

$$V_{ad} = k_{ad} (1 - \theta) P \quad (\text{ec. I.1})$$

y la velocidad de desorción depende de la fracción θ de superficie total cubierta:

$$V_{des} = k_{des} \theta \quad (\text{ec. I.2})$$

En el caso del equilibrio, $V_{ad}=V_{des}$, se tiene la siguiente expresión:

$$\theta = KP/(1 + KP) \quad (\text{ec. I.3})$$

donde: K es la constante de equilibrio del proceso total de adsorción:

$$K = k_{ad}/k_{des}$$

La ecuación I.3 es la representación matemática de la isoterma de adsorción de Langmuir, la cual supone que: a) se forma solo una monocapa en la superficie; b) las moléculas no pueden desplazarse libremente por la superficie (adsorción localizada) y c) todos los centros de adsorción son iguales energéticamente [43].

Aplicando relaciones termodinámicas se pueden calcular parámetros termodinámicos de adsorción, como son: el calor isostérico de adsorción (Q_{st}), la energía libre (ΔG), el cambio en la entropía (ΔS) y la entropía de la fase adsorbida (S_a).

Ban y colaboradores [44] determinaron el calor isostérico de adsorción, con diferentes grados de cobertura, a partir de los datos de la isoterma de adsorción, mediante la ecuación de Clausius-Clapeyron. El valor del calor isostérico Q_{st} es obtenido de la pendiente de la siguiente ecuación,

$$\ln(p) = A - Q_{st}/RT \quad (\text{ec. I.4})$$

donde R es la constante de los gases, p es la presión de equilibrio a una cobertura constante, T es la temperatura y A es una constante.

Los valores de energía libre, cambios en la entropía y la entropía de la fase adsorbida son calculadas con las siguientes expresiones,

$$\Delta G = RT \ln(p/P) \quad (\text{ec. I.5})$$

$$\Delta S = -(Q_{st} + \Delta G)/T \quad (\text{ec. I.6})$$

donde P es la presión estándar (1atm).

El segundo método usado para calcular parámetros de adsorción fue analizado por Smutek y colaboradores [45], quienes demuestran que la desorción de especies adsorbidas y su consecuente análisis puede ser determinado por diferentes técnicas, donde cada una de ellas presenta sus limitaciones. Las moléculas adsorbidas son activadas por una cantidad de energía térmica lo suficientemente grande como para poder separarse del adsorbente. De esta forma experimental se determina la cinética de los procesos a una cierta temperatura y a un cierto grado de cubrimiento de la superficie donde las moléculas están adsorbidas.

I.9. Influencia de los procesos difusivos

La difusión es un fenómeno de movimiento molecular estimulado por la energía térmica [46, 47]. De acuerdo al tipo de material por donde difunden las moléculas, el efecto difusivo posee mayor o menor grado de importancia.

El movimiento molecular a través de las zeolitas es influenciado por el tamaño de los canales, la ubicación espacial, la temperatura y la concentración [48]. En estos materiales suelen darse dos tipos de fenómenos difusivos, uno intrínseco, que es debido a movimientos propios en el interior de la estructura denominado “self- diffusion”; y el otro que esta relacionado con el transporte de moléculas dentro de las cavidades, este mecanismo de difusión puede ser descrito por la primera ley de Fick, la cuál hace referencia al flujo difusivo que atraviesa una superficie (J , en $\text{mol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$) y es directamente proporcional al gradiente de concentración ∇C .

El coeficiente de proporcionalidad se denomina coeficiente de difusión, D ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$) [46].

$$J = -D \nabla C \quad (\text{ec. I.8})$$

Czaplewski y colaboradores [17] estudiaron el movimiento difusivo de dos hidrocarburos distintos, propano y tolueno, en el interior de zeolitas con distinto tamaño de poros y distribución espacial. Los autores aseguran que hay otro tipo de fenómeno difusivo que se da en zeolitas unidimensionales, y es el debido al bloqueo de los canales provocado por un hidrocarburo de tamaño similar al diámetro de los poros. Este hidrocarburo impide el paso de moléculas más pequeñas, generando una disminución en el coeficiente de difusividad. Los autores definen este proceso difusivo como “single file diffusion”.

La difusión de moléculas por los canales de un material poroso se puede clasificar de acuerdo al tipo de régimen generado dentro de los poros. En poros mayores a $1\mu\text{m}$, macroporos, las colisiones entre moléculas prevalecen frente a las colisiones de moléculas contra la pared del material. Al disminuir el diámetro de poro empiezan a aumentar las colisiones contra la pared lo que genera una difusión tipo Knudsen. Con diámetros de poros del orden de los 20 \AA , pequeños comparado con el tamaño de las moléculas, se produce una interacción con la pared produciéndose la difusión configuracional.

Chourdary et al. [33] determinaron los parámetros difusivos de benceno en HZSM-5, haciendo referencia a que el coeficiente de difusión esta altamente influenciado por la temperatura y la concentración del benceno.

La influencia de las características del adsorbente en el coeficiente de difusión fue investigado por Vinh-Thang et al. [49]. Los autores comparan dos materiales zeolíticos, uno bajo la forma sódica y otro de forma protónica, observando que el coeficiente de difusión efectivo de un cierto compuesto aromático es mayor en zeolitas sódicas comparado con zeolitas protónicas.

I.10. Estudio teórico del proceso de adsorción

La química cuántica permite estudiar aspectos de la catálisis heterogénea que no se pueden abordar directamente con técnicas experimentales, como son: la geometría y las propiedades de los centros activos; la estructura y la naturaleza de los intermediarios y estados de transición de las reacciones catalizadas, como así también las energías puestas en juego en cada una de las etapas o pasos elementales que forman el mecanismo de una determinada reacción catalítica [50]. El principal problema que presenta la aplicación de la química cuántica al estudio de mecanismos de adsorción y/o reacción catalizadas por sólidos es la dimensión del material. Los costos computacionales imponen restricciones en los cálculos teóricos, y surge así la necesidad de considerar aproximaciones [51]. Lo más usual es estudiar el material o parte del mismo mediante un número limitado de átomos, haciéndole el mismo tratamiento aplicado a moléculas; esto es conocido en la bibliografía como modelo de “clusters” [52, 53].

Para realizar el análisis además se emplean distintos métodos como son: (I) Monte Carlo [54], (II) Hartree Fock, (III) DFT (Teoría del Funcional Densidad) [55], (IV) ab-initio[56].

El estudio de la reacción de una determinada molécula en fase gaseosa con un sólido, desde el punto de vista teórico, implica varias etapas que van desde el conocimiento de las estructuras de ambas especies antes de la interacción hasta determinar qué cambios ocurren en ellas como consecuencia del proceso que tiene lugar [57].

En un proceso de catálisis heterogénea, el catalizador es un sólido con superficies, bordes y esquinas expuestas a las moléculas que sufrirán el proceso catalítico [58].

El estudio computacional de un proceso de adsorción heterogéneo, comprende básicamente el estudio de la interacción de una o más moléculas, representativas del adsorbato en fase gaseosa, con un agregado de tamaño adecuado que simula el adsorbente. Este estudio debe permitir que las geometrías de los reactivos reflejen los cambios producidos por la interacción, esto es, formación de nuevos enlaces entre las moléculas y el agregado, debilitamiento y/o ruptura de enlaces en el adsorbato y reconstrucción en el adsorbente. Asimismo, debería proporcionar información comparable directamente con resultados experimentales como, por ejemplo, energías de adsorción, frecuencias vibracionales, susceptibilidades magnéticas o desorción a temperatura programada.

Soscún et al. [59] estudiaron la interacción de un hidrocarburo, liberado en los efluentes de los automóviles como es el etanotiol, y un cluster de zeolita, mas precisamente un cluster de ZSM-5. Estos autores hallaron las energías de interacción del hidrocarburo con la estructura zeolítica usando como modelo la Teoría del Densidad Funcional (DFT). Asimismo, lograron identificar las frecuencias vibracionales de este compuesto en el interior del cluster.

La simulación teórica de procesos químicos sobre materiales sólidos se plantea como una alternativa para obtener información que no es fácilmente accesible a través de técnicas experimentales. El gran incremento en la potencia computacional en los últimos años y el desarrollo de códigos teóricos eficaces, está haciendo que la química computacional sea un área de importancia en aumento en ciencia de superficies y en catálisis heterogénea.

I.11. Objetivos de la Tesis

El objetivo fundamental de esta tesis es realizar una contribución al desarrollo de materiales y procesos para el control de las emisiones de contaminantes gaseosos provenientes de procesos de combustión. A tal fin, se han planteado los siguientes objetivos específicos:

- Preparar y caracterizar sólidos zeolíticos capaces de adsorber las emisiones de hidrocarburos producidas por fuentes móviles a bajas temperaturas, tomando al tolueno y butano como compuestos modelo.
- Estudiar la influencia de modificaciones inducidas en las estructuras zeolíticas por el agregado de metales como Cs y Co sobre la actividad tanto para la adsorción, como así también, para la reducción catalítica selectiva de óxidos de nitrógeno.
- Estudiar el comportamiento de las isothermas de adsorción de las especies puras, que aportan información fundamental, para determinar si los adsorbentes a ser usados son adecuados o no para la remoción de los contaminantes.
- Desarrollar un modelo del sistema adsorbato-adsorbente, usando métodos teóricos con el fin de calcular parámetros característicos del sistema y la energía de interacción hidrocarburo-clusters y así, aplicarlos a sistemas reales.
- Estudiar la posibilidad de combinar los procesos de adsorción-desorción de hidrocarburos con la reducción catalítica selectiva de óxidos de nitrógeno.
- Realizar aportes básicos en la caracterización fisicoquímica del sistema en estudio.

El análisis de los efectos de las diferentes variables que intervienen en los fenómenos de adsorción y reacción catalítica permitirá obtener valiosa información práctica respecto de la aplicabilidad de estos catalizadores y procesos. Asimismo, y no menos valuable, será la información obtenida sobre aspectos básicos relativos a las propiedades fisicoquímicas de los sistemas en estudio.

I.12. Referencias

- [1] G. Kiely, Ingeniería Ambiental. Fundamentos, entornos, tecnologías y sistemas de gestión, Mc Graw-Hill (1999).
- [2] U.S. environmental Protection Agency (2005), <http://www.epa.gov>.
- [3] A.S.H. Prévot, J. Dommen, M. Bäumle, Atmospheric Environment 34 (2000) 4719.
- [4] Chang-Tang Chang, Kae-Long Lin, Resources, Conservation and Recycling 46 (2006) 321.
- [5] V. Pârvulescu, P. Grande, B. Delmon, Catalysis Today 46 (1998) 233.
- [6] R. Agrawal, Air Products and Chemical Inc, Hydrogen as an energy carrier-its Promises and Challenges (2004).
- [7] R.J. Farrauto, C.H. Bartholomew, Fundamentals of Industrial Catalytic Processes, Environmental Catalysis, Blackie Academic & Professional, Chapman & Hall, London (1997) 580.
- [8] J. Jirát, M. Kubíček, Milos Marek; Chemical Engineering Science 56 (2001) 1597.
- [9] R. Heck, R. Farrauto; Applied Catalysis A. 221 (2001) 443.
- [10] Y. Traa, B. Burger, J. Weitkamp; Microporous and Mesoporous Material 30 (1999) 3.
- [11] L. Gutierrez, Tesis Doctoral, Facultad de Ingeniería Química (UNL), Santa Fe, Argentina (2000).
- [12] J. Zamaro, Tesis Doctoral, Facultad de Ingeniería Química (UNL), Santa Fe, Argentina (2005).
- [13] A.V. Boix, J.M. Zamaro, E.A. Lombardo, E.E. Miró; Applied Catalysis B: Environmental 46 (2003) 121.
- [14] L.B. Gutierrez, E.E. Miró, M.A. Ulla; Applied Catalysis A: General 321 (2007) 7.
- [15] R. Serra, M.J. Vecchiatti, E. Miró, A. Boix; Catalysis Today 133–135 (2008) 480.
- [16] A.V. Boix, E.E. Miró, E.A. Lombardo, J.L.G. Fierro; Catalysis Today 133–135 (2008) 428.
- [17] K.F. Czaplewski, T.L. Reitz, Y.J. Kim, R.Q. Snurr, Microporous and Mesoporous Material 56 (2002) 55.
- [18] S.P. Elangovan, M. Ogura, Y. Zhang, N. Chino, T. Okubo, Applied Catalysis B 57, (2005) 31.
- [19] A. Shichi, A. Stsuma, T.Hattori, Catalysis Today 777 (2004) 93.

- [20] A. Iliyas, M.H. Zahedi-Niaki, M. Eic', S. Kaliaguine, *Microporous and Mesoporous Materials* 102 (2007) 171.
- [21] R. M. Serra, E. E. Miró, A. V. Boix, *Microporous and Mesoporous Materials* 127 (2010) 182.
- [22] R.J. Farrauto, R.M. Heck, *Catalysis Today* 51 (1999) 351.
- [23] S.K. Parida, *Advances in Colloid and Interface Science* 121 (2006) 77.
- [24] D.M. Ruthven "Principies of Adsorption and Adsorption Processes", John Wiley, New York (1984).
- [25] V.R. Choudhary, K. Mantri, *Microporous and Mesoporous Material* 40 (2000) 127.
- [26] V.R. Choudhary, K. Mantri, *Microporous and Mesoporous Material* 46 (2001) 47.
- [27] C.D. Nunes, J. Pires, A.P. Carvalho, M.J. Caldherda, P. Ferreira, *Microporous and Mesoporous Material* 111 (2007) 612.
- [28] O. Carmody, R. Frost, Y. Xi, S. Kokot, *J. of Colloid and Interface Science*, 305 (2007) 17.
- [29] W.H. Lee, J.S. Park, J.H. Sok, P.J. Reucroft, *A. Surface Science* 246, (2005) 77.
- [30] L.M. Cotoruelo, M.D. Marquéz, J.R. Mirasol, T. Cordero, *American Chemical Society*, (2007) 87.
- [31] D.W. Breck, *Zeolite Molecular Sieves*, John Wiley, New York, (1974).
- [32] Base de datos Zeolyst. <http://www.iza-structure.org/databases/>
- [33] V.R. Choudhary, K.R. Srinivasan, *Journal of Catalysis* 102 (1986) 289.
- [34] V.R. Choudhary, K.R. Srinivasan, *Journal of Catalysis* 102 (1986) 316.
- [35] V.R. Choudhary, K.R. Srinivasan, *Journal of Catalysis* 102 (1986) 328.
- [36] H. Ban, J. Gui, X. Zhang, M. Dai, L. Song, Z. Sun, L. Rees, *Termochimica Acta* 439 (2005) 121.
- [37] R.M. Barrer, *J. Society Chemistry Industry*, 64 (1945) 130.
- [38] M.M. Mohamed, S.M.A. Katib, *Microporous and Mesoporous Materials* 93 (2006) 71.
- [39] L. Martins, D. Cardoso, *Quim. Nova* 29 (2006) 358.
- [40] L. Martins, R.T. Boldo, D. Cardoso, *Microporous and Mesoporous Materials* 98 (2007) 166.
- [41] I. Daems, P. Leflaive, A. Méthivier, G.V. Baron, J.F.M. Denayer, *Microporous and Mesoporous Materials* 96 (2006) 149.
- [42] N.R. Burke, D.L. Trimm, R.F. Howe, *Applied Catalysis B* 46 (2003) 97.

- [43] A. Clark, "The Theory of Adsorption and Catalysis", Academic Press, Inc. London (1970).
- [44] H. Ban, J. Gui, L. Duan, X. Zhang, L. Song, Z. Sun, *Fluid Phase Equilibria* 232, (2005) 149.
- [45] M. Smutek, S. Cerny, F. Buzek, "Analysis of Thermal Desorption Data for Adsorption Studies", Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Rep. Checa.
- [46] J. Kärger, D.M. Ruthven, "Diffusion in zeolites and other Microporous solids", John Wiley & Sons INC, (1992).
- [47] K. Ulrich, D. Freude, P. Galvosas, C. Krause, J. Kärger, J. Caro, P. Poladli, H. Papp, *Microporous and Mesoporous Materials* 120 (2008) 98.
- [48] D. Schuring, "Diffusion in zeolites", Eindhoven University Technology, Holanda, (2002).
- [49] H. Vinh-Thang, Q. Huang, A. Ungureanu, M. Eic, D. Trong-On, S. Kaliaguine, *Microporous and Mesoporous Materials* 92 (2006) 117.
- [50] R.M. Lobayan, N.M. Peruchena, A. Jubert, Comisión Científica y Tecnológica U.N. del Noroeste, (2000).
- [51] M. Sanchez, R. Añez, A. Sierraalta, M.R. Brussin, H. Soscum, F. Ruette, *Ciencia* 13 (2005) 94.
- [52] F. Jousee, L. Leherte, D.P. Vercauteren, *J.of Molecular Catalysis A* 119 (1997) 165.
- [53] M.F. Zalazar, N.M. Peruchena, Comisión Científica y Tecnológica U.N. del Noroeste, (2005).
- [54] J.H. Park, S.J. Park, In-Sik Nam, G.K yeo, J.K. Kil, Y.K Youn, *Microporous and Mesoporous Materials* 101 (2007) 264.
- [55] P. Pietrzyk, F. Zasada, W. Piskorz, A. Kotarba, Z. Sojka, *Catalysis Today* 119 (2007) 219.
- [56] J. Wang, F. Gladden, M.C. Lin, *Surface Science* 600 (2006) 1113.
- [57] B.M.J. Herbert, C.J. Halsall, K.C. Jones, R.Kallenborn, *Atmospheric Environment* 40 (2006) 1385.
- [58] J. Szczygiel, B.Szyja, *J.of Molecular Graphics and Modelling* 25 (2006) 116.
- [59] H Soscún, O. Castellano, J. Hernández, f. Arrieta, Y. Bermúdez, F, Ruette, *J. of Molecular Catalysis A, Chemical* 278 (2007) 165.

CAPÍTULO II

Materiales y métodos

En este capítulo se describen los distintos equipos y procedimientos que han sido utilizados para el desarrollo de esta tesis. El orden en que se presentan las diferentes metodologías empleadas coincide con el orden en que luego aparecen en el desarrollo de la Tesis. En primer lugar se detallan los diferentes materiales y métodos utilizados para la preparación de sólidos adsorbentes empleados como trampa de hidrocarburos. También se muestran brevemente los fundamentos básicos de las técnicas de caracterización utilizadas, y se describen en forma detallada los equipos empleados para hacer los experimentos de adsorción de hidrocarburos, tanto en flujo como en forma estática.

II.1. Preparación de materiales adsorbentes

Existen diferentes materiales usados como adsorbentes de hidrocarburos, como es el caso de los sólidos microporosos, en esta tesis se emplearon zeolitas comerciales, las cuales fueron modificadas con el fin de mejorar las propiedades de adsorción.

II.1.1. Materiales

Una de las principales características de esta familia de materiales es que poseen alta superficie específica con un sistema de poros bien definidos. Existen estructuras con diferente relación Si/Al, con capacidad de intercambio catiónico, las cuales permiten un diseño más controlado del material adsorbente [1].

Las estructuras zeolíticas consisten en la combinación de tetraedros de Si^{4+} y Al^{3+} que originan una estructura tridimensional con carga negativa debido a la diferencia en el estado de oxidación de los iones Si y Al. Dichas cargas se localizan en los oxígenos próximos al Al y se compensan con un catión que en general es Na^+ ó H^+ , el cual está presente en la solución de síntesis. Asimismo, presentan sistemas de microcanales bien definidos de diámetros entre 2 y 12 Å. La distribución y tamaño de dichos microcanales depende del tipo de zeolita.

La fórmula química general de la celda unidad de las estructuras zeolíticas se puede escribir como: $\text{M}_{x/n}[(\text{AlO}_2)_x (\text{SiO}_2)_y] \cdot m\text{H}_2\text{O}$

donde M representa el catión de compensación de valencia n, m es el número de moléculas de agua y la suma de x más y indica el número de tetraedros.

Dentro de las propiedades de estos aluminosilicatos, cabe destacar la estabilidad térmica, que va desde 200 a 1000°C, su capacidad de intercambio iónico y la superficie interna (300– 1000 m².g⁻¹).

Las zeolitas utilizadas en el presente trabajo son mordenita (MOR) y ZSM5 y se describen a continuación:

Mordenita: La estructura consiste en cadenas de tetraedros formando anillos de cinco miembros interconectados en forma unidimensional. La alta estabilidad térmica de la mordenita es probablemente el resultado de la presencia de un gran número de anillos de 5 miembros que son energéticamente estables. La relación SiO₂/Al₂O₃ de las zeolitas utilizadas es 13 y 30 para NaMOR y NH₄MOR respectivamente. La apertura del canal principal es aproximadamente de 6 a 7Å.

En la Figura 1 se representan una vista del canal principal y corte de los planos [001] y [010] de la estructura de mordenita. La Tabla II.1 resume las principales características estructurales.

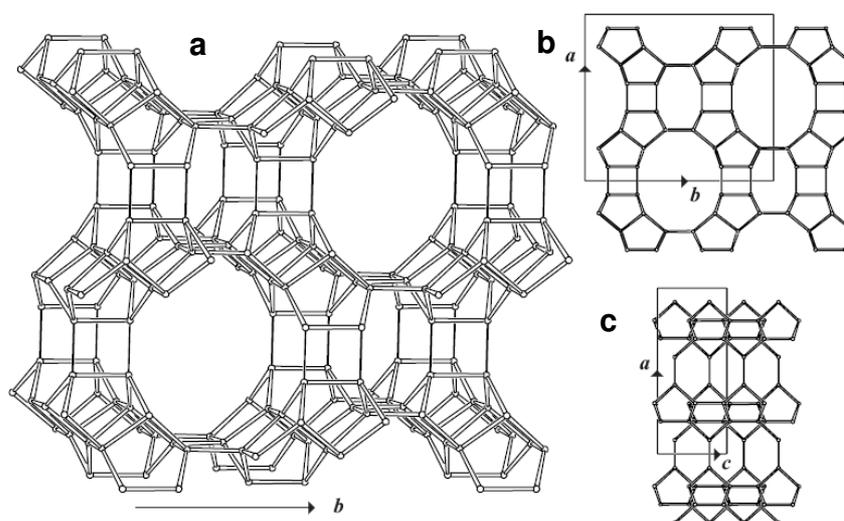


Figura 1: Estructura cristalina de mordenita: (a) vista del canal principal, (b) plano [001], (c) plano [010] (www.iza-structure.org [2])

Tabla II.1: Características cristalográficas de mordenita (www.iza-structure.org).

Grupo espacial	<i>Cmcm</i>
Parámetros de la celda unidad	$a = 18,1 \text{ \AA}$, $b = 20,5 \text{ \AA}$, $c = 7,5 \text{ \AA}$ $\alpha = 90,0$, $\beta = 90,0$, $\gamma = 90,0$
Densidad teórica	17,2 T/1000 \AA^3 (T: Al o Si)
Microcanales	[001] 12 (6,5 x 7,0) (Figura 2 A) [001] 8 (2,6 x 5,7) (Figura 2 B)

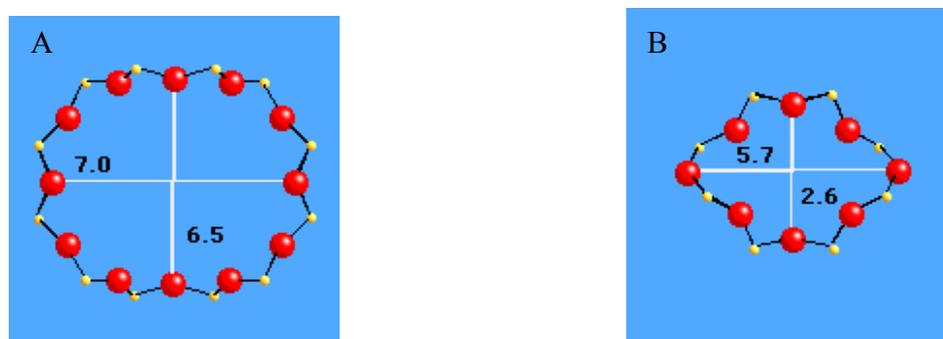


Figura 2: Abertura de los microcanales de mordenita (A) [001] 12 (6,5 x 7,0) y (B) [001] 8 (2,6 x 5,7) (www.iza-structure.org [2])

ZSM5: Las sigla ZSM-5 corresponde a “Zeolite Socony Mobil – five”. Su fórmula molecular es: $(\text{Na}^+ \text{ ó } \text{H}^+)_n [\text{Al}_n\text{Si}_{96-n}\text{O}_{192}] (\text{H}_2\text{O})_{16}$, con valores de $n < 27$.

Tiene una estructura principal compuesta por un sistema de canales con anillos de 10 tetraedros (apertura 5,7 Å), y una estructura secundaria formada por anillos de 5 o 6 miembros (5,6 Å), que contribuyen a la estructura tridimensional, con canales en zig-zag que se interceptan con la estructura principal.

En la Figura 3 se muestra la representación tridimensional de los canales interconectados de la zeolita en cuestión.

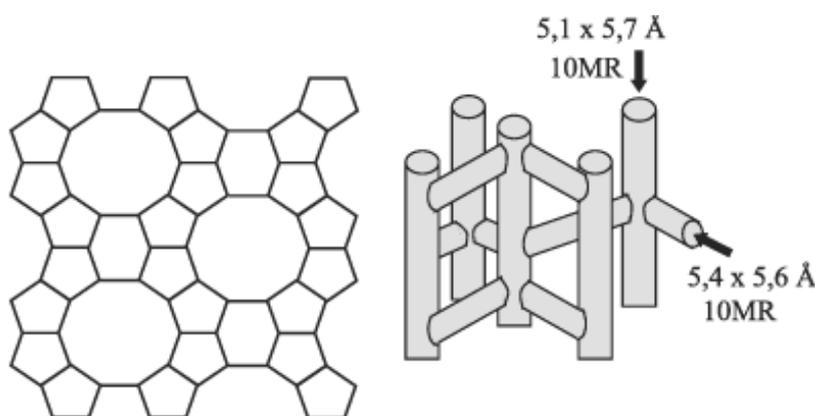


Figura 3: Estructura tridimensional de la zeolita ZSM5

En la Figura 4 se representan los planos [010] y [100] de esta zeolita y en la Tabla II.2 se resumen las principales características estructurales.

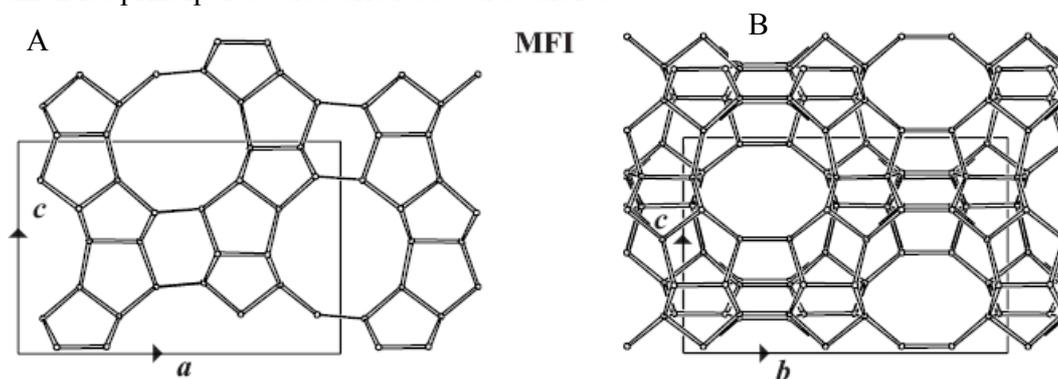


Figura 4: Estructura cristalina de MFI. Planos (A) [010] y (B) [100] (www.iza-structure.org [2]).

Tabla II.2: Características cristalográficas de ZSM-5 (www.iza-structure.org)

Grupo espacial	<i>Pnma</i>
Parámetros de la celda unidad	$a = 20,07 \text{ \AA}$, $b = 19,92 \text{ \AA}$, $c = 13,42 \text{ \AA}$, $\alpha = 90,0$, $\beta = 90,0$, $\gamma = 90,0$
Densidad teórica	$17,9 \text{ T}/1000\text{\AA}^3$ (T: Al o Si)
Microcanales	[100] 10 (5,3 x 5,6) (Figura 5 A) [010] 10 (5,1 x 5,5) (Figura 5 B)

La nomenclatura utilizada para describir los microcanales en la Tabla II.1 y II.2 corresponde a:

- i) $[hkl]$ al plano donde se encuentra el microcanal.
- ii) 10 ó 12 es el número de átomos de oxígeno que forman el anillo.
- iii) (5,1 x 5,5), representa las dimensiones de la abertura del microcanal en Å.

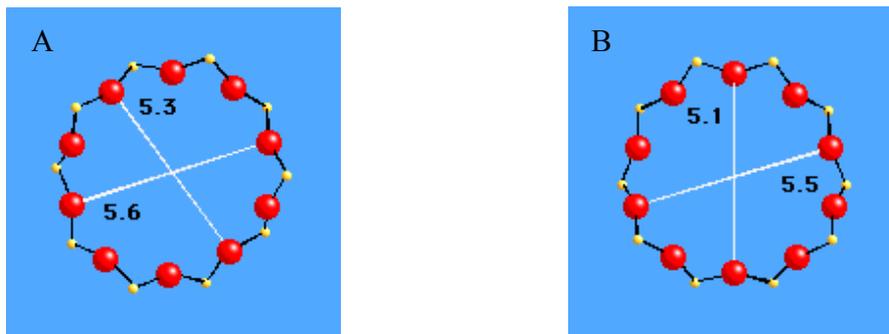


Figura 5: Abertura de los microcanales de ZSM-5. (A) ([010] 10 5.3 x 5.6) y (B) ([100] 10 5.1 x 5.5) (www.iza-structure.org [2])

II.1.2. Método de preparación: intercambio iónico

La incorporación de un segundo catión a las zeolitas comerciales se realizó empleando el método de intercambio iónico [3]. La capacidad de intercambio de cationes de las zeolitas proviene de la carga negativa que lleva asociada la unidad $[AlO_4]^-$. Cuando n átomos de Al^{3+} sustituyen a n átomos de Si^{4+} , es necesario un contracatión M^+ para neutralizar la carga negativa resultante. El contracatión M suele ser el ion Na^+ o H^+ (en este caso la zeolita constituye un sólido con carácter ácido) y tienen la particularidad de ser fácilmente reemplazables por otros cationes que puedan difundir a través de los canales de la estructura.

El comportamiento del intercambio iónico en las zeolitas depende de varios factores [4] como son:

- ♦ Naturaleza de las especies catiónicas: tamaño, carga iónica, forma, etc.
- ♦ Temperatura del intercambio.

- ♦ pH de la solución de intercambio.
- ♦ Concentración de las especies catiónicas en solución.
- ♦ Especies aniónicas asociadas al catión en solución.
- ♦ Características estructurales de la zeolita - topología de la red- densidad de carga de la red.

Los soportes zeolíticos que fueron empleados en la preparación de los materiales adsorbentes son:

- ♦ NH₄MOR (Zeolyst CBV-21A, Si/Al=10),
- ♦ NaMOR (Zeolyst CBV-10 A, Si/Al= 6,5),
- ♦ NH₄ZSM5 (Zeolyst CBV-3024E, Si/Al=15),
- ♦ NaZSM5 (Linde, Si/Al= 10).

Incorporación de cesio: Para incorporar Cs⁺ a las zeolitas se empleó acetato de cesio (99,5 % en peso, Sigma-Aldrich). El método por el cual se realizó el intercambio iónico de Cs fue similar al utilizado por Czaplewski et al. [5].

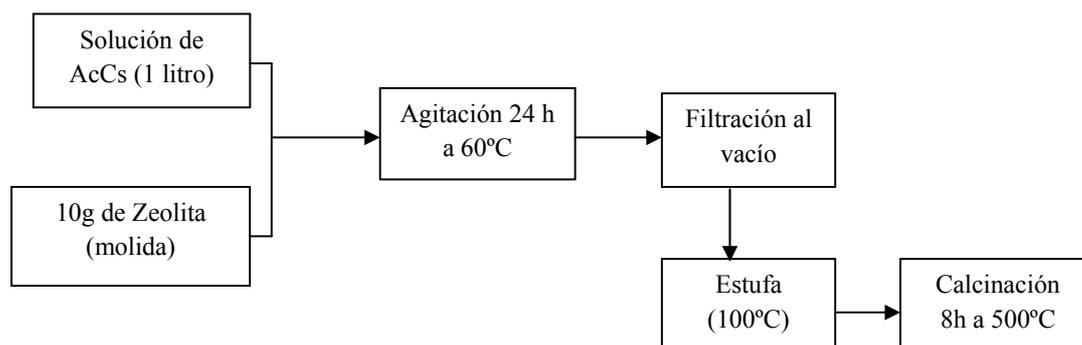
Previo al intercambio se molió adecuadamente la zeolita con un mortero; se pesó 10g y se colocó en un erlenmeyer de 2 litros. Luego se adicionó 1 litro de solución de CsAc usando agitación de modo de asegurar un contacto íntimo sólido-líquido, evitando así la aglomeración de partículas. La concentración de la solución se varió de acuerdo al porcentaje de Cs que se pretendía intercambiar en cada caso.

La mezcla se dejó durante 24 horas en agitación a una temperatura de 60°C. Pasado este tiempo, se realizó una filtración al vacío, con el fin de separar el sólido de la solución de intercambio. La fase sólida se llevó a estufa hasta sequedad, a una temperatura de 100°C.

Finalmente, los materiales preparados se calcinaron a 500°C durante 8 horas en un flujo de 25 cm³/min de aire. La calcinación se realizó con el objetivo de eliminar todo tipo de impurezas que pudieran haber quedado retenidas en los canales de la zeolita y además para estabilizar el catión incorporado recientemente a la estructura, en este caso el cesio.

La determinación de la cantidad de Cs soportado en el sólido se realizó por espectrometría de absorción atómica de llama (FAAS). Para ello, previamente se hizo una digestión del material con una mezcla de ácido perclórico (70-72%), ácido nítrico (65%) y ácido

fluorhídrico, esta digestión fue similar a la empleada por Bezverkhyy [6] y la misma es usada en el caso de tener tierras raras.



Esquema II.1: Preparación de los sólidos usando la técnica de intercambio iónico

Incorporación de cobalto: Para incorporar cobalto se empleó 1 L. de solución 0,05 M de nitrato de cobalto (99,5 % en peso Sigma-Aldrich) y el intercambio se realizó con las mismas condiciones y cantidades que la llevada a cabo con las muestras con cesio.

Los sólidos bi-metálicos CsCo-MOR se prepararon mediante una técnica de doble intercambio iónico, la misma consiste en dos intercambios iónicos consecutivos. Primero se agregó el cobalto, se siguieron todos los pasos hasta obtener el sólido seco y sobre este se realizó el segundo intercambio con la sal de cesio.

De esta manera se obtuvieron los materiales adsorbentes frescos y calcinados en flujo de aire, cuya nomenclatura y composición se detallan en la Tabla II.3.

Tabla II.3: Nomenclatura y composición de los metales intercambiados en las zeolitas

Adsorbente ^a	Relación Si/Al	Relación Cs/Al	Composición de la celda unitaria ^b
NaMOR	6,5	-	Na _{6,4} [Al _{6,4} Si _{41,6} O ₉₆](H ₂ O) ₂₄
Cs ₁₉ NaMOR	6,5	0,91	Cs _{5,86} Na _{0,54} [Al _{6,4} Si _{41,6} O ₉₆](H ₂ O) ₂₄
Cs ₇ NaMOR	6,5	0,30	Cs _{1,93} Na _{4,47} [Al _{6,4} Si _{41,6} O ₉₆](H ₂ O) ₂₄
Cs ₂ NaMOR	6,5	0,08	Cs _{0,53} Na _{5,87} [Al _{6,4} Si _{41,6} O ₉₆](H ₂ O) ₂₄
Co _{2,8} NaMOR	10	-	Co _{1,67} Na _{4,72} [Al _{6,4} Si _{41,6} O ₉₆](H ₂ O) ₂₄
HMOR	10	-	H _{4,36} [Al _{4,36} Si _{43,64} O ₉₆](H ₂ O) ₂₄
Cs ₂ HMOR	10	0,12	Cs _{0,51} H _{3,85} [Al _{4,36} Si _{43,64} O ₉₆](H ₂ O) ₂₄
Cs ₁₄ HMOR	10	0,93	Cs _{4,05} H _{0,31} [Al _{4,36} Si _{43,64} O ₉₆](H ₂ O) ₂₄
Co _{3,1} HMOR	10	-	Co _{1,74} H _{2,62} [Al _{4,36} Si _{43,64} O ₉₆](H ₂ O) ₂₄
NaZSM5	10	-	Na ₉ [Al ₉ Si ₈₇ O ₁₉₂](H ₂ O) ₁₆
Cs ₇ NaZSM5	10	0,39	Cs _{3,51} Na _{5,49} [Al ₉ Si ₈₇ O ₁₉₂](H ₂ O) ₁₆
HZSM5	15	-	H ₆ [Al ₆ Si ₉₀ O ₁₉₂](H ₂ O) ₁₆
Cs ₇ HZSM5	15	0,57	Cs _{3,42} H _{2,58} [Al ₆ Si ₉₀ O ₁₉₂](H ₂ O) ₁₆
HZSM5	140	-	H _{0,68} [Al _{0,68} Si _{95,32} O ₁₉₂](H ₂ O) ₁₆
Cs ₁₉ HZSM5	140	0,13	Cs _{0,68} [Al _{0,68} Si _{95,32} O ₁₉₂](H ₂ O) ₁₆

^a El subíndice de la nomenclatura indica el porcentaje en peso del metal.

^b El subíndice de la celda unitaria indica el número de átomos de cada elemento (asumiendo que todo el Cs fue a posiciones de intercambio).

II.2. Caracterización morfológica y estructural

Las muestras preparadas fueron caracterizadas mediante diferentes técnicas como son: espectroscopía de absorción atómica, adsorción de N₂ a -196°C, difracción de rayos x,

microscopía electrónica de barrido y análisis elemental por EPMA; las cuales se describen a continuación.

II.2.1. Análisis químico por espectrometría de absorción atómica

El equipo de absorción atómica está compuesto por: (i) una fuente de radiación; (ii) un atomizador o llama generada a partir de acetileno y aire en condiciones netamente oxidantes de modo que la muestra, succionada por un capilar, se reduce a su estado atómico, (iii) un monocromador (prisma y rendija) que separa las líneas de absorción de las demás líneas espectrales emitidas por la lámpara, (iv) un detector.

Para poder hacer el análisis por absorción atómica, las muestras fueron digeridas previamente con una mezcla de soluciones de ácidos (ver sección preparación de los materiales) bajo agitación y a temperatura moderada (60°C).

II.2.2. Área superficial y volumen de poro

El término de adsorción fue usado por primera vez por H. Kayser [7] para describir la condensación de gases sobre una superficie, distinguiéndola del fenómeno de la absorción donde el gas puede penetrar en la masa del sólido. Las interacciones involucradas en este fenómeno pueden ser de naturaleza química o física [8].

En el fenómeno de adsorción juegan un rol importante las características químicas de las superficies, las cuales determinan, las propiedades de los enlaces adsorbato-adsorbente involucrados y las características físicas, como son la superficie específica y la porosidad. Estas dos últimas están vinculadas al proceso de síntesis y se pueden determinar a través de las isothermas de adsorción.

Las zeolitas son de gran interés como materiales adsorbentes y/o catalizadores debido en gran parte, al tamaño simétrico y disposición ordenada de los poros en la estructura, como así también por poseer una elevada área superficial [9].

En la síntesis química de materiales, la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC, por sus siglas en inglés) reconoce tres categorías de poros; las mismas se presentan en la tabla siguiente.

Tabla II.4: Categoría de poros de materiales inorgánicos (IUPAC)

Categoría	Tamaño de poro	Ejemplo de materiales
Microporos	< 20 Å (2 nm)	Zeolitas
Mesoporos	20 a 500 Å	Materiales MCM
Macroporos	>500 Å	Sílica gel

La cantidad de gas adsorbido en un material sólido a una temperatura constante para distintas presiones relativas de gas se conoce como isoterma de adsorción. Esta técnica permitió clasificar las isotermas de las muestras analizadas dentro del tipo de material según la clasificación de la IUPAC.

La IUPAC denominó a las isotermas de seis formas, como tipo I hasta la tipo VI, (ver Figura 6), la tipo VI es muy rara, aunque en algunas ocasiones se presenta.

La isoterma tipo I se identifica por una abrupta pendiente inicial a presión relativa baja seguida por una curva con pendiente cero, que se extiende hasta presiones relativas elevadas. Durante muchos años esta isoterma se interpretó de acuerdo a la teoría de Langmuir de adsorción en la monocapa, pero actualmente se acepta que el proceso de adsorción es el llenado del volumen de los microporos más que el recubrimiento de la superficie de las paredes del poro.

La isoterma tipo II se obtiene con sólidos no porosos o macroporosos y representa la adsorción monocapa-multicapa no restringida del adsorbato sobre el adsorbente. La isoterma tipo III es característica de interacciones débiles gas sólido. La debilidad de las interacciones hace que la adsorción a bajas presiones relativas sea baja, sin embargo, una vez que una molécula se encuentre adsorbida las fuerzas adsorbato-adsorbato promoverán la interacción de otras moléculas.

Si los adsorbentes son mesoporosos, la isoterma presenta un bucle de histéresis. Así las isotermas tipo IV y V son características de adsorbentes mesoporosos, donde el bucle de histéresis está asociado con la condensación capilar que ocurre en los mesoporos.

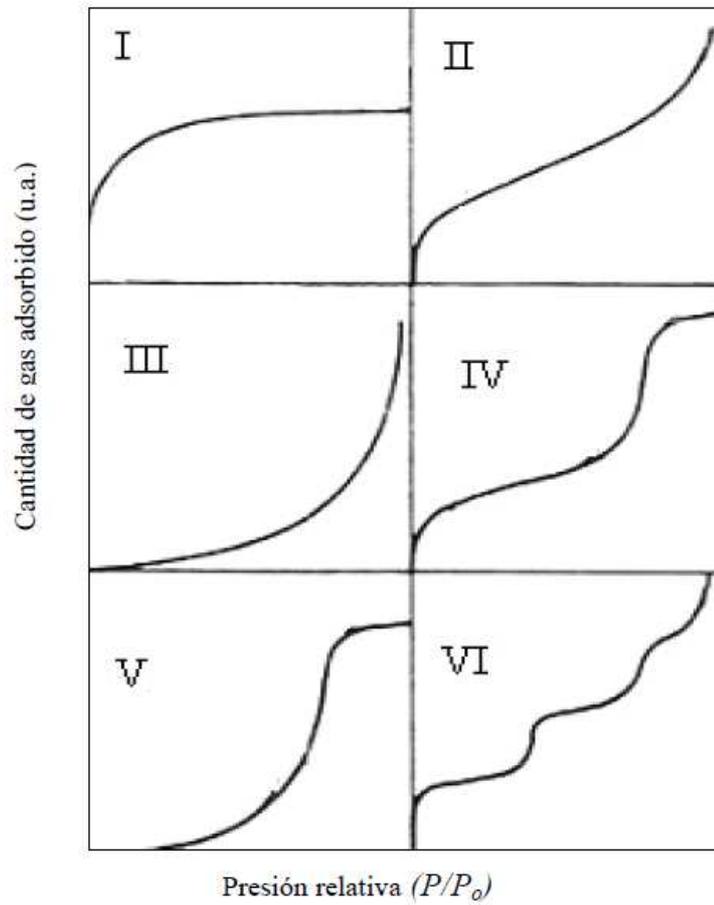


Figura 6: Isothermas de adsorción según la clasificación IUPAC.

El desfase entre la curva de adsorción y desorción del gas es lo que se conoce como histéresis, éstas se han clasificado en cuatro tipos los cuales se ilustran en la Figura 7.

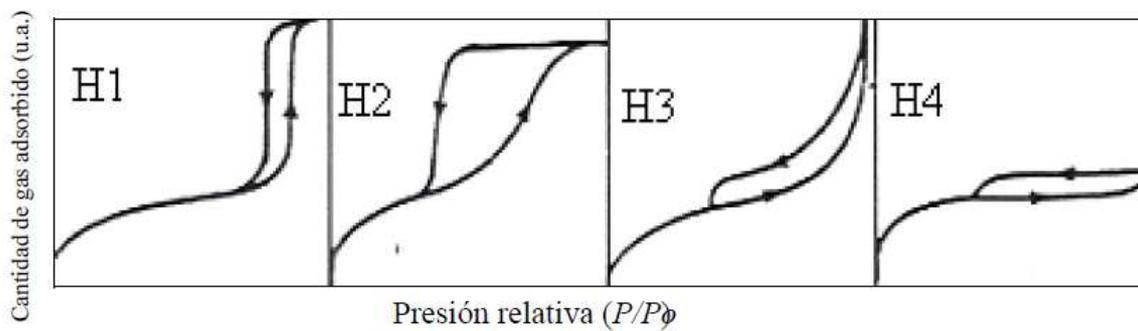


Figura 7: Clasificación del tipo de histéresis según la IUPAC.

Las medidas de adsorción de N₂ a -196°C dan información sobre el área (externa e interna) y la estructura porosa de los materiales en estudio. Se trata de una adsorción física, donde las moléculas de gas se unen a la superficie del sólido por medio de interacciones débiles (fuerzas de van der Waals) mediante un proceso exotérmico en el que el calor liberado, ΔH_{ads} (aprox. 20-40 KJ/mol) es semejante a las entalpía de condensación de la sustancia adsorbida.

El análisis de las muestras fue realizado en dos laboratorios diferentes, empleando el mismo equipamiento y condiciones de análisis; un lote de muestras fue medido en un laboratorio del INCAPE, y el otro en el laboratorio del Instituto de Física Aplicada, perteneciente al CONICET de la UNSL. El equipo empleado fue un Micromeritis ASAP 2020 que consta de dos zonas: una de desgasificación (2 puertos) y otra de análisis (1 puerto).

El análisis se realizó sobre una determinada cantidad de material, (nunca se superaron los 100 mg de muestra), la cual se colocó en un bulbo y se conectó al puerto de desgasificación. El proceso de desgasificación es necesario para eliminar cualquier impureza adsorbida y consistió en mantener la muestra a 350°C durante 2 h con una rampa de calentamiento de 10°C/min. Después se calculó el peso exacto de la muestra sin sacarla del bulbo y éste se colocó en el puerto de análisis. El análisis realizado permitió calcular el área de microporos y mesoporos (si es el caso) del material. Para ello se suministraron pequeñas cantidades de N₂ hasta alcanzar una presión relativa de P/P₀ igual a 0,01; donde P₀ es la presión de vapor del gas adsorbido a la temperatura de adsorción. El equipo luego fue introduciendo pequeñas cantidades de N₂ para alcanzar diferentes presiones relativas hasta llegar a la saturación de la muestra. Entre cada presión relativa el equipo esperó a alcanzar el equilibrio durante un determinado tiempo.

A partir de la isoterma de adsorción, se obtiene la capacidad de la monocapa (V_m), que corresponde al volumen que ocupa una capa del adsorbato sobre la superficie del adsorbente, expresada como un volumen de gas en condiciones estándar. Con esta información se calcula la superficie específica (A) del sólido según ecuación II.1.

$$A(\text{m}^2\text{g}^{-1}) = \frac{V_m \times \sigma \times N \times 10^{-18}}{22414} \quad (\text{ec. II.1})$$

Donde,

22400: volumen ocupado por un mol a 0°C y 1 atm.

N: Número de Avogadro

σ : área transversal del adsorbato (0,162 nm² en el caso de la molécula de N₂ [10].

La forma más habitual de calcular la superficie específica de un sólido a partir de la isoterma de adsorción de gases, es hallar el valor de la monocapa teniendo en cuenta la ecuación de Brunauer, Emmett y Teller (BET) [11] que correlaciona varios tipos de isotermas. El modelo desarrollado por estos tres autores se basa en el trabajo de Langmuir, pero contemplando a su vez, una extensión de esta teoría a un proceso de adsorción en multicapa [12]. La superficie del sólido se considera como una distribución de sitios de adsorción en equilibrio dinámico con el adsorbato, donde la velocidad de adsorción de las moléculas sobre sitios vacíos iguala la velocidad de desorción. La ecuación final obtenida por Brunauer, Emmett y Teller, más conocida como la ecuación BET es la siguiente:

$$\frac{p}{V(p^\circ - p)} = \frac{1}{V_m c} + \frac{(c - 1)}{V_m c} \times \frac{p}{p^\circ} \quad (\text{ec. II.2})$$

Donde,

- V_m : Capacidad de la monocapa.
- c : Constante.
- p : Presión de equilibrio.
- p° : Presión de saturación del vapor.

Lippens y de Boer [13] demostraron que para una amplia variedad de sólidos macroporosos, existe una relación lineal entre el volumen adsorbido de N₂ a -196°C (V_{ads}) por unidad de masa y el espesor estadístico de la capa absorbida (t). La pendiente de dicha recta es directamente proporcional a la superficie específica. Para sólidos que contengan microporos, al inicio la adsorción de las moléculas de nitrógeno procede en la superficie del sólido, incluyendo microporos, mesoporos y la superficie externa de los cristales. Los

microporos estarán completamente llenos del adsorbato cuando el espesor “ t ” coincide con el radio de los mismos, a partir de este valor, la superficie de adsorción será la de los mesoporos (si los hubiera) más la superficie externa, por esto se observa una inflexión en la curva “ t plot”.

La pendiente de la recta que sigue a esta inflexión está asociada a la superficie total menos la correspondiente a los microporos, es decir superficie externa y superficie de mesoporos. Mientras que la extrapolación de dicha recta al origen proporciona el volumen total de los microporos, a partir del cual se obtiene la superficie correspondiente a los mismos. Leofanti et al. [14] mencionan que uno de los mejores métodos para determinar el volumen de microporos es el “ t ”, asimismo en este trabajo se describen las tres formulaciones matemáticas más usadas para determinar el valor estadístico del espesor t :

$$t = 3,54(5 / \ln(P / P_s))^{1/3} \quad (\text{Halsey})$$

$$t = 3,7(5 / \ln(P / P_s))^{1/3} + P / P_s^{1/2} - 0,8 \quad (\text{Cranston-Inkley})$$

$$t = (13,99 / (0,034 - \log p / p_s))^{1/2} \quad (\text{Harkins-Jura}) \quad (\text{ec. II.3})$$

En esta tesis fue usado el modelo matemático propuesto por Harkins y Jura [15] descrito en la ecuación II.3 debido a que en el grupo de trabajo se comprobó que es el modelo matemático que mejor ajustaba los valores experimentales.

El volumen de microporos se calculó considerando que la densidad del adsorbato es cercana a la densidad del líquido a la temperatura de la medida; entonces el volumen de poros está dado por la ecuación II.4.

$$V_p = (V_f / 22414)M / \delta \quad (\text{ec. II.4})$$

Donde; V_p : volumen de poros, V_f : ordenada al origen del “ t -plot”, M : peso molecular del N_2 y δ : densidad del N_2 líquido a (-196°C).

II.2.3. Difracción de rayos x (DRX)

Esta técnica permite obtener información sobre las propiedades estructurales, la orientación y el tamaño de los cristales. Consiste en incidir sobre una muestra un haz de rayos x

colimado, el cual es difractado en el espectro por las fases cristalinas en función de la distancia entre planos atómicos de la fase y el ángulo de difracción 2θ . En el caso más general, los sólidos están constituidos por una fracción de material amorfa y otra parte ordenada en forma de cristales. Cuando los rayos x inciden sobre el sólido, la parte amorfa dispersa los rayos en forma incoherente, conduciendo a la aparición de un halo en el difractograma. Al atravesar la parte cristalina, los rayos x son difractados coherentemente de acuerdo a la ley de Bragg:

$$2d \sin \theta = N\lambda \quad (\text{ec. II.5})$$

Donde d es la distancia interplanar, λ la longitud de onda de la radiación monocromática utilizada, N el orden de difracción, θ el ángulo de difracción. La intensidad del haz difractado en función del ángulo de incidencia conduce a un patrón de difracción característico de la estructura cristalográfica de la muestra irradiada.

Esta técnica es utilizada para determinar el grado de cristalinidad e identificación de especies presentes en los materiales adsorbentes, calcinados y después de usados en los procesos de adsorción de tolueno. Los difractogramas fueron obtenidos con un instrumento Shimadzu modelo XD-D1 equipado con un tubo de rayos x con radiación monocromática $\text{CuK}\alpha$ y filtro de Ni. Los difractogramas se obtuvieron con una velocidad de barrido de $1^\circ/\text{min}$ de manera continua en intervalos cortos de 2θ . Cada uno de los difractogramas fue comparado con el difractograma patrón de las zeolitas correspondientes.

Preparación de las muestras: Los sólidos fueron molidos en un mortero de ágata para homogeneizar el tamaño de partícula y luego una fina capa de material fue colocada en el portamuestras del equipo verticalmente de manera que el haz de rayos incidiera sobre la muestra.

II.2.4. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La microscopía electrónica de barrido se basa en la imagen producida debido al bombardeo mediante un haz de electrones sobre la superficie de la muestra a analizar. Permite examinar la estructura tridimensional y la textura de las superficies porosas. En un microscopio de barrido, el haz pasa a través de las lentes condensadoras y del objetivo, y es barrido a lo largo de la muestra por las bobinas, mientras que un detector cuenta el número

de electrones secundarios de baja energía emitidos por cada punto de la superficie de la muestra. Las lentes de SEM no son parte del sistema de formación de imagen, sino que se usan para ampliar y enfocar el haz de electrones sobre la superficie de la muestra. Estas son, precisamente las dos grandes ventajas del microscopio de barrido; el rango de ampliación y la profundidad del campo de la imagen. La profundidad del campo es lo que permite que las imágenes de SEM puedan enfocar a la vez superficies que se encuentran a diferentes alturas. La profundidad del campo depende de la convergencia del haz de electrones, el cual viene definido por el diámetro de la apertura de la lente objetivo y la distancia entre la muestra y dicha apertura. La señal procedente del detector de electrones secundarios, se usa para modular la intensidad de haz de electrones del monitor, el cual a su vez es barrido sobre la pantalla del monitor de manera sincronizada con el barrido del haz sobre la muestra, formándose así la imagen.

Fundamentalmente, un microscopio electrónico difiere de uno óptico en que el bombardeo de electrones reemplaza a los rayos de luz y las lentes electromagnéticas reemplazan a las ópticas, lo cual mejora mucho la resolución, ya que es proporcional a la longitud de onda λ de la radiación incidente:

$$X = 0,6 C_s^{0,25} \lambda^{0,75}$$

Donde x es la resolución (el mínimo tamaño que podemos distinguir en el microscopio) y C_s la aberración esférica del rayo incidente. La relación ilustra la ventaja de utilizar el bombardeo electrónico ($\lambda = 0,5$ a 10 \AA) en lugar de la luz ($\lambda = 4000$ a 7000 \AA).

La magnificación de un SEM puede ser de 500000 aumentos (con una resolución de nm), aunque en la práctica solo alcanza a 100000 aumentos, y los aparatos menos sofisticados no superan los 30000 aumentos. La resolución final es de alrededor de 5 nm lo cual es suficiente para realizar un análisis cualitativo de la estructura y como la profundidad del campo es alta ($\approx 150 \mu\text{m}$), se pueden obtener imágenes nítidas de superficies rugosas.

Esta técnica fue utilizada para examinar la morfología de los materiales adsorbentes, previo y post-intercambio con las sales de cesio. El instrumento usado para tomar las imágenes fue un microscopio JEOL JSM-35C.

Preparación de las muestras: Las imágenes de SEM fueron obtenidas de los sólidos en polvo luego del tratamiento de calcinación en aire durante 8 h. Las muestras fueron recubiertas con oro por sputtering, ya que las mismas no son conductoras.

II.2.5. Microanálisis elemental de rayos X por sonda de electrones (EPMA)

Esta técnica fue utilizada para determinar en forma semicuantitativa el grado de intercambio de cesio en los materiales adsorbentes, así como también la distribución de las especies químicas presentes. Las medidas de microanálisis de rayos X con sonda de electrones (EPMA) fueron realizadas con el mismo equipo para obtener las micrografías, el cual está equipado con un sistema disperso en energía, marca EDAX, que permite realizar análisis químico elemental por rayos X. Esta técnica permite detectar solo aquellos elementos cuyo número atómico este comprendido entre 11 (sodio) y 92 (uranio) inclusive. El software del sistema EDAX, permitió el cálculo semicuantitativo de la composición elemental. La metodología analítica consideró como cien por ciento al total de los elementos detectados.

Preparación de las muestras: A los efectos de ser analizada por esta técnica las muestras fueron cubiertas previamente por grafito por sputtering, lo cual evita posibles interferencias en las señales, logrando también una mayor sensibilidad de la técnica.

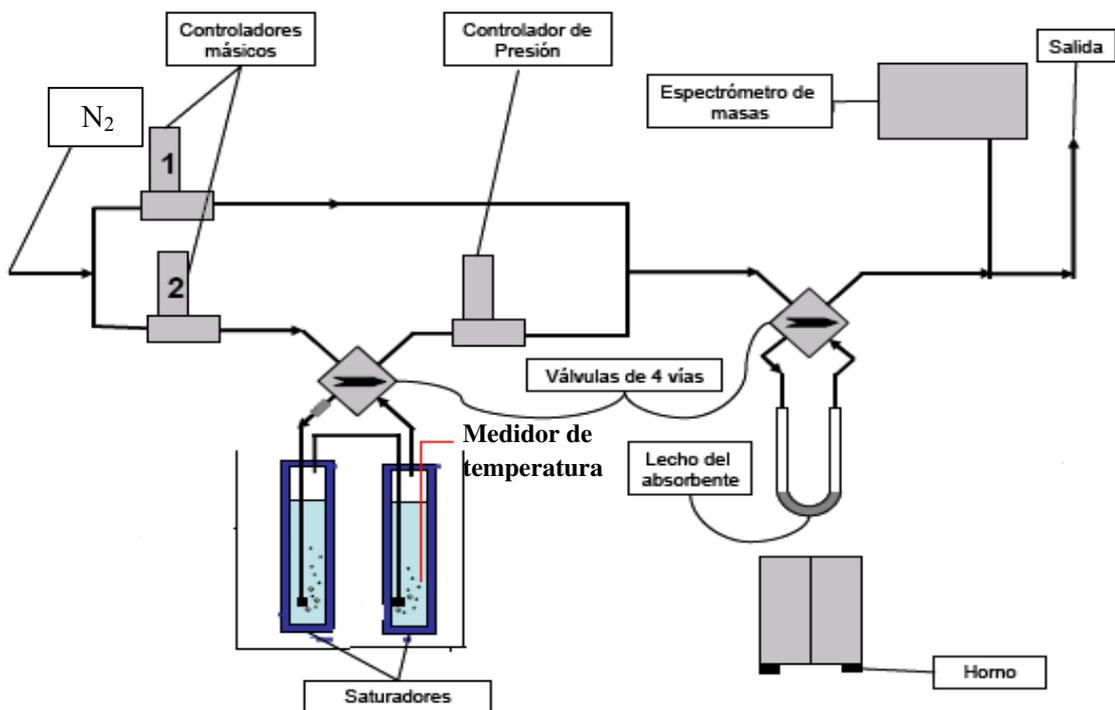
II.3. Estudios de adsorción de tolueno

La adsorción es un fenómeno dinámico, de forma que las moléculas de adsorbato están continuamente chocando con la superficie del sólido, adsorbiéndose parte de ellas. A su vez, se están desorbiendo las moléculas adsorbidas, por lo que, llega un momento, donde cuantitativamente el número de moléculas que se adsorben por unidad de tiempo es igual al de las que se desorben, llegando a un estado de equilibrio dinámico. Por tal razón en esta tesis se plantea el estudio de la adsorción, desorción y del estado de equilibrio del tolueno, usado como molécula prueba, sobre diferentes materiales tipo zeolitas.

II.3.1. Método dinámico de adsorción y desorción

Las medidas de adsorción y desorción de tolueno, se llevaron a cabo en un sistema de flujo dinámico experimental mostrado en el esquema II.2.

La entrada del sistema está conectada a un tubo de N₂ de pureza 5.0, el mismo asegura una corriente de N₂ con una concentración de CO₂ < 1 ppm, de agua < 3 ppm y de hidrocarburos < 0,003 ppm. Esta entrada de N₂ se divide en dos líneas (1 y 2) cuyos caudales son controlados por controladores máxicos (marca Aalborg). La línea 2 de nitrógeno o línea de bajo caudal (caudal máximo: 20 cm³/min) está conectada a dos saturadores que contienen tolueno sumergidos en un baño de temperatura controlado. El nitrógeno de esta línea se satura de tolueno y se mezcla a la salida con la corriente de N₂ puro que circula por la línea 1 o línea de alto caudal (caudal máximo: 100 cm³/min) que la diluye hasta la concentración deseada. La corriente de N₂ con tolueno resultante se hace pasar por un reactor en cuarzo de 7 mm de diámetro donde se emplaza un lecho fijo de material adsorbente. Las válvulas de 4 vías en el sistema permiten el pasaje de sistemas gaseosos por la muestra según convenga en el momento de la experiencia.



Esquema II.2: Representación del sistema de flujo para la medición de la capacidad de adsorción.

El material adsorbente (aproximadamente 100 mg.) se encuentra emplazado en el centro de un reactor de cuarzo que es calefaccionado por un horno eléctrico que posee un control de temperatura digital PID, marca Omega y una termocupla K que se encuentra en el centro del reactor.

Los gases de salida están conectados a un sistema de detección formado por un espectrómetro de masas. La espectrometría de masas es una técnica que permite seguir en continuo las señales de la relación (masa/carga) correspondiente a las masas características de diferentes compuestos. En este trabajo se determinó en forma cuantitativa la señal principal del tolueno con m/c de 91. El espectrómetro de masas usado corresponde a la marca Thermostar de la casa Balzers.

II.3.1.1. Determinación de las curvas de ruptura.

Las curvas de ruptura (también llamadas curvas de quiebre) fueron obtenidas usando el sistema de flujo continuo descrito anteriormente (esquema II.2). En todos los experimentos se trabajó con una concentración de tolueno de 8000 ppm.

La adsorción del tolueno sobre los diferentes materiales se estudió en forma isotérmica a diferentes temperaturas del lecho (100, 150 y 200°C). Luego de llegar al equilibrio entre la fase gas del hidrocarburo y la superficie del sólido, se realizó una purga con N₂ durante 15 minutos para eliminar el excedente de tolueno no quimisorbido.

Las curvas de ruptura se construyeron graficando la concentración relativa (C/C_0) de tolueno a la salida del reactor en función del tiempo. Mediante este experimento se calculó la capacidad de adsorción de tolueno del material ensayado a una dada temperatura de adsorción y concentración del adsorbato.

II.3.1.2. Desorción a Temperatura Programada (TPD).

La desorción a temperatura programada está basada en el estudio de la liberación de un gas quimisorbido en un sólido, mediante el aumento progresivo de la temperatura. En la superficie de los sólidos generalmente los centros sobre los que tiene lugar la quimisorción no son todos iguales, de forma que cada uno de ellos interacciona con el adsorbato con diferente fuerza. Por tanto la desorción desde los diferentes centros podría producirse a diferentes temperaturas.

La quimisorción tiene lugar entre la primera capa de la molécula de adsorbato y la superficie del sustrato. Las otras capas están fisisorbidas y por tanto están débilmente enlazadas. Esto implica que antes de hacer un experimento se deben eliminar todas las capas fisisorbidas, para lo cual se purga con una corriente de gas inerte.

La desorción a Temperatura Programada de tolueno adsorbido (TPD-Tolueno) se llevó a cabo en el mismo sistema de flujo usado para medir las curvas de ruptura (Esquema II. 2). Los experimentos se realizaron luego de barrer con $50 \text{ cm}^3/\text{min}$ de gas inerte (N_2) durante 10 minutos a la temperatura que se realizó la adsorción. La desorción se condujo con una rampa de calentamiento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. El análisis de las especies desorbidas a diferentes temperaturas se siguió por espectrometría de masas. El área bajo el perfil de desorción permite calcular los moles de tolueno retenidos, a una temperatura mayor a la que fue adsorbido.

Con los valores de la capacidad de adsorción (obtenidos a partir de las curvas de quiebre) y con los valores de la capacidad de retención (determinado de los experimentos de TPD) se define en la ecuación II.6 un coeficiente Φ , que representa al porcentaje de moles de tolueno retenidos a una temperatura mayor a la de adsorción.

$$\Phi = [(\text{moles de tolueno adsorbidos})/(\text{moles de tolueno desorbidos})] * 100 \quad (\text{ec. II.6})$$

II.3.1.3. Determinación de las isotermas de adsorción.

Las isotermas de adsorción de tolueno, a una dada temperatura de adsorción, se construyeron graficando la cantidad adsorbida a diferentes presiones parciales de tolueno.

Para obtener la cantidad adsorbida se diseñó un experimento similar al usado para las curvas de ruptura; se hizo pasar una corriente de N_2 , gas usado como carrier por dos saturadores conectados en serie conteniendo tolueno a una temperatura controlada por el baño termostatzado. El caudal de N_2 que atraviesa los saturadores fue de $16 \text{ cm}^3/\text{min}$, el cuál fue mantenido constante en todos los experimentos. La concentración de tolueno en la fase gas, se varió cambiando la temperatura del baño termostatzado entre -9°C y 50°C .

La presión de vapor del tolueno a distintas temperaturas, fue calculada con la ecuación de Antoine (ecuación II.7) donde A, B y C son constantes válidas para el intervalo de temperaturas, entre -10 y 60°C [16].

$$\ln(P) = A - [(B)/(C + T)] \quad (\text{ec. II.7})$$

Donde, $A = 6,9546$, $B = 1344,88$ y $C = 219,482$. P en (mmHg) y T en ($^{\circ}\text{C}$).

II.3.1.4. Tratamiento de los datos y determinación de la constante de adsorción.

En esta tesis se utiliza el modelo de adsorción propuesto por Langmuir, a partir del cual se determina la constante de adsorción a una dada temperatura y luego con el valor de la constante de adsorción y diferentes valores de presión de tolueno se modela la isoterma de adsorción.

El modelo de Langmuir es uno de los más utilizados en los procesos de adsorción [17-19] para determinar la constante de adsorción usando la siguiente ecuación:

$$Q = Q_s KP / (1 + KP) \quad (\text{ec. II.8})$$

Q = cantidad adsorbida del adsorbato en el adsorbente (mmol/g)

Q_s = cantidad máxima adsorbida del adsorbato en el adsorbente (mmol/g)

K = constante de adsorción a la temperatura de adsorción (KPa^{-1})

P = presión parcial (KPa)

La constante de adsorción fue determinada a partir de la linealización de los datos de las isotermas de adsorción a diferentes temperaturas.

$$\frac{1}{Q} = \frac{1}{Q_s KP} + \frac{1}{Q_s} \quad (\text{ec. II.9})$$

II.3.1.5. Cálculo del calor de adsorción

El proceso de adsorción es un proceso espontáneo durante el cual pasan moléculas del estado gaseoso desordenado a un estado adsorbido más ordenado, impuesto por la superficie del material adsorbente. Bajo estas condiciones la entropía del sistema gas-sólido disminuye ($\Delta S < 0$), así como la energía libre de Gibbs ($\Delta G < 0$). De lo anteriormente expuesto se desprende que la variación de la entalpía (ΔH) del proceso de adsorción es exotérmico ($\Delta H < 0$) y por lo tanto favorecido por la disminución de la temperatura.

El calor de adsorción, fue evaluado a partir de los datos de la constante de adsorción obtenidos mediante la ecuación de Van't Hoff (ec. II.10) para el equilibrio de adsorción [20-22].

$$\left[\frac{d \ln K}{d(1/T)} \right] = \frac{-\Delta H}{R} \quad (\text{ec. II.10})$$

Donde K y T son la constante de adsorción y la temperatura respectivamente, R es la constante universal de los gases.

II. 3.2. Método cromatográfico o de pulso.

Para poder entender las propiedades de adsorción y desorción de una molécula del seno de sólido es necesario incluir en el estudio un factor relacionado con la movilidad del adsorbato en el adsorbente. Afortunadamente existe una innumerable cantidad de técnicas para medir la difusividad efectiva en un sólido poroso [23, 24]. Una de las técnicas de mayor aplicación es el método cromatográfico, por ser confiable, sencillo y económico [25]. Las medidas de la difusividad por el método de pulso o respuesta, fueron introducidas por Yasuda [26].

En este método el sistema es perturbado por la inyección de un pulso de un componente. Cuando el pulso ingresa en la columna cromatográfica, el equilibrio termodinámico y térmico es perturbado, produciendo una evolución de la concentración a la salida [27]. Este fenómeno es medido y tratado como un modelo transiente. Este método de respuesta del pulso es un método rápido y con gran reproducibilidad de los resultados, pudiéndose aplicar para determinar la difusividad intrapartícula y también es útil para realizar medidas dinámicas de adsorción y desorción de moléculas en zeolitas [28, 29].

El experimento cromatográfico usual consiste en pasar un gas inerte (He) a través de una columna rellena con el material adsorbente en estudio. A un cierto tiempo (tiempo cero), un pulso de adsorbato (1 μL. de tolueno puro) es inyectado en la entrada de la columna y la concentración del efluente es monitoreada continuamente.

Para analizar e interpretar los datos obtenidos en un experimento de pulso, es necesario aplicar un modelo matemático [30]. La ecuación de continuidad básica (ec. II.11), deriva de un balance de masas en un elemento de la columna.

$$-D_L \frac{\partial^2 C}{\partial Z^2} + \frac{\partial}{\partial Z}(VC) + \frac{\partial C}{\partial t} + \left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon}\right) \frac{\partial \bar{q}}{\partial t} = 0 \quad (\text{ec. II.11})$$

Cuando el sistema es isotérmico y la concentración de las especies adsorbibles es pequeña, la velocidad puede ser considerada constante a lo largo de la columna, con lo cual la ecuación II.11 se simplifica a:

$$-D_L \frac{\partial^2 C}{\partial Z^2} + V \frac{\partial C}{\partial Z} + \frac{\partial C}{\partial t} + \left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon}\right) \frac{\partial \bar{q}}{\partial t} = 0 \quad (\text{ec. II.12})$$

La ecuación II.12 es considerada la forma generalmente usada cuando se aplica el método de respuesta cromatográfica.

A continuación se detallan cada uno de los parámetros involucrados en las ecuaciones empleadas para determinar el primer y segundo momento del pulso.

σ^2 : Segundo momento

μ : Primer momento

C: Concentración del adsorbato

\bar{q} : Cantidad media adsorbida

D_L : Difusividad axial

v: Velocidad del flujo a través de la columna

L: Longitud de la columna cromatográfica

ε : Porosidad del lecho

R_p : Radio del macroporos

k_f : Coeficiente de transferencia del film externo

D_p : Difusividad en el macroporo

D_c : Difusividad cristalina

r_c : Radio del cristal

K: Constante de adsorción

Para obtener una solución a la ecuación diferencial se aplica la Transformada de Laplace.

La expresión de los momentos de la respuesta cromatográfica en término de los parámetros del modelo, puede dar directamente una solución de la ecuación (II.12) transformada por

Laplace. Los momentos de la respuesta cromatográfica pueden ser calculados directamente por integración de la siguiente forma [25, 30-32]:

$$1^{\circ} \text{ momento: } \mu = \bar{t} = \frac{\int_0^{\infty} ctdt}{\int_0^{\infty} cdt} = -\lim_{s \rightarrow 0} \frac{\partial \bar{c}}{\partial s} \frac{1}{C_0} \quad (\text{ec. II.13})$$

$$2^{\circ} \text{ momento: } \sigma^2 = \frac{\int_0^{\infty} c(t-u)^2 dt}{\int_0^{\infty} cdt} = \lim_{s \rightarrow 0} \frac{\partial^2 \bar{c}}{\partial s^2} \frac{1}{C_0} - \mu^2 \quad (\text{ec. II.14})$$

Las expresiones para el primer y el segundo momento de la respuesta del pulso, para un modelo general de una columna cromatográfica incluye el efecto de la resistencia a la transferencia de masas debido al film externo, las resistencias difusionales debido a los microporos y a los macroporos, y a la velocidad de adsorción de la superficie, donde cada una de estas contribuciones son independientes entre sí.

$$\frac{\sigma^2}{2\mu^2} = \frac{D_L}{vL} + \frac{\varepsilon V}{L(1-\varepsilon)} \left[\frac{R_p}{3k_f} + \frac{R_p^2}{15\varepsilon_p D_p} + \frac{r_c^2}{15KD_c} \right] \quad (\text{ec. II.15})$$

En la ecuación II.15 están consideradas cada una de las contribuciones a las resistencias a la transferencia de masa, como así también algunas propiedades del material y del sistema.

Para poder calcular la difusividad de un hidrocarburo por los canales de la zeolita, se hicieron una serie de supuestos con el fin de simplificar la ecuación II.15 y de esa forma determinar los coeficientes de difusión.

Como primera medida se consideró que al usar materiales adsorbentes como las zeolitas, no hay macroporos por lo tanto $R_p=0$; de esta forma la ecuación II.15 queda reducida a la siguiente expresión:

$$\frac{\sigma^2}{2\mu^2} = \frac{D_L}{vL} + \frac{\varepsilon v}{L(1-\varepsilon)} \left[\frac{r_c^2}{15KD_c} \right] \quad (\text{ec. II.16})$$

También se consideró despreciable la difusión axial, quedando la ecuación simplificada a la ecuación II.17, la cual es función solamente de la difusión en los cristales.

$$\frac{\sigma^2}{2\mu^2} = \frac{\varepsilon v}{L(1-\varepsilon)} \left[\frac{r_c^2}{15KD_c} \right] \quad (\text{ec. II.17})$$

Si se tiene una ecuación con dos incógnitas, D_c y K , se necesita una ecuación más que esté vinculada con la constante de adsorción. Una relación entre la expresión de la velocidad y un balance del material muestra que el tiempo de retención medio, o primer momento, está dado por la siguiente ecuación:

$$\mu = \frac{L}{v} \left[1 + \left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \right) K \right] \quad (\text{ec. II.18})$$

Esta ecuación se utilizó también en el Capítulo IV para convalidar las aproximaciones realizadas.

Se planteó el modelo matemático usado para determinar tanto la constante de adsorción, como así también el coeficiente de difusión cristalino.

La metodología experimental, para llevar a cabo la determinación de los parámetros antes citados, se basó en el diseño de una columna empacada de 10 cm de largo de acero inoxidable, cuyo diámetro interno es de 0,54 mm. El material adsorbente fue pastillado y molido para luego ser seleccionado y colocado dentro de la columna cromatográfica, previo pasaje por un tamiz con mallas entre 60 y 80 mesh, con el fin de homogeneizar el sólido y a su vez evitar gradientes de presión en la columna. La columna fue calefaccionada mediante el empleo de una cinta calefactora y el control de temperatura se realizó con una termocupla K conectada a un controlador de temperatura marca Omega.

Los extremos de la columna cromatográfica fueron conectados al inyector y al detector respectivamente de un cromatógrafo para gases que posee acoplado un espectrómetro de masas cuadrupolo marca Shimatzu GCMS-QP 2000/ QP- 2000 A.

Los experimentos realizados se evaluaron a distintas temperaturas del lecho y a diferentes caudales. El flujo de He en estado estacionario, que circula por la columna se perturba mediante la inyección de 10 μL de tolueno (99,99 % de pureza marca Merck), usando una jeringa Hamilton de apreciación 0,01 μL . La señal masa-carga 91 de tolueno fue monitoreada en forma constante por el espectrómetro de masas. De esta forma se logró

analizar la deformación del pulso de tolueno provocada por el material adsorbente. Luego de disminuir la señal de tolueno a cero se procedió a desorber las moléculas de tolueno retenidas en el material adsorbente. Para ello se aumentó la temperatura de la columna desde la temperatura de adsorción hasta 550°C con una velocidad de calentamiento de 10°C/min.

II.4. Análisis termogravimétrico

El análisis termogravimétrico es una de las técnicas mediante la cual se determina la pérdida o ganancia de masa en función de la temperatura [8]. El método termo-gravimétrico dinámico consiste en calentar la muestra, en una corriente gaseosa, con una rampa de temperatura controlada. La corriente gaseosa puede ser de gas inerte o reactivo con el sólido.

Las curvas obtenidas representan la variación de la masa en función de la temperatura y suministran información relativa a la estabilidad térmica y la composición de la muestra original, de los intermediarios que puedan formarse durante el análisis y del residuo que queda al final del mismo.

Para esta técnica existen diversos factores que afectan la naturaleza, precisión y optimización de las medidas. A continuación se detallan algunos de ellos:

- * Velocidad de calentamiento de la muestra
- * Atmósfera en la que se realiza el análisis
- * Geometría del horno y del portamuestras
- * Sensibilidad del equipo
- * Composición del portamuestras

Los dos primeros factores son optimizados de acuerdo al experimento, y los tres últimos son suministrados por el fabricante.

A partir de la derivada del termograma podemos obtener el DTG, lo cual permite determinar la pérdida de masa (proporcional al área bajo la curva derivada) y la temperatura a la que la velocidad de pérdida de masa es máxima (T_{max}).

En este trabajo de tesis fue empleada esta técnica de análisis con el fin de determinar la formación de especies de carbono en los sólidos luego de haberlos sometidos a diferentes ciclos de adsorción y desorción de tolueno.

Los sólidos analizados fueron los que presentaron una fuerte disminución en la capacidad de adsorción y los que sufrieron un cambio morfológico notable, como la textura y el color.

La termobalanza es el instrumento que permite la medida continua del peso de la muestra en función de la temperatura. Los termogramas fueron obtenidos mediante el uso de un sistema de análisis térmico Mettler Toledo Star, con modulo TGA/SDTA 851. Las medidas se llevaron a cabo en una atmósfera circulante de 30 cm³/min de aire grado industrial. En todos los experimentos se usan aproximadamente 15 mg. de muestra colocados dentro de crisol de alumina de 70 µL. La temperatura de análisis fue desde la temperatura ambiente hasta los 900°C empleando una rampa de calentamiento de 10°C/min.

II.5. Estudio de la adsorción de tolueno mediante FTIR. Estabilidad térmica.

La espectroscopia infrarroja (IR) estudia la interacción entre la materia y la radiación infrarroja, radiación que corresponde a la región del espectro electromagnético que abarca las longitudes de onda (λ) entre 0,7 y 1000 µm o entre 14.300 y 400 cm⁻¹ expresado en números de onda (ν). Este intervalo se divide a su vez en 3 regiones, Tabla II. 5 [8].

Tabla II.5: División de la región de infrarroja.

Región del IR	Longitud de onda (λ)	Número de onda (ν)
Cercano	0,78 – 2,5	14.300 – 4000
Medio *	2,5 – 25	4000 – 400
Lejano	25 - 100	400 - 40

* Región empleada en esta tesis.

La característica principal de la espectroscopia IR es que permite identificar especies químicas, a través de la determinación de la frecuencia de vibración (número de onda) a la que los distintos grupos funcionales presentan bandas de absorción en el espectro IR.

Esta espectroscopia presenta importantes ventajas como técnica analítica. Permite analizar todo tipo de muestras, sólidas, líquidas y gaseosas. Es una técnica sencilla, rápida y de una

alta sensibilidad y además el costo de estos equipos es relativamente bajo. Como desventajas, la principal es que para que la muestra presente un espectro IR debe poseer enlaces químicos. Por lo tanto los átomos y los iones monoatómicos no absorberán radiación IR. Tampoco pueden detectarse las moléculas diatómicas homonucleares, como O_2 o N_2 .

Para la realización de estos experimentos se empleó un equipo de Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fournier (FTIR) marca Shimadzu IR Prestige-21, modelo 8101 M, equipado con un detector de alta sensibilidad DLATGS.



Figura. 8: Celda de Infrarrojo empleada para realizar los experimentos de adsorción y desorción de tolueno.

Las medidas de adsorción fueron realizadas sobre muestras pastilladas. Se prepararon discos con material auto-soportado, de 13 mm² de superficie con masas que variaron entre 15 y 25 mg, de modo de lograr un espesor aproximadamente constante entre las diferentes muestras. Estos discos fueron colocados dentro de una celda especial para infrarrojo (Figura 8) que está equipada con ventanas de F₂Ca y calefaccionada externamente. Los espectros fueron obtenidos con una resolución de 4 cm⁻¹ y una captura de 80 Scans.

II.5.1. Adsorción de tolueno

Para realizar los estudios de adsorción de tolueno, primeramente la muestra fue tratada en flujo de N₂ durante 4 h. a 400°C, con el fin de remover el agua adsorbida en el sólido. Luego fueron enfriadas a 100°C en corriente de inerte. Se midió el espectro de la pastilla libre de tolueno, la cual se usó como blanco o referencia. A continuación, se hace pasar por la celda una corriente de 8000 ppm de tolueno/N₂ durante 1 h. a 100°C. Una vez terminado el proceso de adsorción se purga con gas inerte para eliminar todas las moléculas de tolueno que no fueron adsorbidas por el sólido y se toma el espectro.

Una vez que el tolueno se encuentra adsorbido en la pastilla se procede a realizar el estudio de estabilidad térmica, calentando la muestra a diferentes temperaturas en flujo de nitrógeno desde 100°C hasta los 400°C, esperando una estabilización de 30 min. después de cada medida. Finalmente la muestra se purgó durante toda la noche a 400°C en flujo de N₂, y se midió nuevamente el espectro, para observar la estabilidad térmica de las especies de tolueno en el sólido [33].

II.5.2. Adsorción de NO en presencia de tolueno adsorbido

Este análisis fue realizado para estudiar la estabilidad y reactividad de las especies de tolueno adsorbidas en presencia de un gas oxidante como es el óxido de nitrógeno. Para esto se procedió de la misma forma que en la metodología antes descrita, empleando durante la etapa de calentamiento una corriente de 1000 ppm de NO/He.

II.6. Estudios teóricos de la interacción tolueno-zeolita

En los últimos años han sido desarrollados potentes modelos computacionales que permiten simular diversos procesos involucrados en la catálisis heterogénea, y comparar con los resultados experimentales. La química cuántica permite estudiar aspectos de la catálisis

heterogénea que no se pueden abordar directamente con técnicas experimentales, como son la geometría y las propiedades de los centros activos; la estructura y la naturaleza de los intermediarios y estados de transición de las reacciones catalizadas, como así también las energías puestas en juego en cada una de las etapas o pasos elementales que forman el mecanismo de una determinada reacción catalítica. En estos estudios ocurre un ida-vuelta, donde los experimentos son usados para validar el modelo y luego el modelo es usado para explicar los resultados experimentales, para sugerir nuevos experimentos y quizás también para sustituir algunos de ellos cuando se realiza un muestreo en serie de catalizadores similares con distintas condiciones de operación [34].

El estudio de la reacción de una determinada molécula en fase gaseosa con un sólido, desde el punto de vista teórico, implica varias etapas que van desde el conocimiento de las estructuras de ambas especies antes de la interacción hasta determinar qué cambios ocurren en ellas como consecuencia del proceso que tiene lugar [35]. En un proceso de catálisis heterogénea, el catalizador es un sólido con superficies, bordes y esquinas expuestas a las moléculas que sufrirán el proceso catalítico [36].

El estudio computacional de un proceso catalítico heterogéneo comprende básicamente el estudio de la interacción de una o más moléculas, representativas del adsorbato en fase gaseosa, con un agregado de tamaño adecuado que simula el catalizador. Este estudio debe permitir que las geometrías de los reactivos reflejen los cambios producidos por la interacción, esto es, formación de nuevos enlaces entre las moléculas y el agregado, debilitamiento y/o ruptura de enlaces en el adsorbato y reconstrucción en el adsorbente. Asimismo, debería proporcionar información comparable directamente con resultados experimentales como, por ejemplo, energías de adsorción, frecuencias vibracionales, susceptibilidades magnéticas o desorción a temperatura programada.

Los costos computacionales imponen restricciones en los cálculos teóricos, y surge así la necesidad de considerar aproximaciones [37]. Lo más usual es estudiar el material o parte del mismo mediante un número limitado de átomos que mantiene las principales propiedades del sistema, haciéndole el mismo tratamiento aplicado a moléculas; esto es conocido en la bibliografía como modelo de “clusters” [38, 39]. Para realizar el análisis se

emplean distintos métodos de cálculo como son: (I) Monte Carlo [40], (II) Hartree Fock, (III) Teoría del Funcional Densidad (DFT) [41], (IV) ab-initio [42].

La DFT es una teoría exacta basada en los dos teoremas de Hohenberg-Kohn [43]. El primer teorema establece que todas las propiedades del sistema en el estado fundamental pueden ser descritas a partir de la densidad electrónica $\rho(r)$. De esta forma la energía del estado fundamental puede escribirse como un funcional de la densidad electrónica. El problema se simplifica debido a que se reemplaza la función de onda que depende de $3N$ variables, por la densidad electrónica que depende únicamente de las tres coordenadas espaciales.

El segundo teorema de Hohenberg-Kohn establece que existe un principio variacional para la energía en función de la densidad electrónica. Es decir, si ρ' no es la densidad del estado fundamental, ρ_0 , entonces: $E(\rho') > E(\rho_0)$. De esta forma, el estado fundamental puede encontrarse minimizando el funcional $E(\rho)$ respecto a la densidad electrónica, teniendo en cuenta que la integración de la densidad electrónica en todo el espacio debe ser igual al número total de electrones en el sistema.

La energía electrónica puede escribirse en función de la densidad electrónica de esta forma [44]:

$$E[\rho(r)] = T_s[\rho(r)] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' + E_{xc}[\rho(r)] + \int \rho(r)V_{ext}(r)dr \quad (\text{ec. II.19})$$

donde el primer término $T_s[\rho(r)]$ es la energía cinética de un sistema de electrones sin interacción entre ellos con densidad $\rho(r)$. El segundo término describe la repulsión electrón-electrón y el cuarto término corresponde a la energía potencial de la atracción núcleo-electrón y la repulsión entre pares de núcleos. El término $E_{xc}[\rho(r)]$ incluye el resto de las interacciones electrón-electrón y se denomina término de correlación e intercambio. Desafortunadamente la forma exacta de este último término no es conocida y solo ha podido ser determinada para unos pocos sistemas simples.

El término de correlación e intercambio en esta aproximación depende no solo de la densidad electrónica sino también del gradiente de la densidad. Existen diferentes

funcionales basados en esta aproximación como el propuesto por Perdew et al. [45] o el propuesto por Lee et al. [46].

Otra alternativa es utilizar métodos híbridos. Estos métodos se justifican a partir de la conexión adiabática [47] e introducen la parte del intercambio exacto. Existen diferentes funcionales híbridos como el método B3LYP o el método B3PW91 [48].

En esta tesis se hace un estudio computacional de la interacción de tolueno con diferentes clusters de zeolita. Mediante el análisis químico cuántico las geometrías de la zeolita fueron optimizadas empleando la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT), con restricción geométrica. Se utilizó el funcional híbrido triparamétrico de Becke el cual tiene en cuenta los efectos de correlación local y correcciones por el gradiente, B3LYP. Se usaron funciones base doble zeta con funciones de polarización sobre todos los átomos, 6-31G.

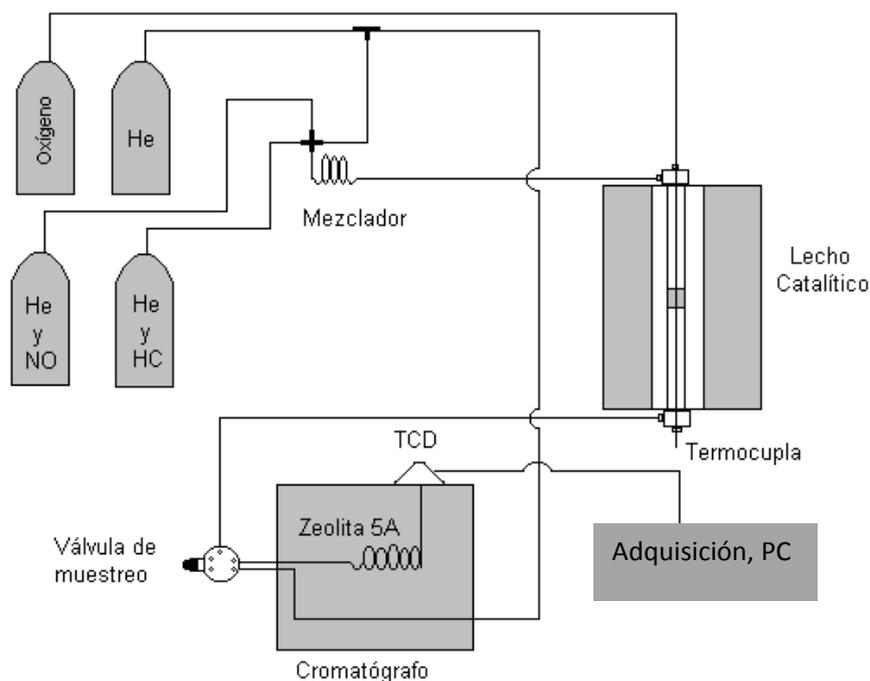
Para modelar el sitio del adsorbente zeolítico se empleó el modelo de “cluster” o agregado formado por tetraedros constituidos por átomos de Si, Al y OH. La carga negativa generada al intercambiar un átomo de Si por un átomo de Al fue compensada con un catión (H^+ , Na^+ , Cs^+) simulando un sitio de intercambio de la zeolita. El programa usado para realizar las simulaciones fue Gaussian View 03.

II.7. Reducción catalítica selectiva de NO_x

A los mejores materiales adsorbentes Cs-zeolitas se le adicionó cobalto por intercambio iónico con el objetivo de promover la actividad catalítica en la reducción selectiva de NO_x con butano en exceso de O_2 y con vapor de agua en la alimentación.

Los ensayos se llevaron a cabo en el equipo de flujo continuo a presión atmosférica (Esquema II. 3), el cual consta de controladores de flujo (MKS) que controlan el caudal de cuatro corrientes gaseosas y un sistema de válvulas, las cuales permiten seleccionar y alimentar los reactivos (NO/He , CH_4/He , butano/ He , O_2 y He) al reactor. Todos los gases utilizados son calidad 99,999 (AGA). Las muestras en polvo se colocaron en el centro de un reactor tubular de cuarzo de 1,5 cm de diámetro. La temperatura de reacción se modificó con un horno eléctrico conectado a un controlador (PID, marca Omega) y fue entre 350 – 550°C.

La concentración usada en la alimentación fue elegida tratando de simular las condiciones de los efluentes gaseosos de combustión, 1000 ppm de NO, 500 ppm de butano, 2% de O₂ y se completa con He y una elevada velocidad espacial de 20000 h⁻¹.



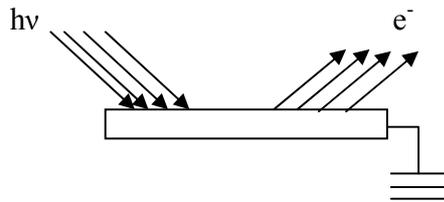
Esquema II.3. Sistema de flujo empleado en la reducción catalítica selectiva

La concentración de reactivos y productos se determina por cromatografía gaseosa (GC), en un cromatógrafo (GC 2014, marca Shimadzu), provisto de dos columnas empacadas una con zeolita 5 A (para separar N₂, CH₄ y O₂) y otra con Porapak Q (para cuantificar butano) y un detector de conductividad térmica (TCD). A la salida del reactor los productos atraviesan una trampa de agua para evitar que el vapor de la corriente gaseosa desactive las columnas. Para agregar vapor de agua en la alimentación, el gas de arrastre (He) atraviesa un saturador que puede ser calefaccionado para variar el porcentaje de agua adicionado.

II.8. Caracterización superficial mediante XPS

La espectroscopia fotoelectrónica de rayos x se basa en la interacción entre la materia y los fotones, en este caso, el principio físico aplicado es el efecto fotoeléctrico. Este principio de

fundamenta en que cuando se irradia una muestra con fotones con una energía superior a la de enlace de los electrones de los átomos, los electrones salen de la muestra con una energía cinética igual al exceso de energía del fotón respecto a la citada energía de ligadura (esquema II.4).



Esquema II.4. Esquema del efecto fotoeléctrico

Suponiendo que los electrones no sufren ninguna colisión inelástica hasta que abandonan el sólido, se puede plantear un balance de energías:

$$h\nu = E_f - E_i \quad E_f = \text{Energía del estado final} \quad E_i = \text{Energía del estado inicial}$$

La energía que aporta el fotón se puede dividir en: la energía necesaria para arrancar un electrón desde su estado fundamental, energía de ligadura de enlace (EL, es la energía de ionización del electrón en su nivel energético), la energía para pasar desde el estado de Fermi, por definición el estado de energía de ligadura igual al cero, al vacío (Φ), y la energía que obtiene el electrón. Pero desde el punto de vista del espectrómetro es decir lo que se mide experimentalmente, sufre una ligera variación en la distribución de los valores de energía, de tal forma que el balance se representa en la ecuación:

$$E_c = h\nu - EL - \Phi_{\text{espec}} \quad (\text{ec. II.20})$$

La energía cinética (E_c) que mide el detector será resultado de sustraer del cambio total que sufre el sistema durante el proceso fotoelectrónico ($h\nu$) la energía de ligadura o de enlace (EL ó BE) y una constante que es propia de cada equipo de análisis (Φ_{espec}) y que se relaciona con el vacío residual, la eficacia de los lentes para colimar los electrones, etc.

Aún cuando este balance resulta sencillo, ocurren una serie de efectos acoplado que hacen que la interpretación de un espectro XPS resulte complejo, entre ellos se mencionan: la

temperatura de análisis, el efecto de incertidumbre, efecto del espín del electrón, efecto de carga, efecto de la interacción entre la radiación entre la radiación y la materia.

En este trabajo de tesis se analizaron las muestras frescas y usadas en la reducción catalítica selectiva y después de los ciclos de adsorción-desorción. Los análisis de XPS se realizaron en un equipo Specs multi-técnica equipado con una fuente de rayos X no monocromática de ánodo dual Mg/Al y un analizador hemiesférico PHOIBOS 150 operado en modo de transmisión fija (FAT). Los espectros se adquirieron con una energía de paso de 30 eV y un ánodo de Al (radiación Al $K\alpha$ 1486,6 eV) operado a 200 W. La presión en la cámara de análisis durante la medida fue menor a 2×10^{-9} mbar.

II.9. Referencias

- [1] D.W. Breck, “*Zeolite molecular sieves*”. Wiley, New York (1974).
- [2] Base de datos de la International Zeolite Association, www.iza-structure.org
- [3] F. Pinna, *Catalysis Today* 41 (1998) 129.
- [4] J.W. Ward, *Molecular Sieves Catalysis, Applied Industrial Catalysis* 3 (1984) 271.
- [5] K.F. Czaplewski, T.L. Reitz, Y.J. Kim, R.Q. Snurr, *Microporous and Mesoporous Materials* 56 (2002) 55.
- [6] I. Bezverkhyy, *Applied Catalysis B: Environmental* 62 (2006) 299.
- [7] H. Kayser, *Wied. Ann.* 14 (1881) 451.
- [8] *Técnicas de Análisis y Caracterización de Materiales*. Eds. M. Faraldos y C. Goberna, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Madrid, 2002.
- [9] S. Storck, H. Bretinger, W. F. Maier, *Applied Catalysis A: Gen* 174 (1998) 137.
- [10] E. Robens: “*Surface Area Determination*” Eds. D. H. Everett y R. H. Otterwill, Butterworths, London (1970).
- [11] S. Brunauer, P. Emmett, E. Teller, *J. American Chemical Society* 60 (1938) 309.
- [12] S. Brunauer, L. S. Deming, W. S. Deming y E. Teller: *J. American Chemical Society* 62 (1940) 1723.

- [13] B.C. Lippens, J.H. de Boer, *J. Catalysis* 4 (1965) 319.
- [14] G. Leofanti, M. Padovan, G. Tozzola, B. Venturelli, *Catalysis Today* 41 (1998) 207.
- [15] W. D. Harkins, G. Jura, *J. American Chemical Society* 66 (1944) 1366.
- [16] R. H. Perry, D. Green, "Perry's Chemical Engineers' Handbook" sixth edition, eds. McGraw-Hill Book Company, New York (1984).
- [17] R.S. Araújo, D.C.S. Azevedo, C.L. Cavalcante Jr., A. Jiménez-López, E. Rodríguez-Castellón, *Microporous and Mesoporous Materials* 108 (2008) 213.
- [18] A.F.P. Ferreira, M. C. Mittelmeijer-Hazeleger, A. Blik, *Microporous and Mesoporous Materials* 91 (2006) 47.
- [19] Q. Huang, H. Vinh-Thang, A. Malekian, M. Eic, D. Trong-On, S. Kaliaguine, *Microporous and Mesoporous Materials* 87 (2006) 224.
- [20] M.A. Hernández, A.I. González, F. Rojas, M. Azomosa, V. Petranovskii, *Revista Internacional de Contaminación Ambiental* 21 (2005) 183.
- [21] R. Serna, A. Sayari, *Environmental Science Technology* 13 (2007) 1.
- [22] L. Cotoruelo, M. Marqués, J. Rodríguez-Mirasol, T. Cordero, *Journal of Colloid and Interface Science*, 332 (2009) 39.
- [23] W. Henry, J.R. Haynes, *Catalysis Review Science Engineering* 30 (1988) 563.
- [24] J. Kärger, D.M. Ruthven, "Diffusion in Zeolites and Other Microporous Solids", Eds Wiley, New York (1992).
- [25] G.S. Armatas, D.E. Petrakis, P.J. Pomonis, *Journal of Chromatography A*, 1074 (2005) 53.
- [26] Y. Yasuda, *Heterogeneous Review* 1 (1994) 103.
- [27] L. Courthial, A. Baudot, E. Jolimaitre, M. Tayakout, C. Jallut; *Desalination* 193 (2006) 215.
- [28] O.P. Keipert, M. Baerns, *Chemical Engineering Science* 53 (1998) 3623.
- [29] T.A. Nijhuis, L.J.P. van den Broeke, M.J.G. Linders, J.M. van de Graaf, F. Kapteijn, M. Makkee, J.A. Moulijn, *Chemical Engineering Science* 54 (1999) 4423.

- [30] J. Kärger, S. Vasenkov. *Microporous and Mesoporous Materials* 85 (2005) 195.
- [31] S. V. Nayak, M. Morali, P. A. Ramachandran, M. P. Dudukovic. *Journal of Catalysis* 266 (2009) 169.
- [32] F. Li, L. Song, L. Duan, X. Li, Z. Sun ; *Applied Surface Science* 253 (2007) 8802.
- [33] R. M. Serra, E. E. Miró, A. V. Boix ; *Microporous and Mesoporous Materials* 127 (2010) 182.
- [34] L.J. Broadbelt, R.Q. Snurr; *Applied Catalysis A* 200 (2000) 23.
- [35] B.M.J. Herbert, C.J. Halsall, K.C. Jones, R.Kallenborn; *Atmospheric Environment* 40 (2006) 1385.
- [36] J. Szczygiel, B.Szyja; *J.of Molecular Graphics and Modelling* 25 (2006) 116.
- [37] M. Sanchez, R. Añez, A. Sierraalta, M.R. Brussin, H. Soscum, F. Ruelle, *Ciencia* 13 (2005) 94.
- [38] F. Jousee, L. Leherte, D.P. Vercauteren; *J.of Molecular Catalysis A* 119 (1997) 165.
- [39] M.F. Zalazar, N.M. Peruchena, Comisión Científica y Tecnológica U.N. del Noroeste, (2005).
- [40] J.H. Park, S.J. Park, In-Sik Nam, G.K Yeo, J.K. Kil, Y.K Youn; *Microporous and Mesoporous Materials* 101 (2007) 264.
- [41] P. Pietrzyk, F. Zasada, W. Piskorz, A. Kotarba, Z. Sojka, *Catalysis Today* 119 (2007) 219.
- [42] J. Wang, F. Gladden, M.C. Lin, *Surface Science* 600 (2006) 1113.
- [43] H. Hohenberg, W. Kohn; *Physical Review B* 136 (1964) 864.
- [44] R. G. Parr, W. Yang, “Density Functional Theory of Atoms and Molecules”, Oxford University Press, New York (1988).
- [45] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, C. Fiolhais; *Physical Review B* 46 (1992) 6671.
- [46] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr; *Physical Review B* 37 (1988) 785.

[47] J. Harris; Physical Review A 29 (1984) 1648.

[48] A. D. Becke; J. Chemical Physical 98 (1993) 5648.

CAPÍTULO III

Caracterización morfológica y estructural

Los materiales preparados fueron estudiados mediante diferentes técnicas volumétricas y superficiales, de modo de caracterizar distintas propiedades fisicoquímicas del sólido.

III.1. Determinación del Área Superficial y el Volumen de poros

Mediante las isotermas de adsorción de N_2 ($-196^\circ C$), se determinaron el área superficial y el volumen de poros para los diferentes adsorbentes.

En la Figura 1 se observan las isotermas de adsorción de N_2 , correspondiente a las muestras basadas en NaMOR, intercambiadas con diferentes porcentajes de cesio. La forma de las isotermas de adsorción de N_2 ($-196^\circ C$), corresponden a materiales microporosos [1], según la clasificación la IUPAC (isoterma tipo I).

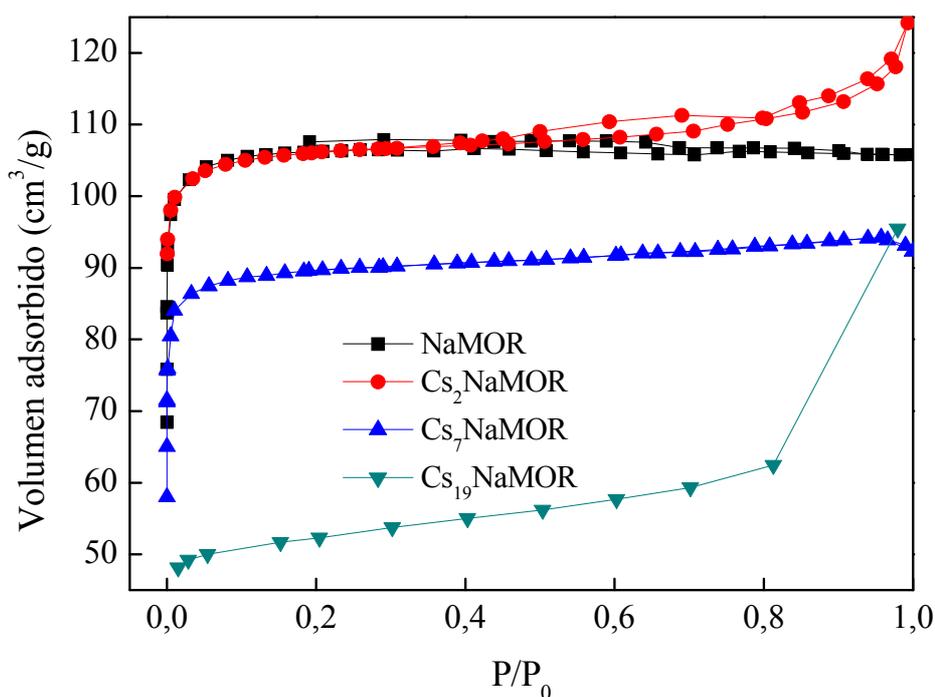


Figura 1: Isotermas de adsorción de N_2 a ($-196^\circ C$) en muestras NaMOR modificadas con diferentes porcentajes de cesio, (2, 7 y 19%).

Se puede observar que a medida que aumenta el porcentaje de cesio en la estructura de la zeolita se produce una disminución notable del N_2 adsorbido, lo cual podría ser causado por un efecto estérico provocado por la presencia de los iones de cesio, que ocupan los canales zeolíticos.

La Tabla III.1 muestra el área superficial total calculada por el método BET, y el área de la superficie externa de los principales sólidos NaMOR intercambiados con cesio y cobalto, empleados como materiales adsorbentes.

Las zeolitas se caracterizan por su alta superficie específica debida a su estructura característica de microporos. El valor del área de NaMOR es coincidente con el reportado por los proveedores de las zeolitas. Sin embargo, la superficie obtenida para los materiales intercambiados con 7 y 19% de cesio fue menor. Se observa que las mismas pierden respectivamente el 20 y 40% del área superficial, comparándolas con la del soporte original. En cambio, en las muestras con bajo contenido de cesio (2 %) y/o cobalto (2,8%) la superficie permanece constante.

En la Tabla III.1 también se presentan los valores del volumen de poros calculados mediante el método “t-plot”, los cuales están relacionado con el valor del área de la superficie externa del poro.

El método, “t-plot”, fue desarrollado por de Boer y Lippens [2]. Para una amplia variedad de sólidos macroporosos, se da una relación lineal entre el volumen adsorbido de N_2 a $-196^\circ C$ (V_{ads}) por unidad de masa y el espesor estadístico de la capa absorbida (t). La pendiente de dicha recta es directamente proporcional a la superficie específica.

Para sólidos que contengan microporos, a medida que estos poros se van llenando, la superficie total va disminuyendo, por ende la pendiente de la curva del V_{ads} en función de t decrece hasta que el llenado de los microporos se completa. A partir de este punto se da una relación lineal que está asociada a la adsorción en la superficie externa de las partículas. La extrapolación al origen de dicha recta, corresponde al volumen adsorbido por los microporos, mientras que la pendiente se debe a la superficie externa [3].

Tabla III.1: Propiedades físicas de los materiales adsorbentes determinadas con la adsorción de N₂ a -196°C en los sólidos NaMOR modificados con cesio y cobalto

Adsorbente ^a	S _{BET} (m ² /g)	S _{Externa} (m ² /g)	Volumen de poro (cm ³ /g)
NaMOR	409	1,130	0,165
Cs ₂ NaMOR	408	1,960	0,158
Cs ₇ NaMOR	344	4,135	0,138
Cs ₁₉ NaMOR	128	24,27	0,055
Co _{2,8} NaMOR	400	0,965	0,163
Cs ₂ Co _{2,8} NaMOR	397	0,750	0,159
Cs ₇ Co _{2,8} NaMOR	349	6,450	0,136

^aMaterial adsorbente calcinado a 500°C en flujo de aire durante 8h.

El cálculo del espesor t a partir de la información de las isotermas de adsorción de N₂ se realizó utilizando la ecuación (ec. II.3) propuesta por Harkins y Jura [4].

El volumen de microporos calculado por el método t -plot, mostró la misma tendencia que los valores calculados para el área BET. Se puede observar la disminución del volumen de microporos en las muestras con alto contenido de Cs, comparado con el soporte original. Este efecto podría deberse a la presencia de especies de Cs, partículas de óxidos y/o hidróxidos que obstruyen los canales zeolíticos.

Para altas cargas de Cs, los iones voluminosos ocupan los canales de los microporos disminuyendo la cantidad de N₂ adsorbido, en consecuencia la adsorción se produce preferencialmente en la superficie externa (Fig. 2, Cs₁₉NaMOR).

En la Figura 2 se presenta la variación del volumen adsorbido de N₂ a -196°C (V_{ads}) por unidad de masa respecto al espesor t , medido en las muestras NaMOR modificadas con distintos porcentajes de cesio en la red.

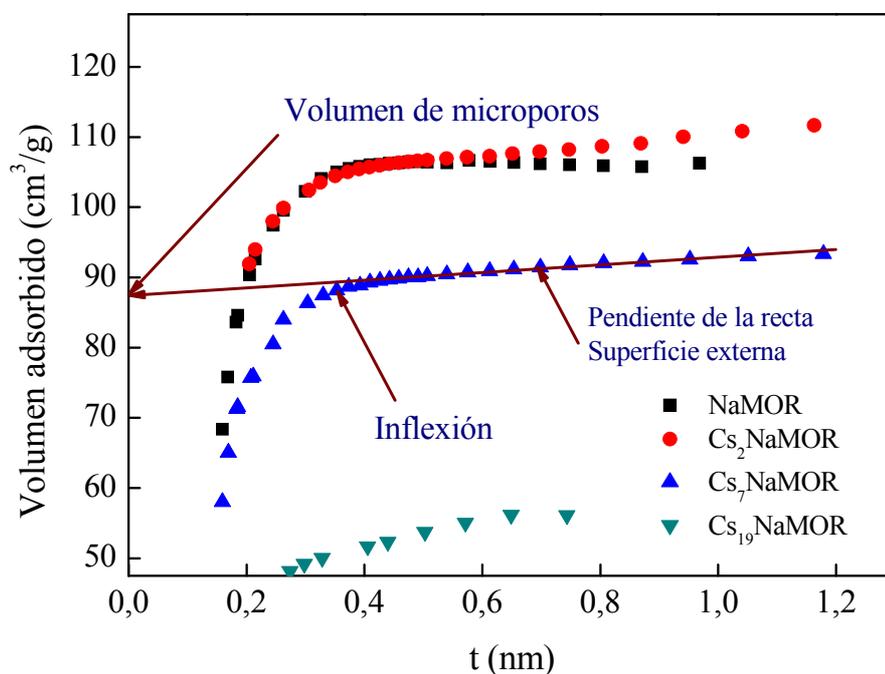


Figura 2: Curvas “t plot” para NaMOR modificada con diferentes porcentajes de cesio en la red zeolítica.

En la Tabla III.1 también se informan los datos de las muestras NaMOR con Co y con Co y Cs. La superficie específica y el volumen de poros en $\text{Co}_{2,8}\text{NaMOR}$, no fueron afectados por la presencia del cobalto en la red. Sin embargo en el sólido $\text{Cs}_7\text{Co}_{2,8}\text{NaMOR}$, las dos propiedades texturales disminuyen en un 15 % aproximadamente. La presencia de cesio en la red genera un impedimento estérico en los canales zeolíticos, en cambio aparentemente el cobalto no altera las propiedades. Esto es debido a que el cesio tiene un radio iónico de 1,74 Å; en cambio el cobalto es mucho menor 0,75 Å [5].

La Figura 3 presenta la variación del área BET y del volumen de microporos a medida que aumenta el porcentaje de cesio en la red. Se observa claramente la disminución del área superficial BET y del volumen de poros cuando la muestra NaMOR contiene un alto porcentaje de cesio en la estructura.

La disminución tanto del área BET como del volumen de poro indicaría que el cesio produce una oclusión de los canales y no una destrucción de los mismos. Concepción-

Heydorn et al. [6] observaron que un alto contenido de cesio obstruye los poros de la zeolita debido a la formación de clusters de hidróxidos y/o óxidos de cesio. Sin embargo hacen referencia que una baja cantidad de clusters formados es beneficioso, ya que produce un aumento notable de la basicidad de la estructura zeolítica.

Entonces, se presenta una situación de compromiso con el contenido de cesio en la red zeolítica, donde por un lado el agregado de cesio aumenta la basicidad de la red, lo que es beneficioso para aumentar las propiedades de adsorción, y por otro la formación de clusters obstruye los canales de la zeolita, impidiendo el ingreso de las moléculas a los posibles sitios de adsorción.

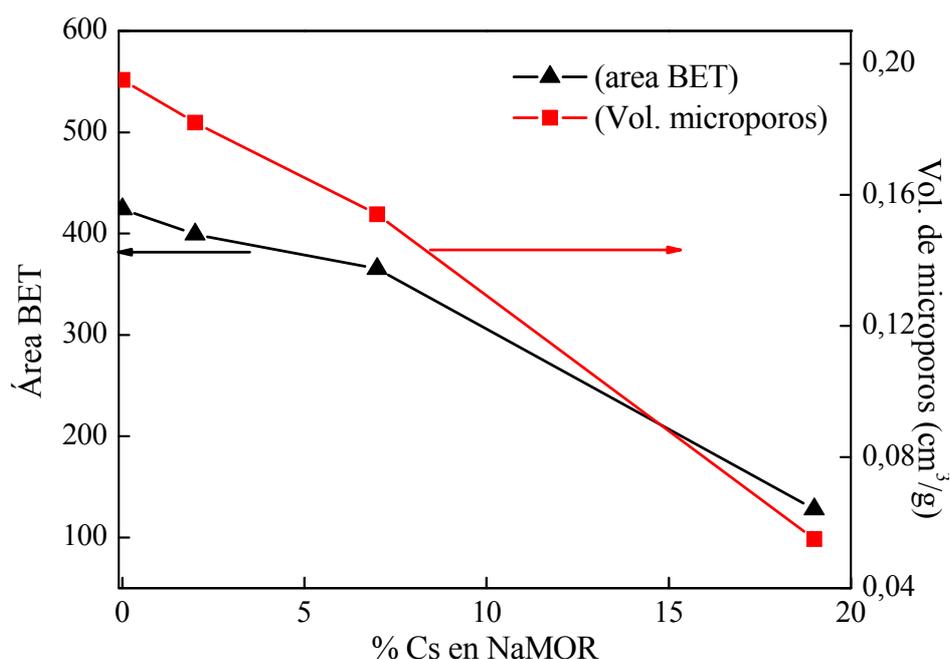


Figura 3: Variación del Área BET y Volumen de poros con el porcentaje de cesio en NaMOR

Se analizaron también las muestras basadas en HMOR. En la Figura 4 se presentan las curvas de adsorción de N₂ correspondiente a las muestras HMOR modificadas con cesio ó

cobalto. Las isothermas de adsorción resultantes fueron del tipo I, lo cual indica presencia de sólidos microporosos.

Al igual que en los sólidos NaMOR, un elevado contenido cesio en HMOR (14% en peso) produce una disminución del volumen de N_2 adsorbido, con lo cual el cesio provoca una obstrucción de los canales de la zeolita, evitando así el ingreso del gas en ciertos sitios de adsorción.

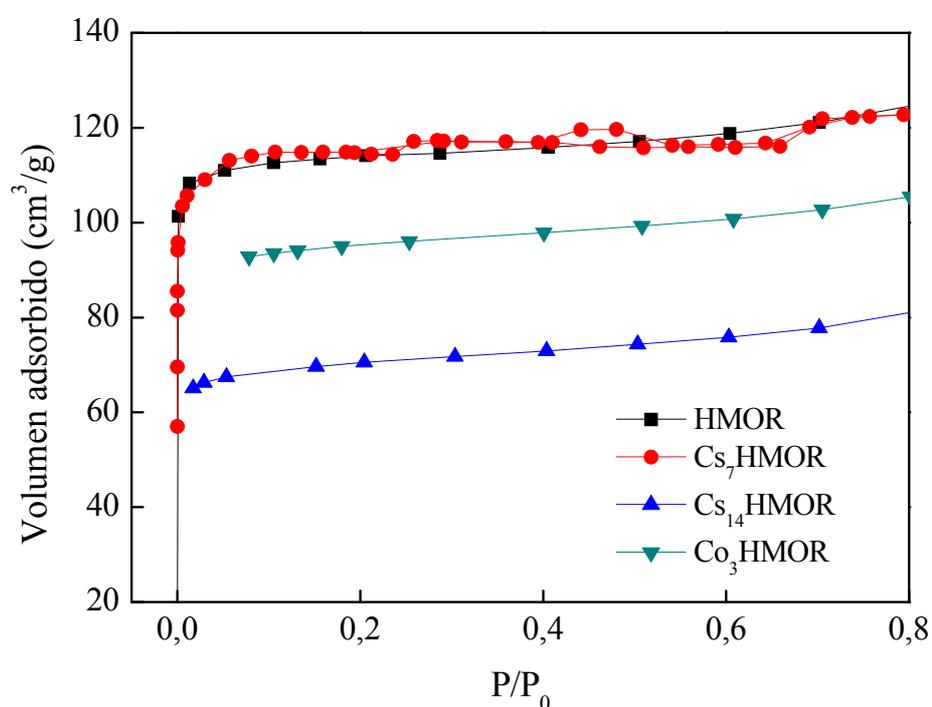


Figura 4: Isotherma de adsorción de nitrógeno a (-196°C) sobre muestras HMOR con diferente porcentaje de metal intercambiado

En la Tabla III.2 se presentan los resultados de volumen de poros, área BET y la superficie externa de las muestras HMOR modificadas. En estos sólidos también se observa que las citadas propiedades se ven afectadas con el agregado metálico, solo cuando el material contiene carga elevada.

Comparando los soportes HMOR y NaMOR se observa que el volumen de N₂ adsorbido es similar. Sin embargo cuando se agregó 7 % de cesio en ambos sólidos, el volumen adsorbido en la muestra Cs₇HMOR prácticamente no se modificó respecto al sólido sin intercambiar; en cambio en la muestra Cs₇NaMOR tanto el volumen de poros como el área BET disminuyeron un 15%, por la presencia del metal.

Tabla III.2: Medidas de la adsorción de N₂ de los sólidos HMOR modificados, usados como materiales adsorbentes

Adsorbente ^a	S _{BET} (m ² /g)	S _{Externa} (m ² /g)	Volumen de poro (cm ³ /g)
HMOR	479	1,21	0,189
Cs ₇ HMOR	447	1,07	0,183
Cs ₁₄ HMOR	212	29,17	0,096
Co ₃ HMOR	471	1,57	0,179

^aMaterial adsorbente calcinado a 500°C en flujo de aire durante 8h.

Las propiedades texturales del resto de los sólidos estudiados en esta tesis se encuentran en la Tabla III.3. Al igual que en el caso de los sólidos tipo MOR, también se modifican tanto la superficie específica como el volumen de poros de los materiales basados en ZSM5, ante el agregado de metales de intercambio como el cesio.

Tabla III.3: Medidas de la adsorción de N₂ de los sólidos ZSM5 modificados

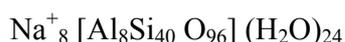
Adsorbente ^a	S _{BET} (m ² /g)	S _{Externa} (m ² /g)	Volumen de poro (cm ³ /g)
Cs ₇ NaZSM5(Si/Al=10)	300	25,30	0,145
HZSM5 (Si/Al=15)	378	54,80	0,168
Cs ₁₉ HZSM5 (Si/Al=15)	287	103,23	0,108
HZSM5(Si/Al=140)	363	65,90	0,130

^aMaterial adsorbente calcinado a 500°C en flujo de aire durante 8h.

III.2. Difracción de rayos X (DRX)

Los difractogramas fueron adquiridos no solo para verificar la formación de fases correspondientes al cesio, sino también para estudiar el efecto provocado por el catión en la cristalinidad de la zeolita.

La mordenita es una zeolita cuya fórmula teórica es



Pertenece al grupo espacial ortorrómbico, *Cmcm* y los parámetros de la celda unidad que la caracterizan son:

$$a = 18,1 \text{ \AA}; b = 20,5 \text{ \AA}; c = 7,5 \text{ \AA}; \alpha = 90,0, \beta = 90,0, \gamma = 90,0 \text{ (www.iza-structure.org)}.$$

Los microcanales de interés son dos, ambos pertenecen al plano [001], siendo las dimensiones del canal principal, el cual está formado por anillos de 12 oxígenos, de 6,5 x 7,0 Å ([001] 12 6,5 x 7,0), mientras que anillos de 8 oxígenos forman el canal secundario y su abertura es menor, 2,6 x 5,7 Å ([001] 8 2,6 x 5,7). Presenta además un tercer canal, pequeño y de recorrido sinuoso, paralelo al plano [010] [7].

En general, los cristales se identifican por tener forma de agujas, en donde predomina el desarrollo en el plano [001], plano al cual pertenece el canal principal [8].

Los difractogramas de las muestras NaMOR con bajo contenido de cesio en la red (2%) y con alto contenido de cesio (19%) fueron comparados con el difractograma correspondiente a la zeolita sin intercambiar. En la Figura 5 se muestran los difractogramas correspondientes a la zona de 2θ entre 15 y 20°, medidas con un slit de 0,3 mm.

En éstos difractogramas se detecta la aparición de un pico a 18,2° en la muestra con alto contenido de cesio en la zeolita (Fig. 5 c). Esta señal corresponde a uno de los picos principales de la fase de óxido de cesio, Cs₂O (PDF N° 09-0104). Esta especie de cesio podría ser la causante del bloqueo de los canales de la zeolita y de la disminución del volumen de poros determinado mediante la adsorción de N₂.

Mediante la fórmula de Scherrer [9] se calculó un tamaño de partícula promedio de aproximadamente 180 Å en Cs₁₉NaMOR, empleando los valores del pico de 18,2°.

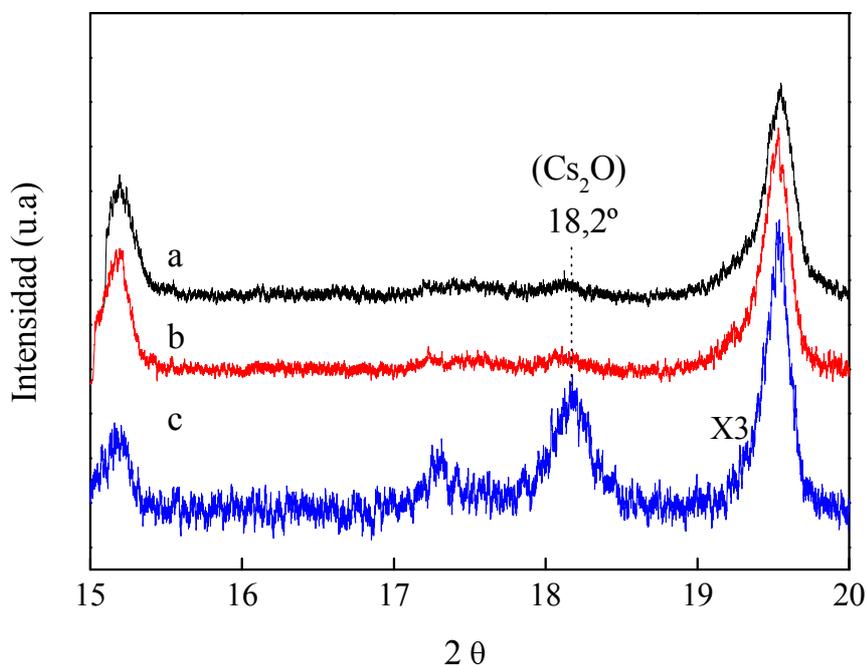


Figura 5: DRX de muestras NaMOR calcinadas y modificadas con: (a) 0%, (b) 2% y (c) 19 % de cesio.

En la Figura 6 se muestran los difractogramas adquiridos en un segmento de 2θ entre 10 y 30°, con un slit de 2 mm. La caracterización de este segmento de 2θ más amplio fue realizado con el fin de verificar la aparición de otras fases de cesio presentes en el sólido y a su vez observar la modificación en los picos característicos de la Mordenita con el aumento del contenido de cesio.

En la Figura 6 se detectó un cambio en la relación de intensidades de las señales correspondientes al patrón de zeolita debido a la incorporación de cesio en la estructura.

Se puede observar que a medida que aumenta el porcentaje de cesio en la red, se produce una disminución de la intensidad de uno de los picos característicos de la mordenita correspondiente al plano [100] de uno de los canales, ubicado en $2\theta = 13,25^\circ$. Este comportamiento podría deberse a un bloqueo de los canales. A su vez, las señales ubicadas a 22,96 y 23,46°, disminuyen hasta desaparecer, cuando se está ante la presencia de 19 % de cesio.

El cambio de intensidades, también fue observado por Concepción-Heydorn et al. [6] cuando incorporaron cesio en zeolitas X y Y. El mismo efecto fue observado por Joshi et al. [10] cuando intercambiaron diferentes cationes, incluido el cesio, sobre zeolita X.

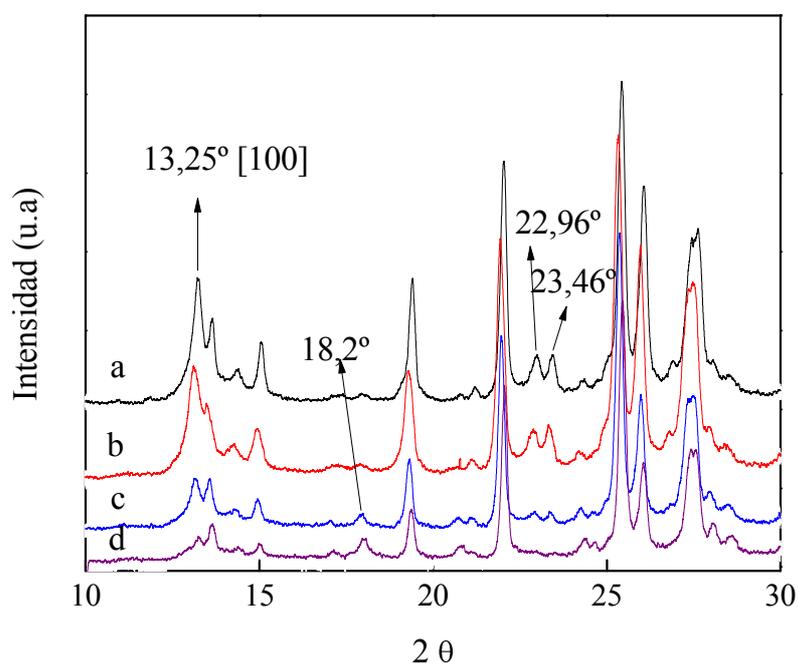


Figura 6: DRX de muestras NaMOR modificadas con: (a) 0%; (b) 2%; (c) 7% y (d) 19 % de cesio.

Otro de los sólidos caracterizados mediante difracción de rayos X fue la muestra HMOR modificada con diferentes contenidos de cesio. Los difractogramas mostrados y medidos en un segmento de 2θ entre 10 y 30° y con un slit de 2 mm son presentados en la Figura 7. Al igual que el sólido NaMOR (Fig. 6), se detectó que a medida que aumenta el contenido de cesio en la red disminuyen las señales cristalográficas características de la zeolita original ($2\theta = 13,25; 22,96$ y $23,46^\circ$). En las muestras con 7 y 14% de cesio también se observa la

presencia de la señal correspondiente a la fase del óxido de cesio Cs_2O a un ángulo de $2\theta=18,2^\circ$.

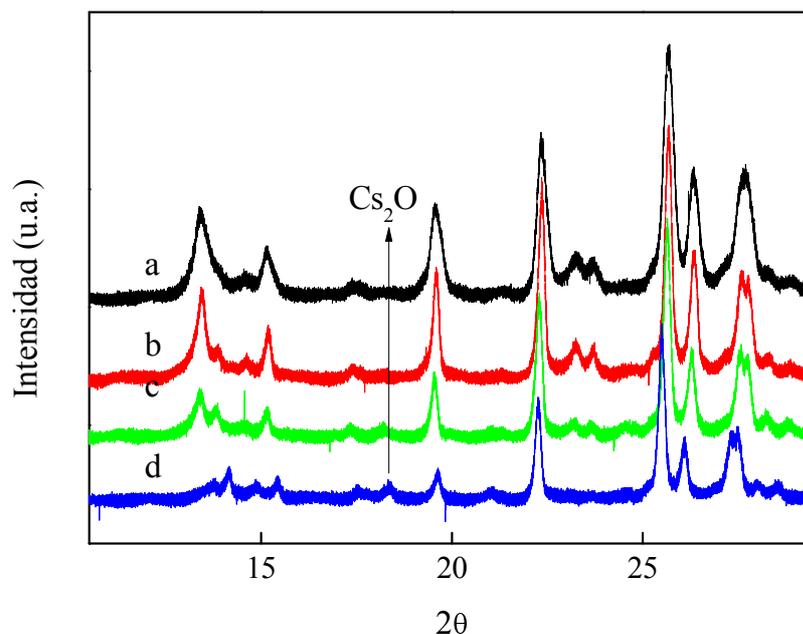


Figura 7: DRX de muestras HMOR modificadas con: (a) 0%; (b) 2%; (c) 7% y (d) 14 % de cesio

Tanto en la muestra NaMOR, como en HMOR un alto contenido de cesio en la estructura provoca la formación de especies de cesio en forma de óxidos con tamaños significativos. Esto causa la disminución del volumen de poros de los canales zeolíticos produciendo un bloqueo de los mismos, evitando el ingreso de adsorbatos a ciertos sitios de adsorción y disminuyendo en consecuencia la capacidad de adsorción.

En la Figura 8 se presentan los difractogramas correspondientes a la muestra bi-metálica $\text{Cs}_2\text{Co}_{2,8}\text{NaMOR}$, y a $\text{Co}_{2,8}\text{NaMOR}$ y se comparan con el soporte sin intercambiar. Los difractogramas fueron adquiridos en el segmento de 2θ entre 10 y 30° con un slit de 2 mm.

La región ampliada, representada con líneas punteadas corresponde a la zona del pico principal de la fase Cs_2O , no logrando detectar esta especie.

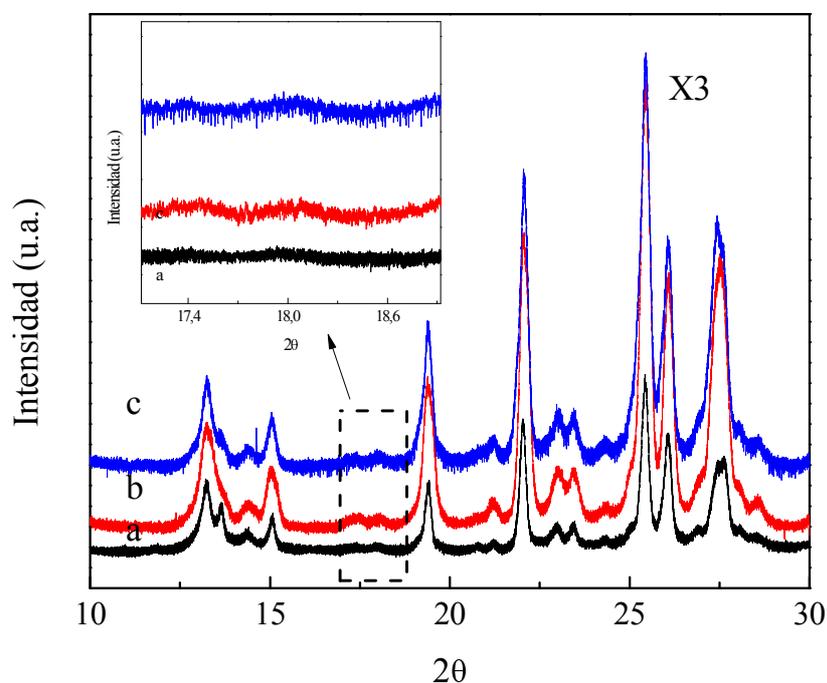


Figura 8: DRX de: (a) NaMOR , (b)Co_{2,8}NaMOR y (c) Cs₂Co_{2,8}NaMOR

El hecho de no encontrar fases diferentes a la de la zeolita original, en las muestras modificadas con Co y con Co-Cs, significa que estos metales se encuentran intercambiados en el material y no afectan las características cristalográficas de la zeolita. Estos resultados fueron compatibles con los valores encontrados de área BET y volumen de microporos donde se determinaron valores similares a los del soporte sin intercambiar.

En la muestra NaMOR intercambiada con dos metales, pero en baja proporción, no se produjo el bloqueo de los canales de la zeolita. Este hecho convierte a la muestra bimetalica Cs₂Co_{2,8}NaMOR en potencial candidata para ser usada como material adsorbente, y como catalizador activo para la reducción catalítica selectiva. En esta formulación se han combinado las propiedades adsorbentes brindadas por el catión cesio y las propiedades reductoras de NO_x de los iones cobalto.

III.3. Microscopia electrónica de barrido (SEM)

Las características morfológicas generales de las estructuras zeolíticas pueden ser analizadas mediante el estudio de las micrografías SEM.

En las micrografías de la Figura 9 se muestra el efecto de la calcinación en flujo de aire a 500°C durante 8 h en las zeolitas NaMOR y Cs₇NaMOR. Se evidencia que las partículas se encuentran más dispersas en las muestras sin calcinar (Fig. 9 a y c), y que las partículas de las muestras que fueron expuestas a un tratamiento térmico están más ordenadas y se define mejor su forma redondeada, característica de la mordenita [11].

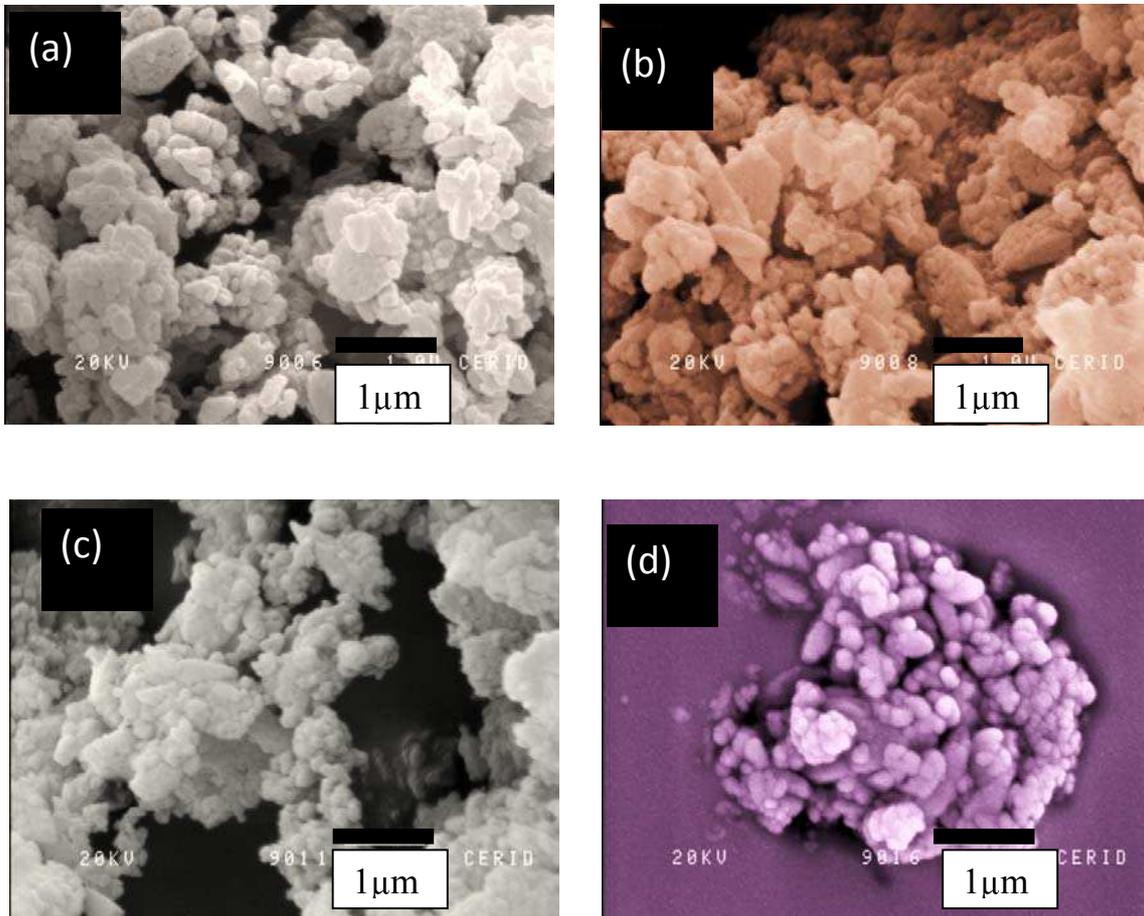


Figura 9: Imágenes de SEM de la superficie de: (a) NaMOR sin calcinar, (b) NaMOR calcinada, (c) Cs₇NaMOR sin calcinar y (d) Cs₇NaMOR calcinada.

Si comparamos la Figura 9 (b y d) se distingue que el agregado de cesio en la estructura NaMOR produce un aglomerado de partículas formando pequeños cluster de alrededor de 1 μm . El mismo efecto del aglomerado de partículas fue observado por Pesari et al. [12] cuando estudió el efecto del agregado de cesio en materiales mesoporosos.

En la Figura 10 se muestran las micrografías de dos agregados de partículas diferentes correspondientes a la muestra con alto porcentaje de cesio en la red de NaMOR (19 % en peso de cesio).

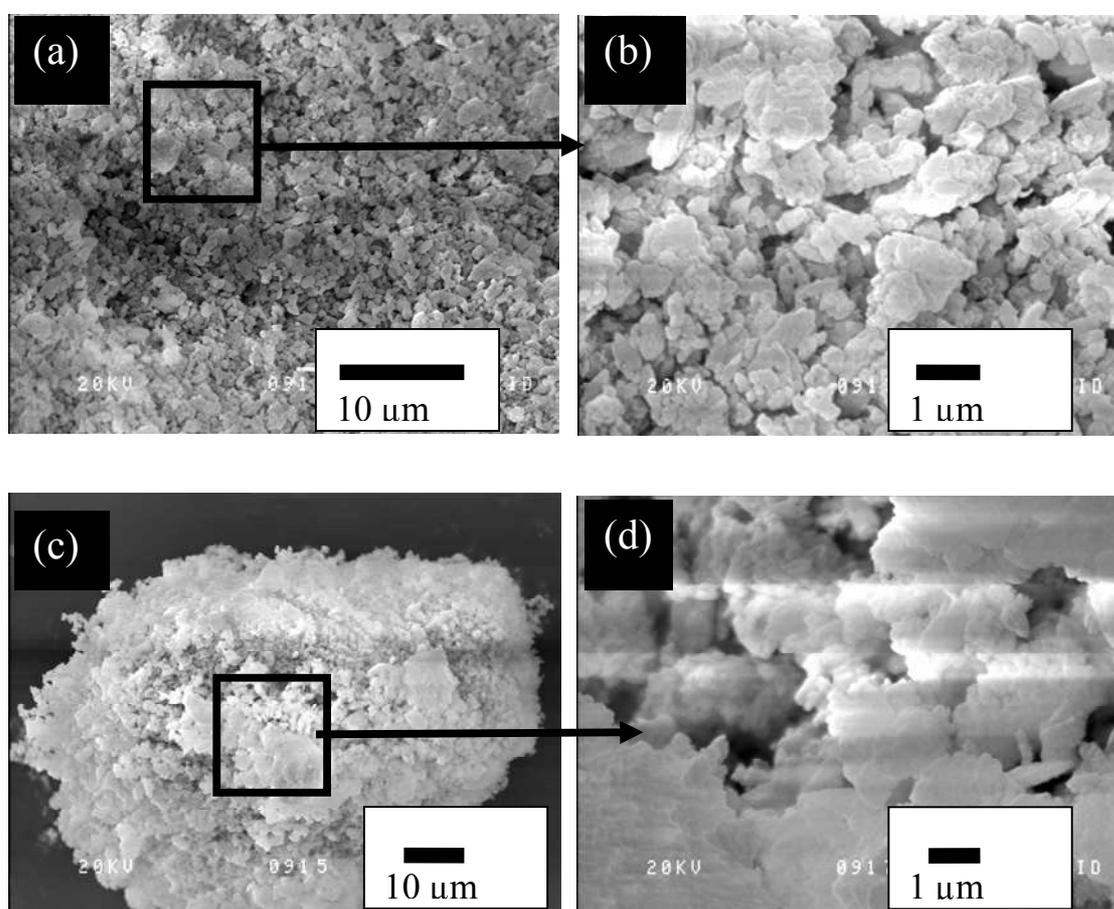


Figura 10: Imágenes de SEM de la superficie de $\text{Cs}_{19}\text{NaMOR}$: (a) aglomerado 1 (b) zona ampliada aglomerado 1, (c) aglomerado 2 y (d) zona ampliada aglomerado 2.

En los dos aglomerados podemos ver una contribución diferente del cesio, ya que en la micrografía a y b notamos la formación de clusters de aproximadamente 1 μm , en cambio

en el agregado mostrado en la micrografía c y d, éstos clusters superan claramente el tamaño de 1 μm . Con esto se puede decir que el alto contenido de cesio en la muestra NaMOR, no solo produce un aumento del aglomerado de las partículas, comparado con el espécimen con 7 % de cesio (Fig. 9), sino que también se genera una distribución heterogénea de cesio en la red.

Al analizar la muestra con menor contenido de cesio Cs_2NaMOR , y comparar con el soporte NaMOR sin intercambiar, notamos que la morfología de la zeolita permanece sin alteraciones. En la Figura 11 se muestran las micrografías correspondientes, justificando lo expresado en las líneas anteriores.

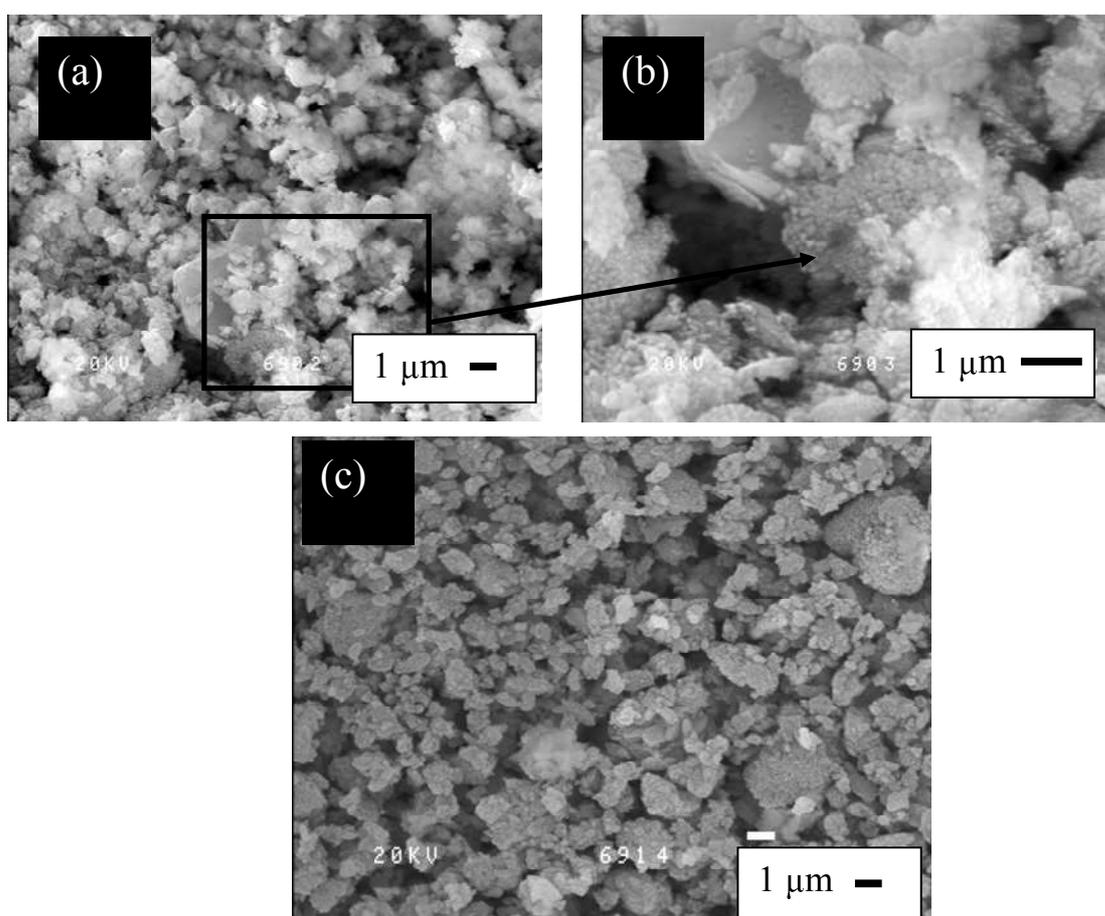


Figura 11: Imágenes de SEM de la superficie de: (a) y (b) NaMOR medidas a 5400 X y 15000 X respectivamente, y (c) Cs_2NaMOR adquirida a 5400 X.

En las micrografías correspondientes al soporte calcinado se pueden observar zonas heterogéneas en la superficie, con diferente rugosidad y tamaño de partículas. La micrografía de la Figura 11b que fue adquirida a 15000 X, muestra la formación de aglomerados mayores al micrón y zonas lisas. Cuando fue comparada la micrografía de la Figura 11 (a y c), se detectó que continúan zonas con aglomerados de partículas que son características del soporte, con lo cual el agregado de 2 % de cesio en la muestra NaMOR no afecta la morfología del sólido.

III.4. Análisis semicuantitativo (EPMA)

La composición de los polvos de zeolita antes y después de ser intercambiadas con los correspondientes cationes (Cs, Co), fueron obtenidos mediante un análisis con EPMA. Estos datos fueron comparados con el análisis químico por espectroscopia de absorción atómica. La Tabla III.4 presenta la relación Si/Al y la relación M^{n+}/Al obtenida mediante el análisis semicuantitativo por EPMA y es comparado con el porcentaje metálico obtenido por A.A.

Tabla III.4: Composición elemental de NaMOR intercambiada con Cs y Co.

Sólido	Si/Al ^a	Si/Al ^b	M^{n+}/Al^b	M^{n+}/Na^b	% Na ^b	% M^{n+c}
NaMOR	6,5	8,5	-	-	4	-
Cs ₂ NaMOR	6,5	8,5	0,1	0,5	2	2
Cs ₇ NaMOR	6,5	7,0	1,6	8	2	7
Cs ₁₉ NaMOR	6,5	6,4	3,8	34	0	19
Co _{2,8} NaMOR	6,5	8,1	0,5	5	1	2,8
Cs ₂ Co _{2,8} NaMOR	6,5	8,1	0,1(Cs) 0,5(Co)	1(Cs) 5(Co)	1	2(Cs) 2,8(Co)

^aValor reportado por el fabricante

^bDeterminado por análisis de EPMA

^cDeterminado por absorción atómica

Como puede observarse en la columna 3 de la tabla, la relación Si/Al determinada por EPMA es similar a la reportada por el fabricante de las zeolitas, con lo cual, el agregado de cesio como el tratamiento térmico no produce una alteración química en estos elementos.

Cuando el contenido de cesio se incrementa de 2 a 7 y 19%, en la muestra NaMOR la relación Cs/Al y la relación Cs/Na aumenta considerablemente, tanto así que se observa mayor cantidad de cesio que el máximo de intercambio, con lo que existe la presencia de átomos de cesio en posiciones fuera de las de intercambio. Esta determinación está de acuerdo con resultados de difracción de rayos X (mostrados anteriormente), donde se observan especies de cesio en forma de óxidos fuera de la red zeolítica.

En la Figura 12 se muestran los espectros del análisis elemental por EPMA correspondientes al soporte NaMOR y a los soportes NaMOR intercambiados con cesio y cobalto en baja concentración.

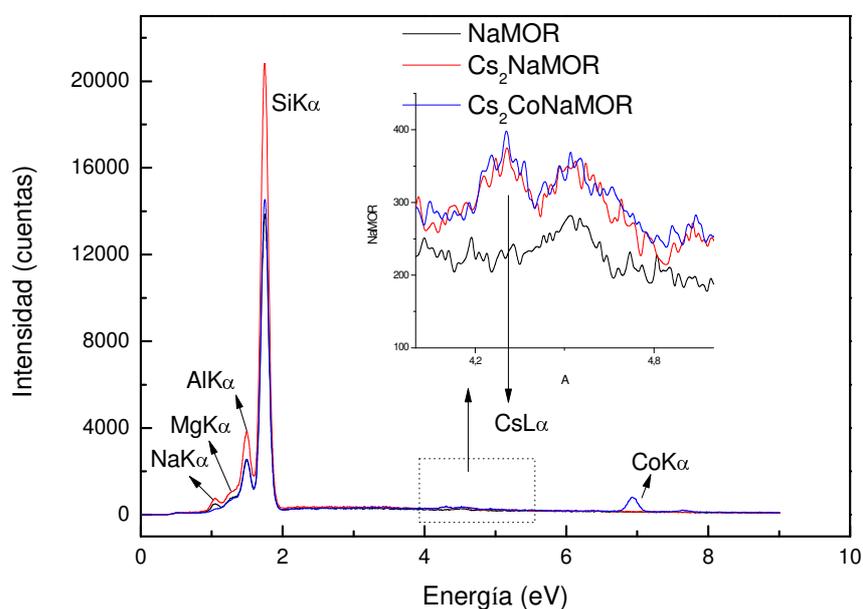


Figura 12: Espectros de energía obtenidos mediante análisis por EPMA

La idea de esta gráfica es puramente ilustrativa ya que los valores obtenidos ya fueron presentados, analizados y comentados en la Tabla III.4. La principal diferencia entre el soporte y las muestras intercambiadas con cesio y cobalto es la aparición de la señal a 4,3 eV correspondiente al $Cs_{L\alpha}$ y a 6,9 eV correspondiente al $Co_{K\alpha}$.

En la Figura 13 se grafican los espectros EPMA, de las muestras de zeolita NaMOR intercambiada con diferentes porcentajes de cesio y cobalto, donde se puede observar claramente el aumento de las diferentes señales correspondientes al cesio en la muestra que contiene 7 % del mismo. Nuevamente, al igual que en la muestra con bajo contenido aparece la línea L_{α} del cesio a 4,3 eV y luego aparecen dos señales de menor intensidad que son atribuidas las dos a las líneas L_{β} del cesio respectivamente.

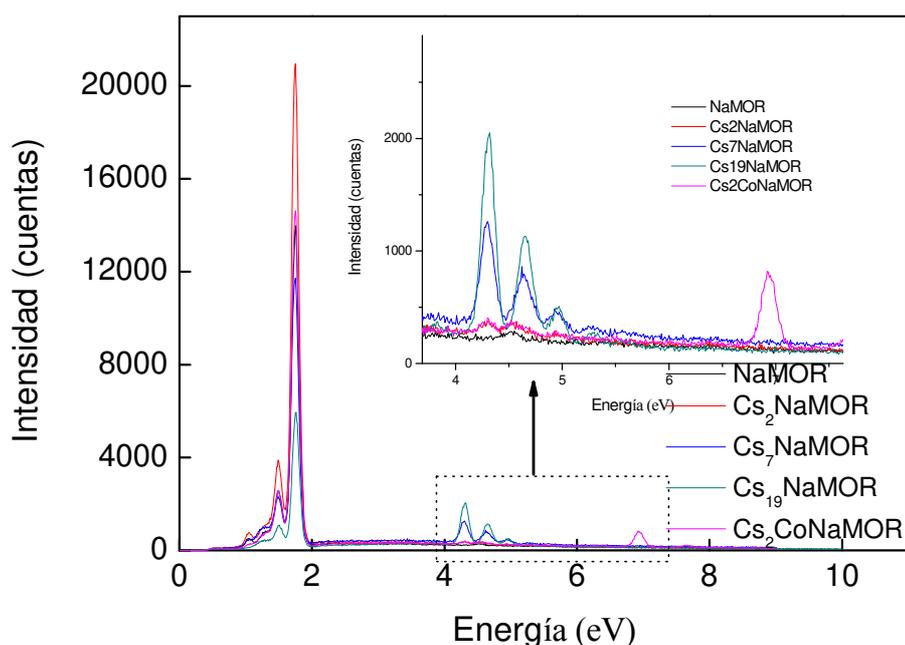


Figura 13: Espectros de energía obtenidos mediante análisis por EPMA de muestras NaMOR modificadas.

A modo de resumen de este capítulo, con los estudios realizados se detectó una pérdida de la superficie específica de los sólidos modificados con un alto contenido de cesio y también se evidenció la formación de partículas de Cs_2O fuera de la red, responsable del bloqueo de

los canales zeolíticos con la consecuente disminución del área superficial y del volumen de poros.

III.5. Referencias

- [1] G. Leofanti, M. Padovan, G. Tozzola, B. Venturelli; *Catalysis Today* 41 (1998) 207.
- [2] J.H. de Boer, B.C. Lippens; *J. Catalysis* 4 (1965) 319.
- [3] S. Storck, H. Bretinger, W. F. Maier; *Applied Catalysis A: General* 174 (1998)137.
- [4] W. D. Harkins, G. Jura; *J. American Chemistry Society* 66 (1944) 1366.
- [5] J. Spencer, M. Bodner, L. Rickard, "Chemistry, Structure and Dynamics", Eds. John Wiley, New York, USA, (1999).
- [6] P. Concepción-Heydorn, C. Jia, D. Herein, N. Pfänder, H.G. Karge, F.C. Jentoft; *J. of Molecular Catalysis A: Chemical* 162 (2000) 227.
- [7] W.M. Meier, "The crystal structure of mordenite (ptilolite)", *Z. Kristallography* 115 (1961) 439.
- [8] F. Haimidi, R. Dutartre, F. diRenzo, A. Bengueddach, F. Fajula; en: *Actas del 12th International Zeolite Conference* 3 (1999) 1803.
- [9] P. Scherrer, *Göttinger Nachrichten Gesell.*2 (1918) 98.
- [10] U.D. Joshi, P.N. Joshi, S.S. Tamhankar, V.V. Joshi, C. V. Rode, V.P. Shiralkar; *Applied catalysis A: General* 239 (2003) 209.
- [11] J.M. Zamaro, Tesis doctoral "Catalizadores estructurados en base a zeolitas para la eliminación de contaminantes en efluentes gaseosos", Universidad Nacional del Litoral (2005).
- [12] L. Pesari, D.R. Brown, A.F. Lee, J.M. Montero, H. Williams, K. Wilson; *Applied Catalysis A: General* 360 (2009) 50.

CAPÍTULO IV

Estudios de adsorción y desorción de hidrocarburos

En este capítulo se estudió la capacidad de adsorción de tolueno de diversas zeolitas modificadas con cesio. Se analizó el efecto de las distintas estructuras zeolíticas, como son las tipo mordenita (con un ordenamiento de canales unidimensionales) y la estructura ZSM-5 (ordenamiento de canales de forma tridimensional). También fue considerada la naturaleza sódica (Na^+) o protónica (H^+) de la zeolita original, y el contenido de cesio agregado. El estudio se realizó empleando dos métodos dinámicos de análisis: curvas de ruptura y método de pulso cromatográfico. De las curvas de ruptura fue posible obtener las isothermas de adsorción y los parámetros termodinámicos asociados, y de los experimentos con pulsos las constantes de difusión.

IV.1. Determinación de las curvas de ruptura (breakthrough)

La medida de las curvas de ruptura, también llamadas curvas de quiebre, es un método directo diseñado para determinar la capacidad de la adsorción de hidrocarburos de un material adsorbente. Las curvas fueron obtenidas en un sistema de flujo dinámico mostrado en el esquema 1 (Cap. II) a diferentes temperaturas de adsorción. Las curvas de ruptura aportan información acerca de la capacidad de adsorción a una determinada concentración de adsorbato y temperatura del material adsorbente. En general, a igual temperatura de adsorción, igual concentración del adsorbato y para la misma masa de adsorbente, el aumento del tiempo en llegar a la saturación del material adsorbente, es proporcional al aumento de la capacidad de adsorción del material en cuestión [1].

Una típica curva de quiebre muestra la evolución de la concentración del adsorbato en la corriente efluente. En la Figura 1 se representa tal proceso y la forma usada para calcular los moles de hidrocarburo adsorbido en el material adsorbente. La curva fue expresada como la concentración a la salida del lecho (C) en función del tiempo (t); C_0 corresponde a la concentración del adsorbato a la entrada del reactor. En la representación se muestra que al saturarse el material, la concentración de salida es igual la concentración de adsorbato a la entrada.

La línea de puntos representa el tiempo que demora el adsorbato en llegar al lecho donde se encuentra el sólido (t_1). El área entre las curvas (rayas oblicuas) fue usada para calcular la cantidad de hidrocarburo adsorbido en el material.

$$Q_s = \frac{F}{W} \int_{t_1}^{\infty} (C - C_0) dt \quad (\text{ec. IV.1})$$

Donde, F: Caudal Volumétrico, W: Masa del adsorbente.

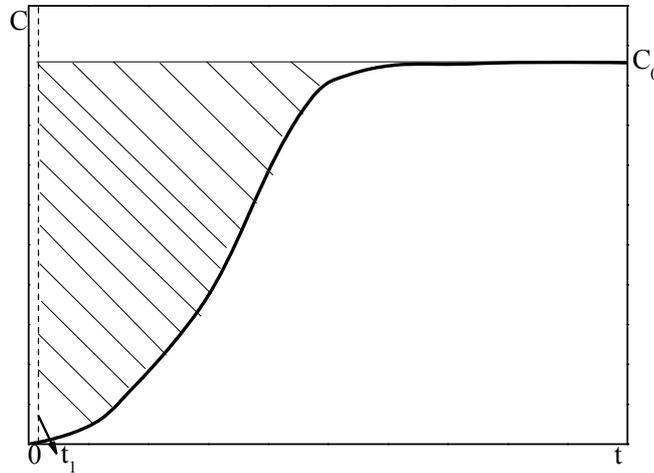


Figura 1: Curva de ruptura típica de materiales microporosos

La ecuación IV.1 fue usada para determinar la cantidad adsorbida, Q (mmoles/g).

NaMOR y HMOR. En la Figura 2 (A y B) se presentan las curvas de quiebre para la adsorción de tolueno, a diferentes temperaturas, en los sólidos comerciales Na- y H-mordenita, respectivamente.

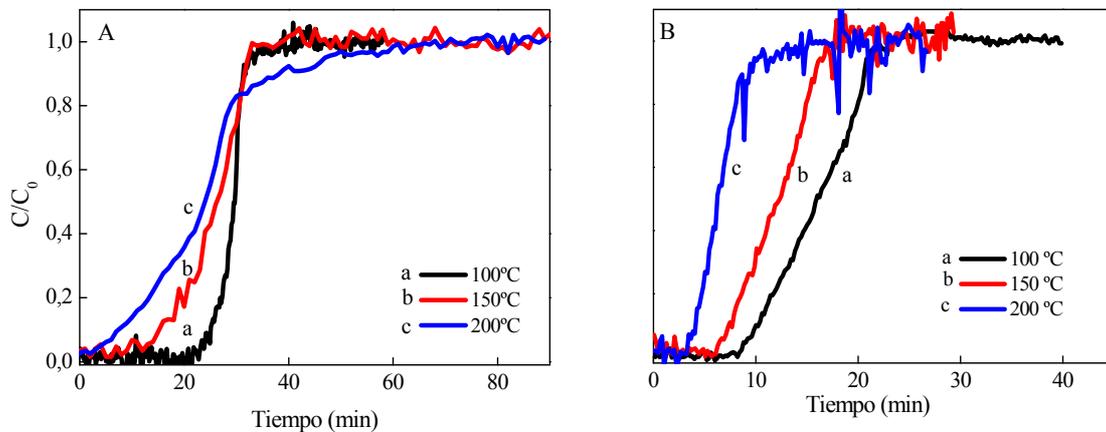


Figura 2: Curvas de ruptura relativas a la adsorción de tolueno en (A) NaMOR y (B) HMOR. Condiciones: 100 mg. de muestra, 20 cm³/min, tolueno (8000 ppm)/N₂.

Ambas muestras presentan un comportamiento similar, a medida que aumenta la temperatura de adsorción, aumenta la pendiente de las curvas de quiebre, con lo cual, disminuye el tiempo de saturación del material con el hidrocarburo. El comportamiento típico de materiales microporosos está evidenciado en la forma de las curvas de quiebre para ambos sólidos. Los resultados obtenidos están en coincidencia con la bibliografía, donde se estudia la interacción de diferentes hidrocarburos con materiales zeolíticos microporosos [2, 3]. La muestra NaMOR mostró un mayor tiempo de saturación comparado con la HMOR para las diferentes temperaturas de adsorción.

CsNaMOR. En la Figura 3 se comparan las curvas de quiebre correspondientes a la adsorción de tolueno a 100°C sobre muestras Cs-NaMOR intercambiadas con tres porcentajes diferente de cesio; 2, 7 y 19%.

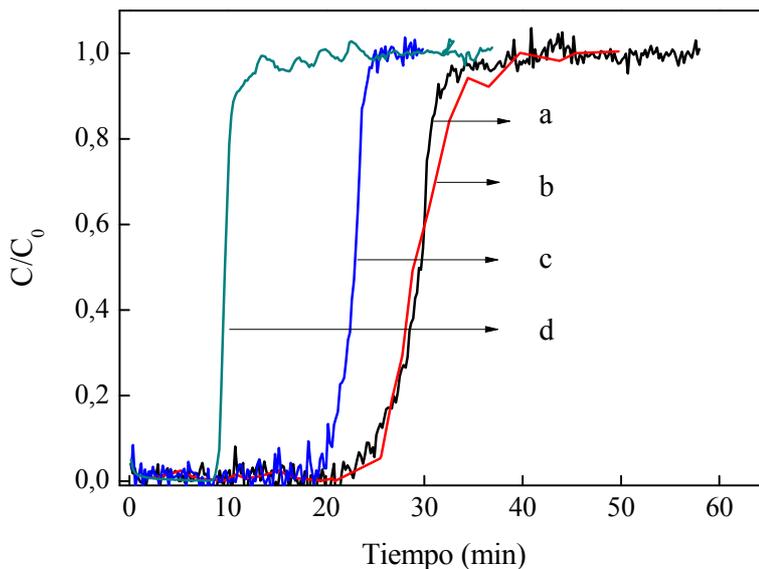


Figura 3: Curvas de quiebre relativas a la adsorción de tolueno a 100°C sobre: (a) NaMOR, (b) Cs₂NaMOR, (c) Cs₇NaMOR y (d) Cs₁₉NaMOR. Condiciones: 100 mg. de muestra, 20 cm³/min, tolueno (8000 ppm)/N₂.

Puede observarse que los sólidos intercambiados con cesio presentan un comportamiento diferente frente a la adsorción de tolueno, en función del contenido metálico en la zeolita. La muestra con menor carga, Cs₂NaMOR, tiene mayor tiempo de saturación, lo cual es beneficioso ya que indica que aumenta la cantidad de tolueno adsorbido.

La Tabla IV.1 contiene los resultados obtenidos a partir de los estudios de adsorción isotérmica y desorción a temperatura programada (inciso IV.2) de tolueno en los materiales zeolíticos.

En la columna 3 de la Tabla, se presentan los moles de tolueno adsorbidos a 100°C (Q^A), calculados a partir de las curvas de quiebre. Un bajo contenido de cesio (2%) mejora la capacidad de adsorción del soporte original. Cuando la carga de cesio es de 7 y 19 %, se produce una disminución en la cantidad adsorbida. Este comportamiento está relacionado con el menor volumen de poro disponible para la adsorción. En la muestra $CS_2Co_{2,8}NaMOR$, se observa que el valor de la capacidad de adsorción y de la capacidad de retención de tolueno no se modificó por la presencia de cobalto en la estructura.

Otro aspecto que tiene influencia sobre la interacción de los compuestos aromáticos con la estructura zeolítica es la basicidad de los átomos de oxígeno. Su y Barthomeuf [4] encontraron que la adsorción de benceno en zeolitas X e Y se ve incrementada con el aumento de la basicidad de los átomos de oxígeno de la red. Esta basicidad aumenta con el intercambio iónico del catión original (Na^+ , H^+) por iones de metales alcalinos.

La basicidad teórica de las zeolitas se calculó usando el principio de igualación de electronegatividades de Sanderson, el cual indica que: “Cuando dos o más átomos de diferentes electronegatividades se combinan químicamente, la electronegatividad se promedia con el nuevo compuesto”. Este criterio fue aplicado por primera vez por Mortier [5]. Luego Leandro Martins y Dilson Cardoso [6] también emplearon estas ecuaciones para determinar la carga del átomo de oxígeno de diferentes estructuras moleculares.

Para un compuesto cualquiera con fórmula genérica $A_aB_bC_c$, la electronegatividad media (S_m) se calcula a partir de la ecuación IV.2, donde A, B y C son los elementos químicos y S_j es la electronegatividad del átomo j.

$$S_m = [S_A^a S_B^b S_C^c]^{1/(a+b+c)} \quad (\text{ec. IV.2})$$

Con la ecuación IV.3 se puede determinar la carga parcial localizada sobre el átomo de oxígeno de la red. Cuanto mayor es la basicidad de Lewis del oxígeno mayor será el valor $-\delta_{\text{oxígeno}}$.

$$-\delta_{\text{oxígeno}} = \frac{(S_m - S_{\text{oxígeno}})}{2,08(S_{\text{oxígeno}})^{1/2}} \quad (\text{ec. IV.3})$$

En las dos últimas columnas de la Tabla IV.1 se muestran los valores de basicidad media de las zeolitas NaMOR intercambiadas con diferentes porcentajes de cesio. A medida que se incrementa la carga metálica, aumenta la carga del oxígeno de la red y por lo tanto aumenta la basicidad de la estructura.

Tabla IV.1: Capacidad de adsorción y retención de tolueno. Basicidad de los sólidos

Adsorbente	Relación Si/Al	Q ^A (μmoles/g)	Q ^D (μmoles/g)	Φ (%)	Electroneg. media (S _m)	Carga del O ₂ (-δ)
NaMOR	6,5	13,4	8,78	65,5	2,673	0,1987
Cs ₂ NaMOR	6,5	14,0	10,1	72,0	2,672	0,1991
Cs ₇ NaMOR	6,5	8,91	6,69	75,0	2,668	0,2001
Cs ₁₉ NaMOR	6,5	5,50	4,97	90,3	2,656	0,2031
Cs ₂ Co _{2,8} NaMOR	6,5	13,8	10,0	72,4	2,691	0,1989
HMOR	10	7,72	5,13	66,4	2,784	0,1693
Cs ₂ HMOR	10	6,74	4,04	60,0	2,775	0,1723
Cs ₁₄ HMOR	10	6,68	4,23	61,4	2,711	0,1889
NaZSM5	10	7,06	4,20	59,5	2,715	0,1878
Cs ₇ NaZSM5	10	6,75	2,03	26,2	2,710	0,1892
HZSM5	15	6,94	4,15	59,1	2,796	0,1669
Cs ₇ HZSM5	15	-	-	-	2,764	0,1751
HZSM5	140	5,03	1,34	36,7	2,819	0,1609
Cs ₁₉ HZSM5	140	-	-	-	2,813	0,1625

Q^A: Cantidad de moles adsorbidos de tolueno a 100°C.

Q^D: Cantidad de moles retenidos a temperaturas mayores a los 100°C, luego del barrido en N₂.

Φ: Q^D/Q^A: Porcentaje de moles de tolueno retenidos a temperaturas superiores a la temperatura de adsorción.

CsHMOR. En la Figura 4 se muestran las curvas correspondientes a tolueno adsorbido a 100°C en función del tiempo, para la muestra HMOR (curva a) y se compara con los sólidos intercambiados con 2 y 14 % de cesio (curvas b y c respectivamente). El agregado de cesio modifica levemente la capacidad de adsorción; la cantidad de tolueno adsorbido disminuye de 7,72 a 6,74 y 6,68 $\mu\text{moles/gr}$, al agregar respectivamente 2 y 14 % de cesio (Tabla IV.1).

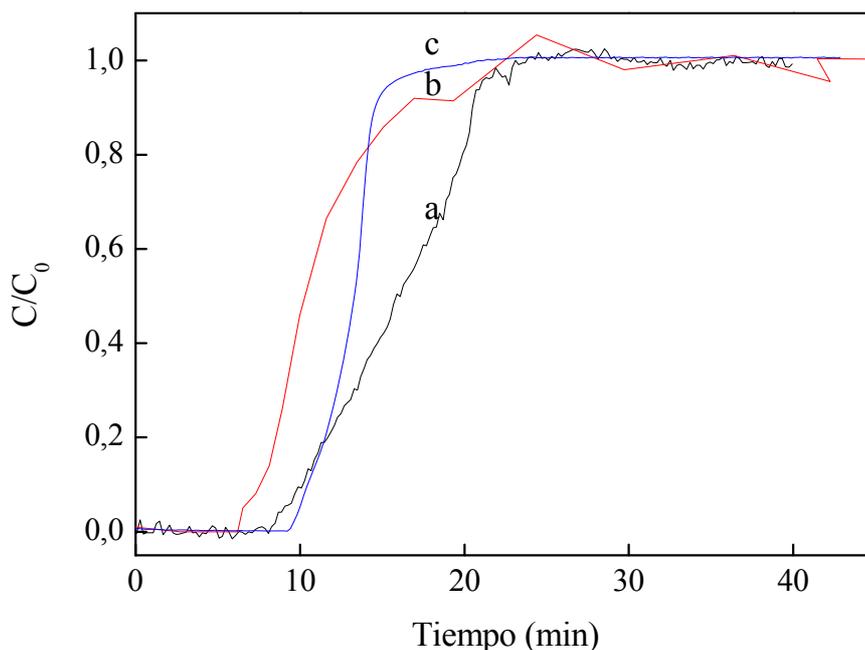


Figura 4: Curvas de quiebre relativas a la adsorción de tolueno a 100°C sobre: (a) HMOR, (b) Cs₂HMOR y (c) Cs₁₄HMOR. Condiciones: 100 mg. de muestra, 20 cm³/min, tolueno (8000 ppm)/N₂.

En la Figura 4 se observa un comportamiento de la adsorción de tolueno diferente respecto a las muestras sódicas. El tiempo en alcanzar la saturación del material es mucho menor, con lo cual se produce una menor cantidad de tolueno adsorbido.

Debe considerarse que los volúmenes de poros en las zeolitas originales son similares, siendo levemente mayor el de la muestra HMOR. Sin embargo, el catión de compensación de carga de la red, Na⁺ ó H⁺, modifica significativamente la basicidad de los oxígenos. En consecuencia, el cesio tiene menor incidencia sobre la capacidad de adsorción en los sólidos HMOR que en los NaMOR. En los materiales HMOR el catión H⁺, tiene un efecto negativo sobre la capacidad de adsorción, que el catión Cs⁺ no

alcanza a compensar. Esto puede ser justificado, ya que el H^+ es notablemente más electronegativo que el Cs^+ ; 2,1 frente a 0,79 eV. Entonces el H^+ tiene mayor peso en la electronegatividad media que el peso aportado por el cesio intercambiado.

En cambio en las muestras sódicas, el ión Na^+ tiene una electronegatividad de 0,93 eV, mayor a la del cesio (0,79), con lo cual un aumento del agregado de cesio va a repercutir directamente, disminuyendo la electronegatividad media, por ende aumenta la basicidad del átomo de oxígeno de la red produciendo un claro efecto sobre la capacidad de adsorción.

Zeolita tipo ZSM5. La Figura 5 muestra las curvas de ruptura correspondientes a la adsorción de tolueno a 100°C sobre los sólidos HZSM-5 con relación Si/Al de 15 y 140, y NaZSM-5 con Si/Al=10. En general todos los adsorbentes preparados a partir de ZSM5 presentan una capacidad de adsorción a 100°C entre 5 y 7 μ moles tolueno/g (Tabla IV.1).

En este caso el catión (Na^+ ó H^+) tiene poca influencia sobre la adsorción de tolueno adsorbido; a pesar de que la basicidad relacionada a los átomos de oxígenos disminuye de 0,1878 a 0,1669, considerando NaZSM5 (Si/Al=10) y HZSM5 (Si/Al=15).

Otra variable a tener en cuenta podría ser el volumen de poros, sin embargo para ambos sólidos es similar. Por lo tanto la capacidad de adsorción de tolueno a 100°C no se modificó a causa de este factor.

En consecuencia, debe analizarse un aspecto adicional al volumen de poro disponible y la basicidad del oxígeno de la red; como es la abertura y la distribución de los canales en la estructura zeolítica. La ZSM5, posee canales interconectados que forman una red tridimensional con una abertura del canal principal de 5,3 X 5,6 Å; similar al diámetro cinético de la molécula de tolueno que es de 5,8 Å [8]. Este hecho provoca un impedimento estérico para la adsorción del hidrocarburo en el interior de los canales de la zeolita. R. Malherbe y R. Wendelbo [8] observaron similar impedimento estérico cuando estudiaron la interacción de diferentes hidrocarburos aromáticos, como bencenos y xilenos, sobre la estructura de HZSM-5.

Otro aspecto a evaluar está vinculado con la influencia de la relación Si/Al, sobre la capacidad de adsorción. Si se comparan las curvas de ruptura (5 a), correspondiente al sólido HZSM-5 (Si/Al=140), con la curva (5 b) correspondiente al sólido HZSM-5 (Si/Al=15), se observa que la muestra con menor relación Si/Al posee mayor capacidad

de adsorción (ver Tabla IV.1). En este caso el material con menor relación Si/Al posee una carga mayor sobre los átomos de oxígenos que provoca un aumento de la basicidad.

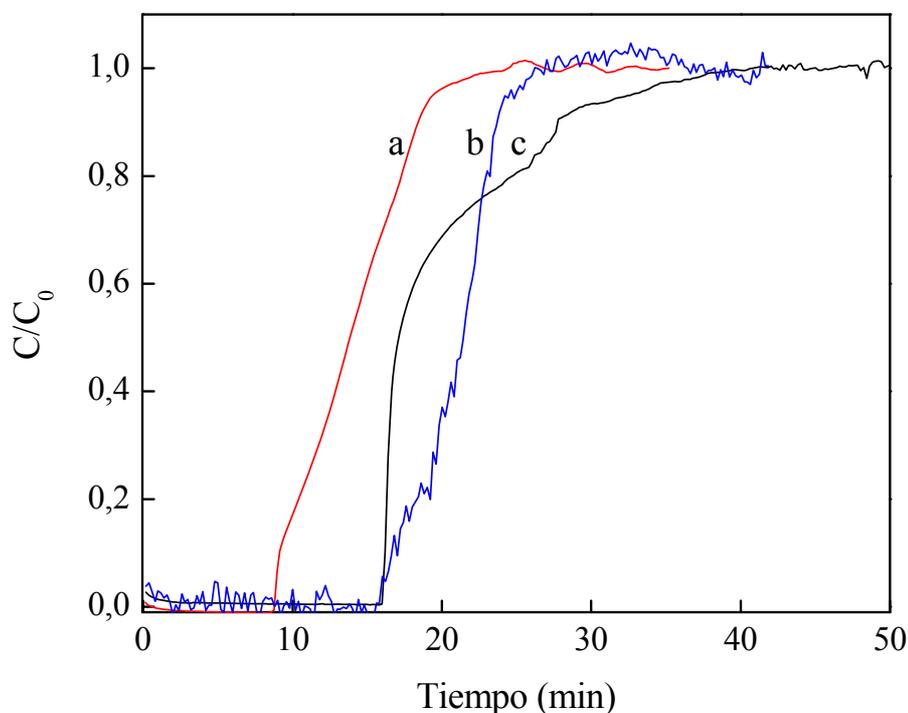


Figura 5: Efecto de la relación Si/Al sobre las curvas de ruptura relativas a la adsorción de tolueno a 100°C sobre (a) HZSM-5 [Si/Al=140], (b) HZSM-5 [Si/Al=15] y (c) NaZSM-5 [Si/Al=10]. Condiciones: 100 mg. de muestra, 20 cm³/min, tolueno (8000 ppm)/N₂.

En la Figura 6 se muestra el efecto inducido, por el agregado de cesio en la muestra NaZSM-5, sobre las propiedades de adsorción de tolueno. Se observa una disminución del tiempo de saturación de la muestra Cs₇NaZSM-5 con tolueno, respecto a la muestra NaZSM-5. Con lo cual el agregado de cesio está bloqueando el ingreso del tolueno. La disminución de la capacidad de adsorción de la muestra intercambiada con cesio, podría deberse al impedimento estérico; ya que el diámetro atómico del cesio, 3,3 Å [9] es comparable con el diámetro de los poros de la zeolita ZSM-5, 5,3 x 5,6 Å.

Entonces el intercambio de cesio por sodio provocaría una restricción del ingreso de tolueno que posee un diámetro cinético similar a la de los canales zeolíticos.

Harsh y colaboradores [10] mostraron que la incorporación y difusión de cesio estaba afectada por el tamaño de los canales zeolíticos. Otros autores como Su et al. [11] observaron que el agregado de cesio en canales de diámetro pequeños afectaba la ubicación de moléculas como el benceno en los sitios de adsorción. Mentzen y Gélin [12], también estudiaron como afecta el agregado de cesio la capacidad de adsorción de xilenos en estructuras tipo ZSM-5.

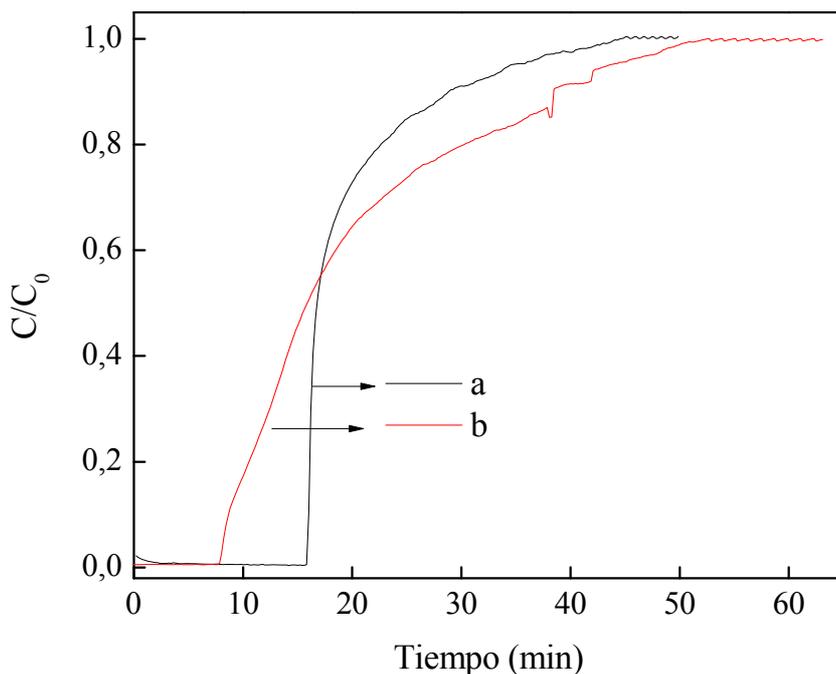


Figura 6: Efecto del agregado de cesio sobre las curvas de quiebre relativas de la adsorción de 8000 ppm de tolueno a 100°C sobre (a) NaZSM-5, (b) Cs₇NaZSM-5. Condiciones: 100 mg. de muestra, 20 cm³/min, tolueno (8000 ppm)/N₂.

IV.2. Determinación de los perfiles de desorción de tolueno con temperatura programada (TPD)

La técnica de TPD es aplicada para determinar las interacciones entre diferentes sistemas adsorbato/adsorbente [13]. La desorción a temperatura programada está basada en la quimisorción de un gas sobre un sólido y la posterior desorción del gas mediante un aumento de la temperatura a velocidad de calentamiento constante. Con este

experimento se determinó la cantidad de tolueno retenido a temperaturas superiores a la de adsorción y la temperatura del máximo de velocidad de desorción.

En la Figura 7 (A y B) se muestran los perfiles de desorción de tolueno a tres temperaturas distintas de adsorción 100, 150 y 200°C, correspondientes a las muestras NaMOR y HMOR respectivamente.

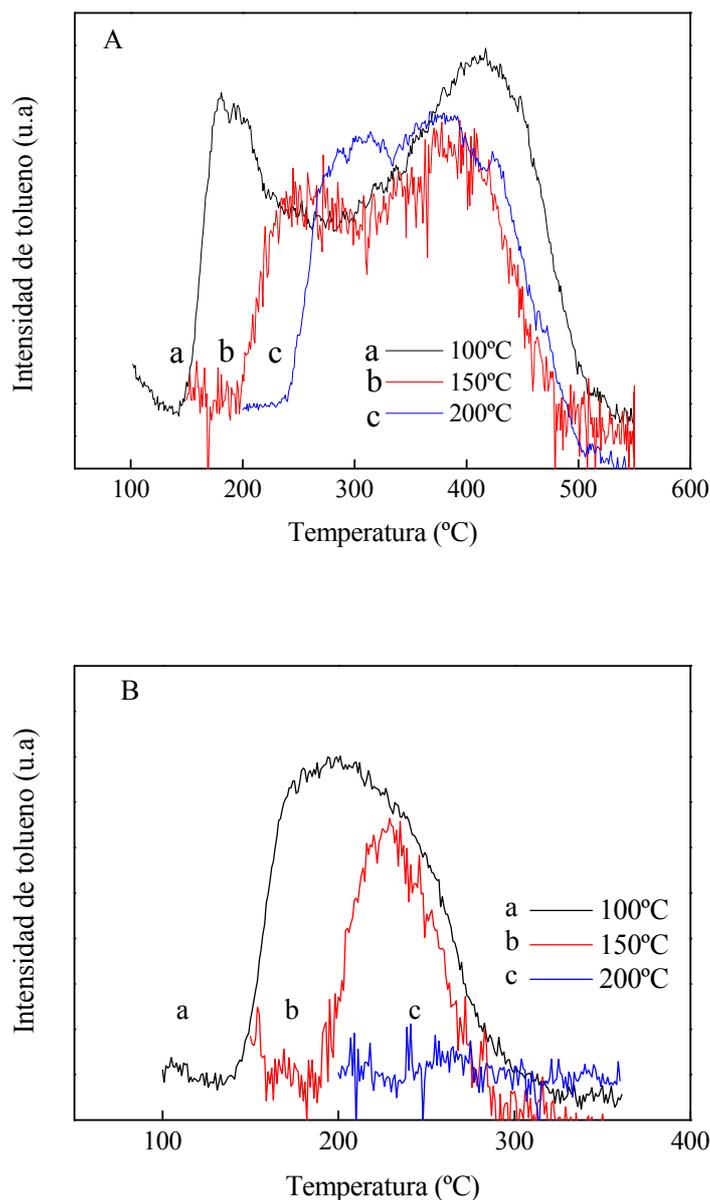


Figura 7: Curvas de desorción a temperatura programada (TPD) de tolueno adsorbido en (A) NaMOR y (B) HMOR a: (a) 100°C, (b) 150°C y (c) 200°C. Desorción con 30 cm³/min. de N₂ a 10°C/min, previa adsorción con tolueno (8000 ppm)/N₂.

Analizando los perfiles de desorción de tolueno, previa adsorción a 100°C, se observó que la desorción en la muestra NaMOR (Fig. 7.A) comienza a partir de los 150°C y presenta 2 picos, uno alrededor de los 180°C, que correspondería a tolueno más débilmente adsorbido; y otro alrededor de los 418°C asignado a tolueno con una elevada energía de interacción con la estructura. Elangovan y colaboradores [14] estudiaron la interacción de tolueno con H-MCM y Na-MCM; asignaron el primer pico de desorción a tolueno débilmente adsorbido en la superficie externa de los cristales de la zeolita y al segundo pico de desorción, a tolueno adsorbido más fuertemente debido a la presencia de los cationes Na^+ ó H^+ .

El perfil de desorción de tolueno, previa adsorción a 100°C en HMOR (Fig. 7.B), muestra un solo pico de desorción con un máximo alrededor de los 200°C.

La mayor temperatura de desorción en el sólido NaMOR comparada con la temperatura de desorción en la muestra HMOR indica que el tolueno interacciona más fuertemente con sitios donde está presente el catión Na^+ . Chourdary y Mantri [15] asignaron este comportamiento a la preferencia de los electrones π del anillo aromático por sitios básicos antes que con los silanoles terminales de las muestras protónicas.

Los perfiles de desorción también muestran que a medida que aumenta la temperatura de adsorción, disminuye el área de tolueno liberado, conforme aumenta la temperatura. Esto indica que hay una disminución de la energía de adsorción de tolueno a medida que aumenta la temperatura a la cual fue realizada la adsorción del hidrocarburo.

Siguiendo la misma metodología usada para estudiar las curvas de ruptura, en la Figura 8 se muestran los perfiles de desorción de tolueno adsorbido en las muestras NaMOR intercambiadas con 7 y 19% de cesio. Se observa que tanto en la muestra con 7% como en la que tiene 19% de cesio, la mayoría de las moléculas del hidrocarburo, adsorbidas a 100°C, quedan retenidas a temperaturas superiores a los 300°C.

Comparando la cantidad de moléculas de tolueno retenidas en las muestras intercambiadas con Cs, Fig. 8 (curvas b y c), con la cantidad retenidas en el sólido sin intercambiar NaMOR Fig. 8 (curva a), vemos que el agregado de Cs produce un aumento en la relación (moles desorbidos en el pico de mayor temperatura/moles desorbidos en el pico de menor temperatura), lo cual está en concordancia con una mayor interacción del tolueno a medida que aumenta la basicidad.

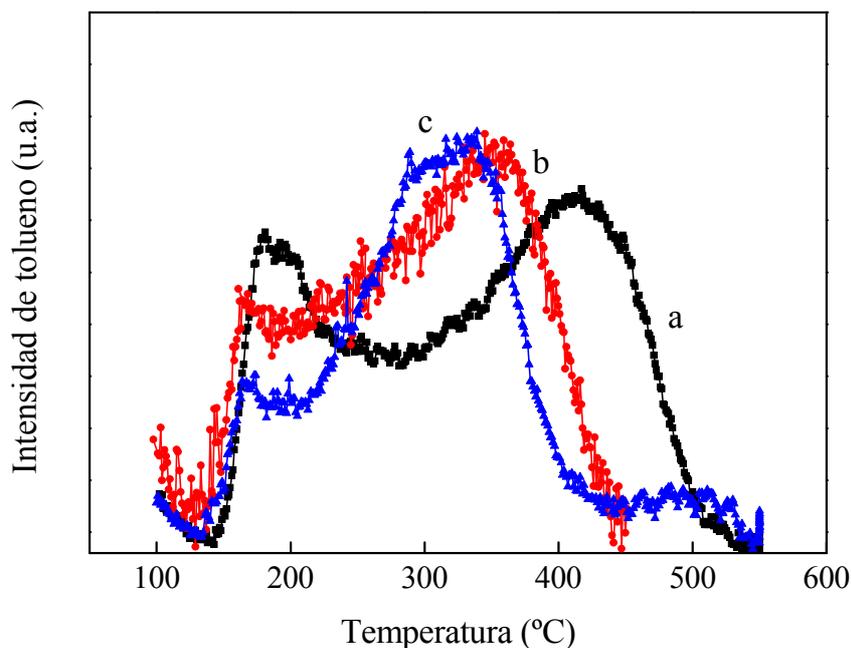


Figura 8: Curvas de desorción a temperatura programada (TPD) de tolueno adsorbido a 100°C sobre las muestras (a) NaMOR y (b) Cs₇NaMOR y (c) Cs₁₉NaMOR. Barrido con 30 cm³/min. de N₂ a 10°C/min, previa adsorción con tolueno (8000 ppm)/N₂.

Tabla IV.2: Coeficientes de retención de tolueno a temperaturas superiores a los 100°C

Adsorbente	Moles adsorbidos ^(a) (μmoles/g)	μmoles desorbidos (Φ (%)) ^(b)	
		1° Pico	2 ^{do} Pico
NaMOR	13,42	3,7 (27,6)	5,07 (37,8)
Cs ₇ NaMOR	8,91	1,05 (11,8)	5,70 (63,7)
Cs ₁₉ NaMOR	5,50	0,42 (7,6)	4,27 (77,7)

^(a) Moles de tolueno adsorbidos a 100°C, determinados de las curvas de ruptura.

^(b) Φ: Q^D/Q^A: Porcentaje de moles de tolueno retenidos a temperaturas superiores a la temperatura de adsorción.

Lo expresado en las líneas anteriores se resume en la Tabla IV.2, donde se calcularon los moles de tolueno correspondientes a las dos zonas de desorción mostradas en la Figura 8. La determinación del área de desorción correspondiente a los dos picos de

tolueno, en las tres muestras, se realizó mediante el uso de una función gaussiana, cuyo máximo coincide con la máxima temperatura de desorción de cada pico.

Con esto se pone de manifiesto que el agregado de cesio aumenta la capacidad de mantener hasta mayores temperaturas los moles de tolueno adsorbidos.

En la Figura 9 se muestran los perfiles de desorción de tolueno (adsorbido a 100°C) de HMOR y Cs₁₄HMOR.

Las curvas presentan un comportamiento bien diferenciado. La presencia del catión Cs⁺ aumenta la estabilidad de las moléculas de tolueno ya que la desorción se completa a 370°C; mientras que en HMOR el tolueno fue liberado completamente a menos de 300°C.

También es posible distinguir que en Cs₁₄HMOR el tolueno es desorbido en dos etapas, evidenciado por los dos picos de desorción, uno cercano a los 180°C y el otro a los 300°C.

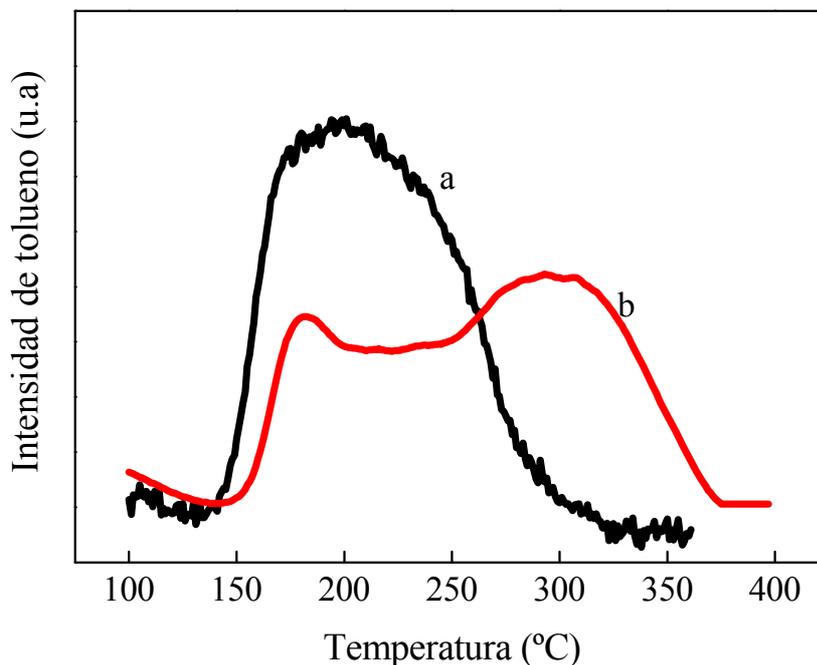


Figura 9: Curvas de desorción a temperatura programada (TPD) de tolueno, previa adsorción a 100°C de tolueno (8000 ppm)/N₂ sobre las muestras (a) HMOR, (b) Cs₁₄HMOR.

El agregado de cesio aporta sitios básicos a la estructura de la zeolita, con lo cual se aumenta la fuerza de interacción con el anillo aromático del tolueno.

A continuación se muestran los perfiles de desorción de tolueno de las muestras tipo ZSM-5. La estructura tridimensional del material afecta la forma de la desorción, por lo tanto es bueno recordar que la estructura de este material (ZSM-5) difiere de la estructura de la NaMOR por las siguientes características: La red ZSM-5 exhibe un sistema de canales de dos dimensiones y un anillo de 6 miembros, con apertura de canales de $5,3 \times 5,6 \text{ \AA}$ y $5,1 \times 5,5 \text{ \AA}$, en cambio la estructura MOR posee un sistema de canales de una dimensión y el diámetro del canal principal es de $6,5 \times 7,0 \text{ \AA}$ [8].

En la Figura 10 se analizan los perfiles de desorción de tolueno, de dos sólidos HZSM-5 con diferente relación Si/Al: (a) 15 y (b) 140; desde la temperatura de adsorción de 100°C hasta la temperatura para la cual no se detectó la señal correspondiente al fragmento de mayor intensidad de tolueno ($m/e=91$).

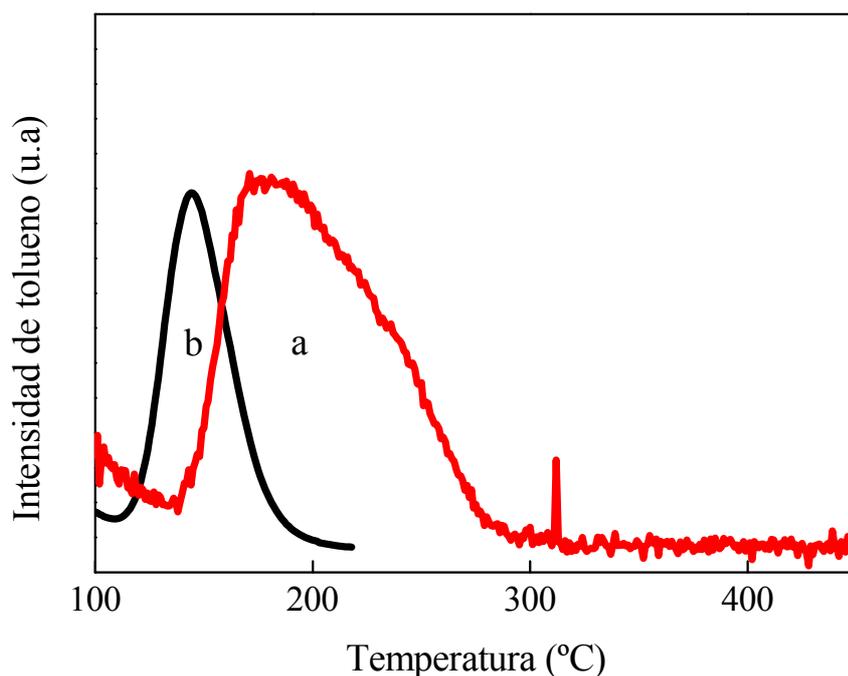


Figura 10: Efecto de la relación Si/Al sobre las desorción a temperatura programada (TPD) de tolueno, previa adsorción a 100°C ($8000 \text{ ppm tolueno}/\text{N}_2$) sobre las muestras HZSM-5, (a) Si/Al=15 y (b) Si/Al=140.

Se observó que la muestra con relación Si/Al=15 (curva a) desorbió el hidrocarburo a una temperatura mayor que la muestra con mayor relación (curva b). El tolueno es

retenido hasta 280°C en el sólido HZSM-5 con elevado contenido de aluminio, en cambio en la muestra HZSM-5 con baja carga de aluminio, es retenido tan solo hasta los 190°C. Consecuentemente un mayor contenido de aluminio favorece tanto la adsorción del hidrocarburo como así también la retención del mismo a mayor temperatura. Esto se debe a que la mayor parte de la interacción del hidrocarburo se produce con los cationes de compensación, al haber mayor número de átomos de aluminio, mayor es el número de átomos de compensación presentes en la red. Denayer y colaboradores [16] estudiaron el efecto de la relación Si/Al de la zeolita H-Faujasita sobre la adsorción de alcanos, alquenos y aromáticos, determinando que el aumento de la energía de interacción de compuestos aromáticos con muestras con menor relación Si/Al se debía al mayor número de átomos de aluminio en la red.

En la Figura 11 se muestran los perfiles de desorción de tolueno de NaZSM-5 (a) y se compara con el perfil de una muestra Cs₇NaZSM-5(b).

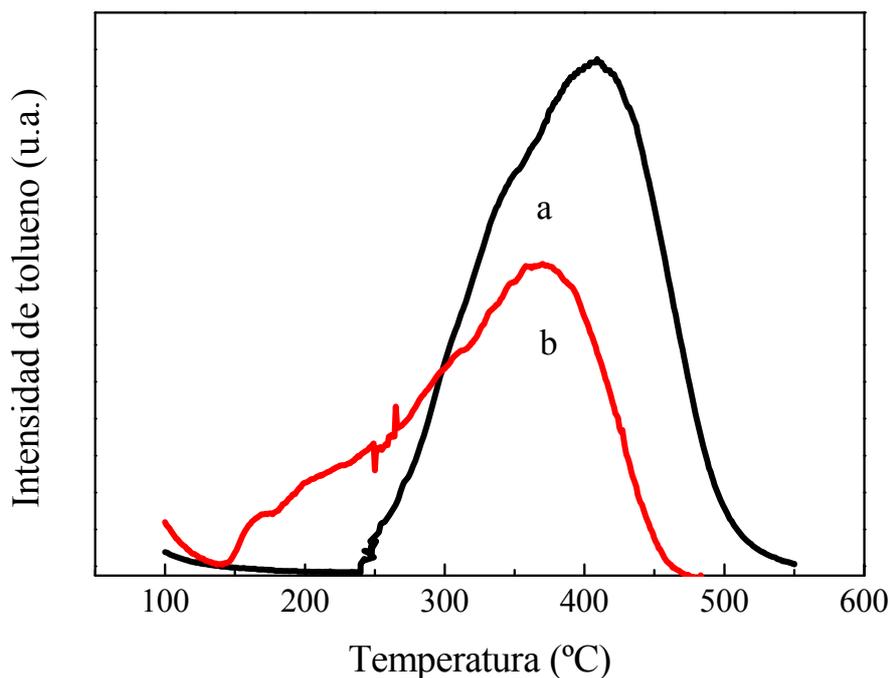


Figura 11: Desorción a temperatura programada de tolueno, previa adsorción a 100°C con una corriente de 8000 ppm de tolueno/N₂, sobre la muestra (a) NaZSM-5 y (b) Cs₇NaZSM-5.

En este caso se observó que el agregado de un metal voluminoso, como es el caso del cesio, provoca una disminución en la cantidad de tolueno retenido, si es comparado con

el hidrocarburo retenido por el sólido sin intercambiar (ver coeficiente Φ tabla IV.1). Lo que está sucediendo con este material adsorbente es que el agregado de cesio está bloqueando los canales de la zeolita evitando el ingreso en determinados sitios de adsorción, generando una menor interacción de tolueno con el material.

Otro aspecto importante de resaltar si comparamos el perfil de la Fig. 10 (a), con el de la Fig. 11 (a) correspondiente a HZSM-5 y NaZSM-5 respectivamente, es que la muestra NaZSM-5 retiene el hidrocarburo a más de 400°C, mientras que la muestra HZSM-5 lo retiene tan solo hasta 200°C aproximadamente. Nuevamente se observa que la presencia de sitios básicos (que no obstruyen los poros de la zeolita), aumenta la estabilidad del tolueno adsorbido.

Como cierre de esta sección y a modo de resumen se puede decir que tanto la capacidad de adsorción como la estabilidad térmica del tolueno en el material adsorbente se ven fuertemente influenciadas por la estructura del sólido, las propiedades químicas del mismo como son la acidez y la basicidad, y por las variables del proceso de adsorción, como son la temperatura de adsorción, la concentración del adsorbato, el tratamiento realizado al material adsorbente, etc.

Considerando las zeolitas originales se puede señalar que, las muestras que contienen sodio como catión de compensación, poseen mayor capacidad de adsorción y una mayor capacidad de retención del hidrocarburo a medida que aumenta la temperatura a la cual se expone el sólido.

El orden propuesto es el siguiente: NaMOR >HMOR, NaZSM-5 >HZSM-5.

Con respecto al intercambio iónico de los metales de compensación por un metal con mayor basicidad, se observa que éste aumenta la capacidad de retención del hidrocarburo en la red, siempre y cuando no afecte las propiedades físicas del sólido, como es el volumen de poro, o produzca el bloqueo de los canales. En consecuencia los mejores resultados se obtuvieron con baja carga de cesio.

IV. 3. Determinación de las isotermas de adsorción

El equilibrio de adsorción de tolueno sobre los diferentes materiales se llevó a cabo mediante el uso del sistema de flujo dinámico (mostrado en el capítulo II). Las isotermas de adsorción fueron obtenidas mediante la construcción de diferentes curvas de ruptura a distintas concentraciones de tolueno en fase gas (en la alimentación), a partir de éstas se calcularon los moles de tolueno adsorbido a una determinada presión parcial del gas y una dada temperatura del sólido.

El proceso de adsorción se realizó a diferentes temperaturas (100, 150 y 200°C). La concentración de la mezcla alimentada (tolueno/N₂) fue modificada mediante la variación de la temperatura (entre -9°C y 50°C) del baño termostático donde se encuentra el tolueno puro. El caudal de N₂ que atraviesa los saturadores fue de 16 cm³/min, constante en todos los experimentos.

Una vez alcanzada la saturación del sólido, se determinó la cantidad adsorbida y se procedió a realizar la desorción del hidrocarburo adsorbido, para poder iniciar otra vez el proceso de adsorción a otra concentración de adsorbato.

Con los valores obtenidos, se construyeron las isotermas de adsorción experimentales y se comparó con las isotermas de adsorción obtenidas mediante una aproximación usando la ecuación de Langmuir (ecuación IV.4).

$$Q = \frac{Q_s KP}{1 + KP} \quad (\text{ec. IV.4})$$

donde:

Q= cantidad adsorbida (mmol/g)

Q_s= cantidad máxima adsorbida (mmol/g)

K= constante de adsorción a la temperatura de adsorción (kPa⁻¹)

P= presión parcial de tolueno en la corriente de tolueno/N₂ (KPa)

La constante de adsorción fue determinada con los datos experimentales a partir de la linealización de la ecuación de Langmuir. El valor de la constante de adsorción encontrado se empleó en el modelo para construir la isoterma de adsorción teórica empleando la ecuación IV.4.

En la Figura 12 (A y B) se presentan las isothermas de adsorción de tolueno a 100°C sobre mordenita y ZSM5 respectivamente. En esta figura se muestra la cantidad adsorbida medida experimentalmente (puntos) y las isothermas modeladas (líneas).

En las cuatro muestras, podemos observar que las isothermas de adsorción son coincidentes con la forma de las isothermas tipo I, según la clasificación propuesta por Brunauer [17], correspondientes a sólidos microporosos.

En la Figura 12 A se muestra la isoterma de adsorción de tolueno para la muestra NaMOR y se compara con la isoterma de adsorción del sólido HMOR; observándose una mayor capacidad adsorción de la muestra NaMOR, lo cual es atribuido a que los hidrocarburos aromáticos poseen mayor interacción con sitios de mayor basicidad. Choudhary y Mantry [15] estudiaron la interacción de diferentes hidrocarburos aromáticos sobre H-MCM y Na-MCM donde concluyeron que el aumento de la adsorción del tolueno con Na-MCM respecto H-MCM se debe a la fuerte interacción de los electrones π del tolueno con los cationes Na^+ . Similar efecto fue reportado por Beerdsen y colaboradores al adsorber HC lineales sobre mordenitas modificadas [18].

En la Figura 12 B se muestran las isothermas de adsorción de tolueno sobre los sólidos tipo ZSM-5, tanto en su forma protónica como en su forma sódica. Comparando la capacidad de adsorción en estas dos muestras, tenemos un comportamiento similar al ocurrido con las muestras tipo mordenita, donde la capacidad de adsorción de tolueno a 100°C es mayor en la muestra sódica.

Teniendo en cuenta la capacidad de adsorción del sólido MOR (Fig. 12 A) notamos que este material posee mayor capacidad de adsorción de tolueno que el sólido ZSM5. Este efecto podría estar relacionado a los canales tridimensionales de la ZSM-5 y al tamaño de los mismos, siendo más pequeños que la estructura MOR, con lo cual en este caso tenemos un impedimento estérico, evitando el ingreso del tolueno.

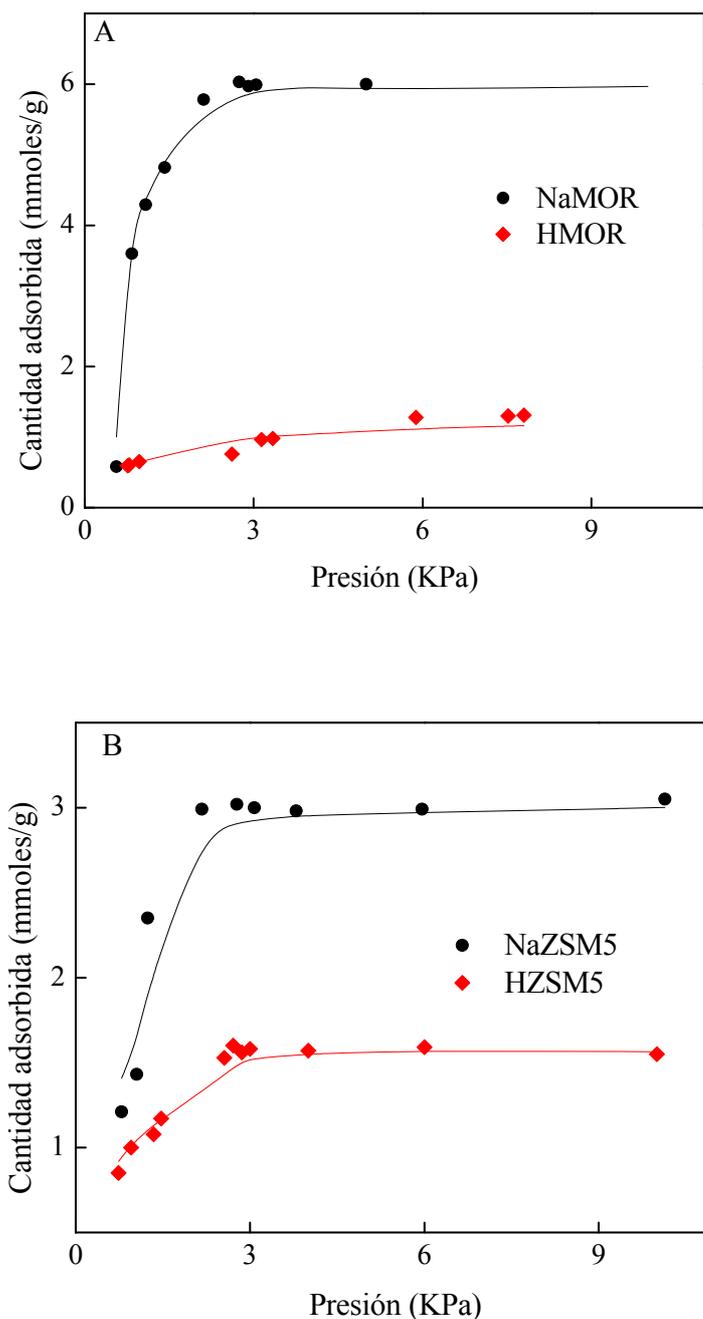


Figura 12: Isotermas de adsorción de tolueno a 100°C sobre dos sólidos microporosos: (A) NaMOR y HMOR, y (B) NaZSM-5 y HZSM-5. Los símbolos representan los datos experimentales y las líneas continuas el fito con el modelo de Langmuir.

En la Figura 13 (A y B) se presenta el efecto de la temperatura sobre la capacidad de adsorción de tolueno de los sólidos NaMOR y HMOR, respectivamente. Las isotermas

de adsorción son mostradas a 100, 150 y 200°C, lo cual permitió calcular la constante de adsorción a las tres temperaturas en cuestión.

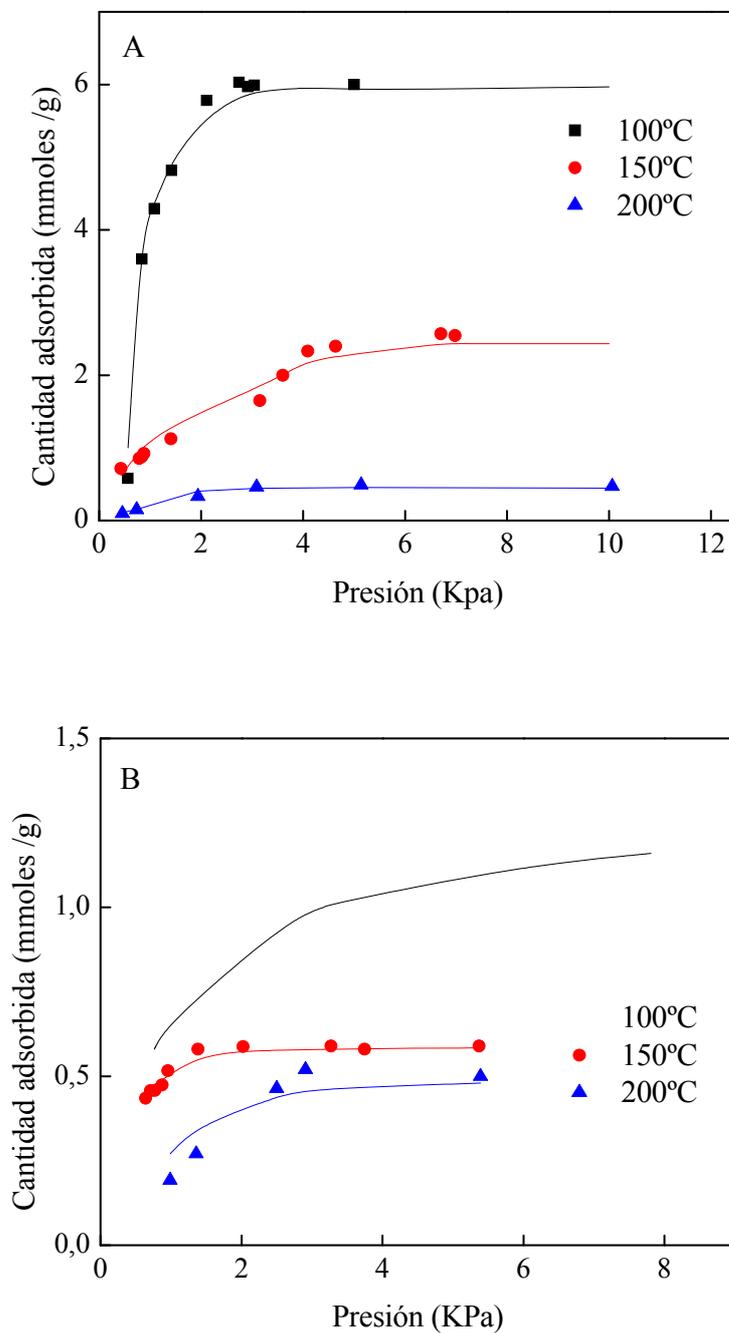


Figura 13: Isothermas de adsorción de tolueno a diferentes temperaturas sobre: (A) NaMOR y (B) HMOR. Los símbolos representan los datos experimentales y las líneas continuas el fiteo con el modelo de Langmuir.

En estas graficas observamos la dependencia de la cantidad de tolueno adsorbido con la temperatura, donde la capacidad de adsorción del material es inversamente proporcional a la temperatura del sólido. Esto explica que a medida que aumenta la temperatura, la presión en llegar a la meseta (“plateau”) de la isoterma, es menor. Por lo tanto a mayores temperaturas, a menor presión gas se llega más rápidamente a la saturación de los poros [19].

En la Figura 14 (A) se presentan las isotermas de adsorción de tolueno a 100°C en NaMOR, modificadas con 7 y 19% de cesio; y en la Figura 14 (B) el efecto de la temperatura en la adsorción de tolueno en Cs₇NaMOR.

Al modificar la muestra NaMOR con distinto agregado de Cs, 7 y 19 %, (Fig. 14 A) se observó que el incremento del contenido metálico produce una disminución del tolueno adsorbido, debido a que una elevada cantidad de Cs en la estructura, que obstruye los canales zeolíticos, evitando la adecuada interacción entre el hidrocarburo, el sólido y los cationes de intercambio.

La Figura 14 B muestra que a medida que aumenta la temperatura de adsorción, disminuye la cantidad de tolueno adsorbido. Debe señalarse que en estas muestras modificadas con cesio, la variación entre la cantidad adsorbida 100°C y la cantidad adsorbida a mayores temperaturas es menor, con lo cual de alguna manera el cesio aporta ciertas propiedades que hacen que el tolueno tenga mayor interacción con la estructura a temperaturas elevadas.

La mayoría de las isotermas de adsorción de tolueno, obtenidas para cada uno de los materiales zeolíticos mediante el empleo de los datos experimentales, mostraron una buena aproximación de la ecuación de Langmuir. En algunas muestras se presentaron pequeñas desviaciones del modelo de Langmuir, seguramente debido a interacciones adsorbato-adsorbato tratando de situarse en el mismo sitio de adsorción, o también producto de heterogeneidad de la superficie del adsorbente. Kaliaguine y colaboradores [2] observaron un comportamiento similar cuando estudiaron la interacción de tolueno en U-ZSM5 justificando la desviación de su modelo propuesto a la aparición de diferentes interacciones adsorbato-adsorbente a diferentes presiones de tolueno y diferentes temperaturas de adsorción. Bliet y colaboradores [19] observaron que sus datos experimentales ajustaban mejor al modelo de Langmuir en la región de bajas presiones de adsorbato, producto de un efecto de la interacción adsorbato-adsorbato, en

cambio a elevadas presiones de adsorbato comenzaban a ocurrir otros fenómenos en la superficie del material.

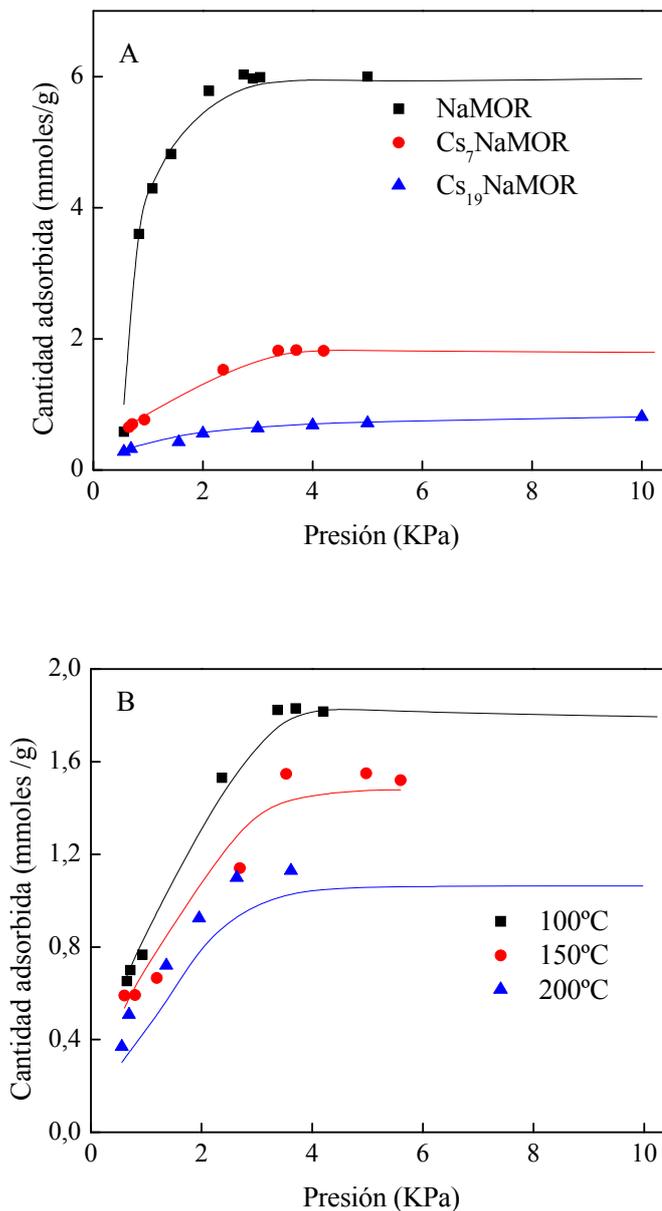


Figura 14: Isothermas de adsorción de tolueno, (A) efecto del agregado de cesio sobre la capacidad de adsorción en NaMOR y (B) efecto de la temperatura sobre la capacidad de adsorción de tolueno de Cs₇NaMOR. Los símbolos representan los datos experimentales y las líneas continuas el fito con el modelo de Langmuir.

Del análisis de las isotermas de adsorción, en la Tabla IV. 3 se muestra la capacidad máxima de adsorción de tolueno a diferentes temperaturas y los valores de la constante de adsorción obtenidos mediante el ajuste de los datos experimentales. Los valores de las constantes de adsorción para el hidrocarburo en estudio expresan que cada uno de los sólidos tiene distinta afinidad de acuerdo a las características estructurales y químicas del adsorbente.

Tabla IV.3: Capacidad máxima de adsorción de tolueno en condiciones de equilibrio y constante de adsorción

Muestra	Temperatura de ads. (°C)	Capacidad máxima de adsorción (mmoles/g)	Constante de ads. (Kpa ⁻¹)
NaMOR	100	5,8	1,74
	150	2,5	0,63
	200	0,5	0,38
Cs ₇ NaMOR	100	1,8	0,76
	150	1,5	0,57
	200	1,1	0,40
Cs ₁₉ NaMOR	100	0,7	0,90
HMOR	100	1,2	1,06
	150	0,6	0,53
	200	0,5	0,37
NaZSM-5	100	2,9	1,07
HZSM-5	100	1,5	1,01

En la Figura 15, a modo de ejemplo se muestra el resultado de linealizar las isotermas de adsorción de tolueno correspondientes a la muestra NaMOR a diferentes temperaturas, a partir de la cual se calculó la constante de adsorción.

El proceso de adsorción es un proceso espontáneo durante el cual pasan moléculas del estado gaseoso desordenado a un estado adsorbido más ordenado, impuesto por la superficie del material adsorbente. Bajo estas condiciones la variación de la entalpía (ΔH) del proceso de adsorción es exotérmica ($\Delta H < 0$) y por lo tanto favorecido por la disminución de la temperatura.

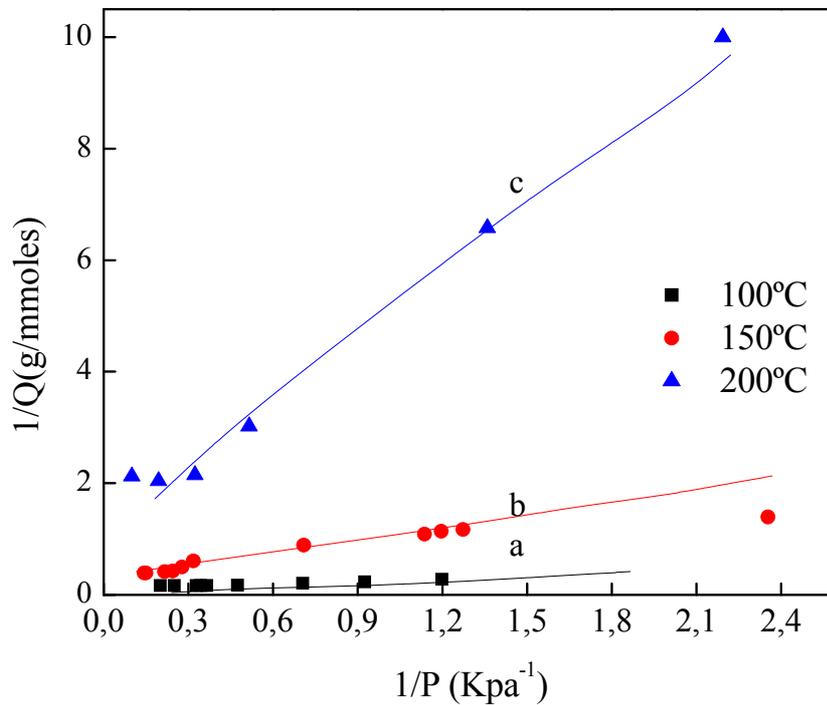


Figura 15: Isothermas de Langmuir linealizadas. Adsorción de tolueno sobre NaMOR: (a) 100°C, (b) 150°C y (c) 200°C

El calor de adsorción ΔH , fue evaluado a partir de los datos de las constantes de adsorción, usando la ecuación de Van't Hoff (ec. IV.6) para el equilibrio de adsorción [20-22].

$$\left[\frac{d \ln K}{d(1/T)} \right] = \frac{-\Delta H}{R} \quad (\text{ec.IV.6})$$

donde K es la constante del equilibrio de adsorción y T es la temperatura de adsorción. R es la constante universal de los gases.

El calor de adsorción del tolueno en la muestra NaMOR fue mayor comparado con el de la muestra intercambiada con 7% de cesio, -22,52 KJ/mol y -9,32 KJ/mol respectivamente, confirmando una mayor interacción con el sólido sin intercambiar. Comparando el calor de adsorción de la muestra NaMOR con el calor de adsorción

determinado en el sólido HMOR (-15,55 KJ/mol), se observó que es mayor en NaMOR, esto seguramente es debido a que los cationes Na^+ favorecen la interacción con aromáticos. Choudhary y Mantry estudiaron la adsorción de tolueno en Na-MCM y en H-MCM observando un mayor valor del calor de adsorción en las muestras sódicas que en las protónicas (-49,9 KJ/mol y -47 KJ/mol respectivamente) [15].

IV. 4. Determinación de los parámetros difusivos

Los coeficientes de difusión cristalina del tolueno por diferentes matrices de zeolitas fueron determinados mediante el empleo del método de pulso cromatográfico, procesando los datos experimentales utilizando el método de los momentos.

El primer y segundo momento, μ_1 y μ'_2 respectivamente fueron calculados usando la señal del detector $H(t)$ y el tiempo en segundos, aplicando la formula de Simpson de acuerdo a la siguiente definición [23]:

$$\mu_1 = \frac{\int_0^{\infty} tH(t)dt}{\int_0^{\infty} H(t)dt}$$

$$\mu'_2 = \frac{\int_0^{\infty} (t - \mu_1)^2 H(t)dt}{\int_0^{\infty} H(t)dt}$$

En la Tabla IV. 4 se muestran los momentos de primer y segundo orden de los pulsos cromatograficos de tolueno sobre la muestra NaMOR, a diferentes temperaturas de columna y un caudal constante de 0,5 cc/seg.

Se puede observar que μ_1 y μ'_2 disminuyen con el aumento de temperatura, consecuentemente la difusividad cristalina por los poros de la zeolita aumenta con el aumento de la temperatura.

Tabla IV.4: Momentos cromatográficos de los pulsos de tolueno sobre NaMOR a diferentes temperaturas de adsorción

T ($^{\circ}\text{C}$)	μ_1 (seg)	μ'_2 (seg) ²
250	1045,46	3,14E6
300	436,5	5,61E5
350	134,9	3,05E5
400	92,26	6,36E3

En la Figura 16 se muestra gráficamente el comportamiento de los momentos con la temperatura. Se puede observar una disminución de ambos momentos con el incremento de la temperatura del lecho.

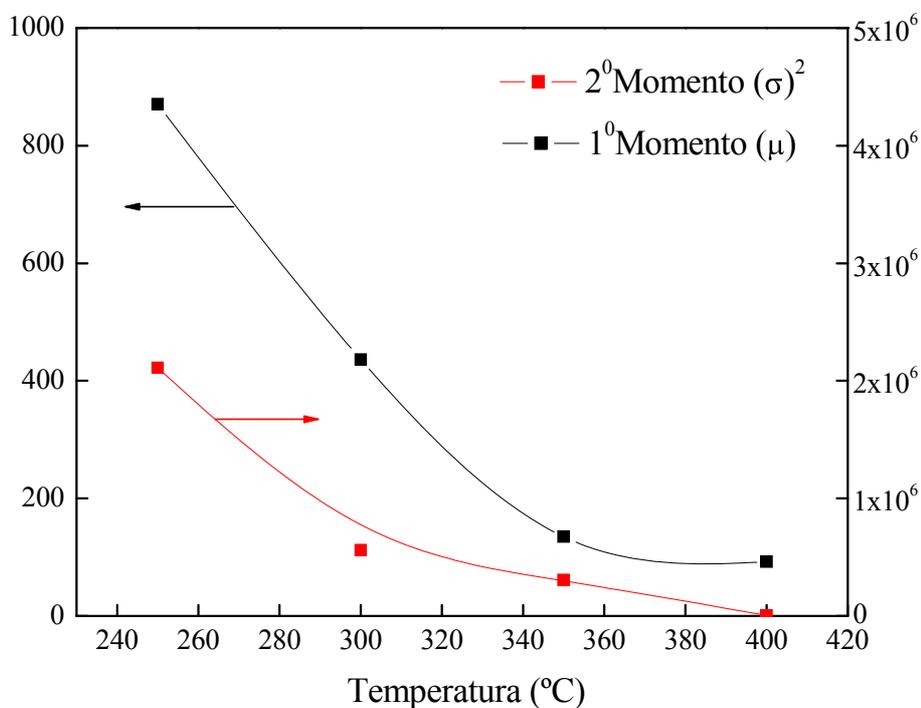


Figura 16: Momentos de primer y segundo orden en función de la temperatura de columna.

El tiempo de retención de la elución de un pico es controlado por dos factores, la constante de adsorción, que a su vez depende de la temperatura y de la velocidad del gas carrier [24].

En la Figura 17 y 18 se muestran los perfiles de los cromatogramas de elución de tolueno de la muestra NaMOR y Cs₇NaMOR respectivamente. Los cromatogramas son

mostrados a diferentes temperaturas de columna. Podemos observar un leve corrimiento hacia menores valores del tiempo de retención a medida que aumenta la temperatura a la cual fue realizado el experimento. Aquí se pone de manifiesto lo expresado anteriormente donde se dice que a medida que aumenta la temperatura disminuye la constante de adsorción de los compuestos y por ende el tolueno fluye a tiempos menores de la columna cromatográfica.

Se puede notar la aparición de una cola que va disminuyendo lentamente con el tiempo, lo cual hace referencias a la presencia de un control difusional intracristalino [25].

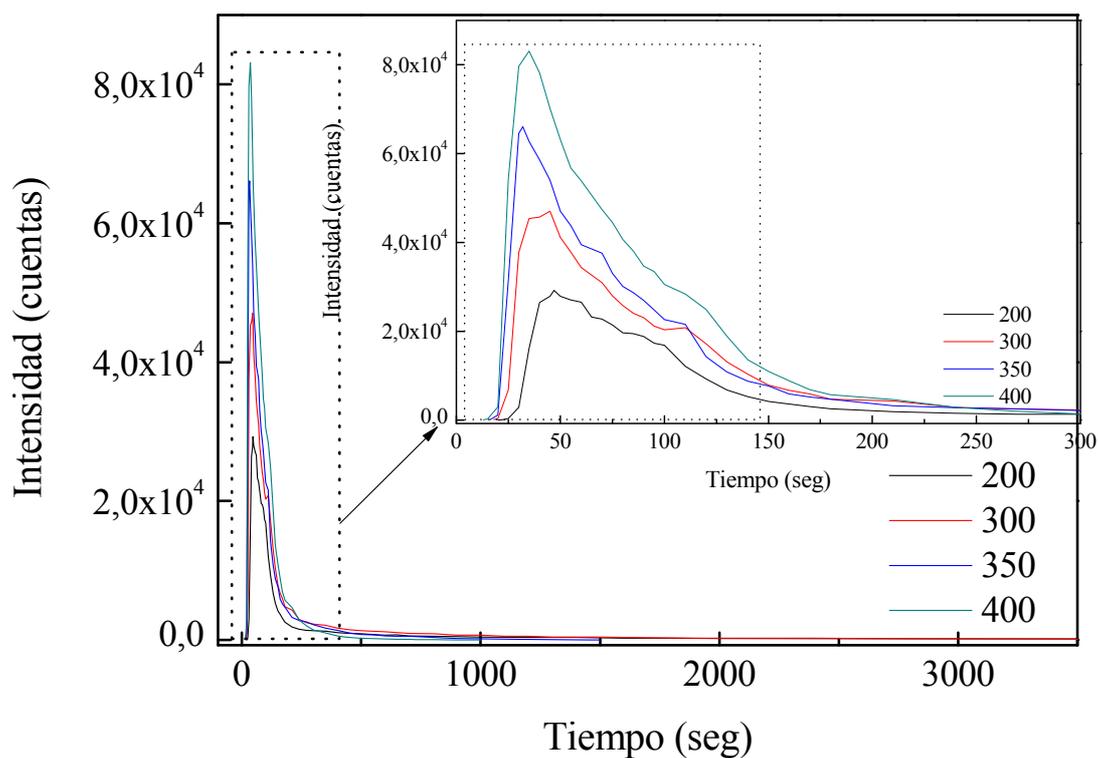


Figura 17: Pulso cromatografico de 10 µL. de tolueno sobre NaMOR a diferentes temperaturas de columna.

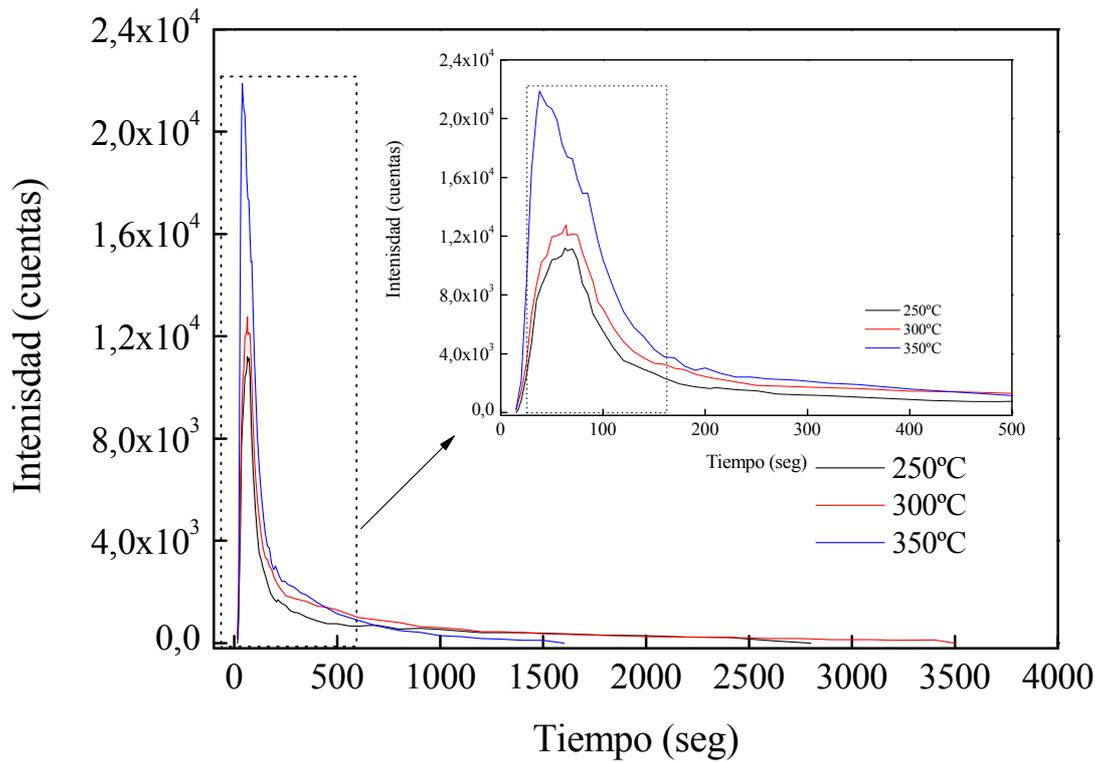


Figura 18: Pulso cromatografico de 10 µL. de tolueno sobre Cs₇NaMOR a diferentes temperaturas de columna.

Aquí al igual que lo ocurrido con el soporte sin intercambiar observamos un efecto de la constante de adsorción, provocando un retraso en la elución del pico producto de la temperatura del sistema. En este caso se observa que a mayor temperatura tenemos un corrimiento mayor a menor tiempo de retención, con lo cual podemos decir que el cesio aumenta la interacción con el hidrocarburo.

En la Tabla IV.5 se muestran los parámetros de difusión encontrados con el cálculo de los momentos para la muestra NaMOR como así también para las muestras NaMOR que contienen 2, 7 y 19% de cesio.

Se puede observar que el agregado de cesio produce una disminución de la difusividad por los canales de la zeolita, pero a su vez produce un aumento de la constante de adsorción. De esta forma se comprueba que el agregado de cesio produce un retraso en la elución del tolueno por la red zeolítica, y a la vez un aumento de la constante de adsorción, con lo cual estamos ante dos efectos positivos producidos por el cesio. Los

soportes retienen hidrocarburos a baja temperatura y luego los liberan a temperaturas elevadas.

Tabla IV.5: Parámetros difusivos y constante de adsorción de terminada por el método de los momentos.

<i>Muestra</i>	<i>Temperatura (°C)</i>	<i>D_c (cm²*seg⁻¹)</i>	<i>K (adimensional)</i>
NaMOR	250	4,69E-17	12,02
	300	1,19E-16	4,630
	350	7,20E-16	1,080
	400	4,83E-15	0,453
Cs ₂ NaMOR	250	4,95E-17	21,76
	300	9,44E-17	10,92
	350	1,29E-16	6,330
	400	5,72E-16	1,630
Cs ₇ NaMOR	200	7,90E-17	15,51
	250	7,88E-17	11,66
	300	2,80E-16	2,940
	350	9,16E-16	0,897
	400	3,49E-15	0,660
Cs ₁₉ NaMOR	250	5,25E-16	0,651
	300	2,42E-15	0,237
	350	8,08E-15	< 0,237
	400	1,03E-14	< 0,237

Como conclusión de este análisis se puede observar que el agregado de cesio en bajas cantidades produce un aumento en la constante de adsorción, con lo cual se produce un aumento en la capacidad de retención de los moles de tolueno adsorbidos en el sólido a temperaturas superiores a la cual fue adsorbido.

La dependencia de la difusión con lo temperatura puede ser representada por una expresión de tipo Arrhenius ecuación IV. 7 [26].

$$D_{poro} = D_{poro}^0 e^{-E_{dif} / RT} \quad (\text{ec. IV. 7})$$

Al linealizar la expresión anterior se llega que

$$\ln(D_{\text{poro}}) = \ln D_{\text{poro}}^0 - E_{\text{dif}} / RT \quad (\text{ec.IV.8})$$

Donde D_{poro} representa la difusividad cristalina calculada a una cierta temperatura de adsorción, E_{dif} hace referencia a la energía de activación de la difusión, R es la constante universal de los gases, 8,314 KJ/molK y T hace referencia a la temperatura de adsorción del tolueno en kelvin.

La Figura 19 muestra a modo de ejemplo la variación con la temperatura del coeficiente de difusión ($\ln D_c$) y de la constante de adsorción ($\ln K$) de tolueno para la muestra Cs_7NaMOR estudiada previamente.

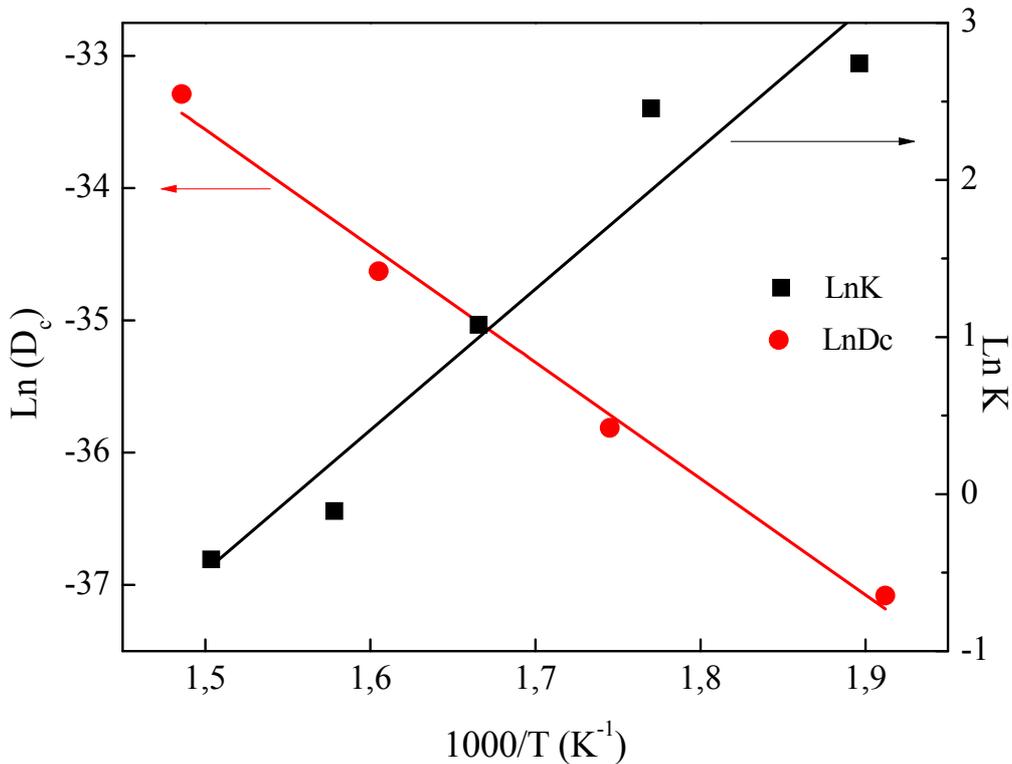


Figura 19: Gráfica de Arrhenius de (■) la constante de adsorción, K y de (●) la constante de difusividad cristalina D_c , para la adsorción de tolueno en Cs_7NaMOR . Los símbolos representan los valores experimentales y la línea continua corresponde al fito de Arrhenius.

En la Tabla IV.6 se expresan los valores encontrados de la E_{dif} y del factor preexponencial D_0 (cm^2/seg).

Tabla IV.6: Energía de activación para la difusión

Muestra	D_0 (cm^2/seg)	E_{dif} (KJ/mol)
NaMOR	7,97E-10	73,11
Cs ₂ NaMOR	2,10E-14	26,14
Cs ₇ NaMOR	3,27E-10	66,34
Cs ₁₉ NaMOR	1,34E-8	74,12

En esta tesis el valor de energía de activación de la difusión del tolueno en la muestra NaMOR es de 73,11 KJ/mol lo cual es comparable a los datos reportados en la bibliografía. Como ejemplo se cita a Mosuda et al. que calcularon la energía de activación de la difusividad del tolueno, benceno y xileno en materiales tipo MFI modificados, determinando en el caso del tolueno un valor de 51 KJ/mol.

Con el fin de verificar que el método empleado para calcular los parámetros difusivos y la constante de adsorción fue aplicado correctamente se hicieron experimentos a diferentes velocidades del flujo circulante por la columna cromatográfica. En la Figura 20 se expresan los valores del primer momento respecto a la velocidad del flujo para la muestra NaMOR, Cs₂NaMOR y Cs₇NaMOR. Cada uno de los valores del primer momento μ_1 , fue evaluado en condiciones similares y a la misma temperatura de adsorción, de 250°C. Se puede apreciar que los valores de μ disminuyen linealmente a medida que aumenta la velocidad del carrier que circula por la columna cromatográfica, lo cual es predicho por la ecuación II.18.

Mediante el método de los momentos fue determinada la constante de adsorción K que representa a la constante de Henry de adsorción de tolueno a diferentes temperaturas; la misma tiene un valor adimensional. Asimismo en la sección IV.3 fue determinada la constante de adsorción de tolueno en los diferentes materiales; en este caso las unidades de la misma fueron kpa^{-1} , de manera que no son comparables las constantes obtenidas por los dos métodos.

La forma de poder hacer una comparación de las dos constantes fue procesar los datos de la sección IV.3 de manera que la constante quede adimensional

Reescribiendo la ecuación de Langmuir en términos de las concentraciones:

$$C_{is} = \frac{KC_i C_T}{1 + KC_i} \quad (\text{ec. IV.9})$$

Y calculando el valor de la concentración de saturación C_s (mol/cm^3 de volumen hueco en las partículas de la zeolita), al linealizar la ecuación IV.9 se obtiene el valor de KC_s el cual es adimensional y puede ser comparado con el valor encontrado por el método de los momentos. De esta forma se calculó la constante de adsorción para la muestra NaMOR y Cs_7 NaMOR a 200°C y se comparó este valor con el obtenido por el método de pulso, siendo muy similares los valores calculados por los dos métodos.

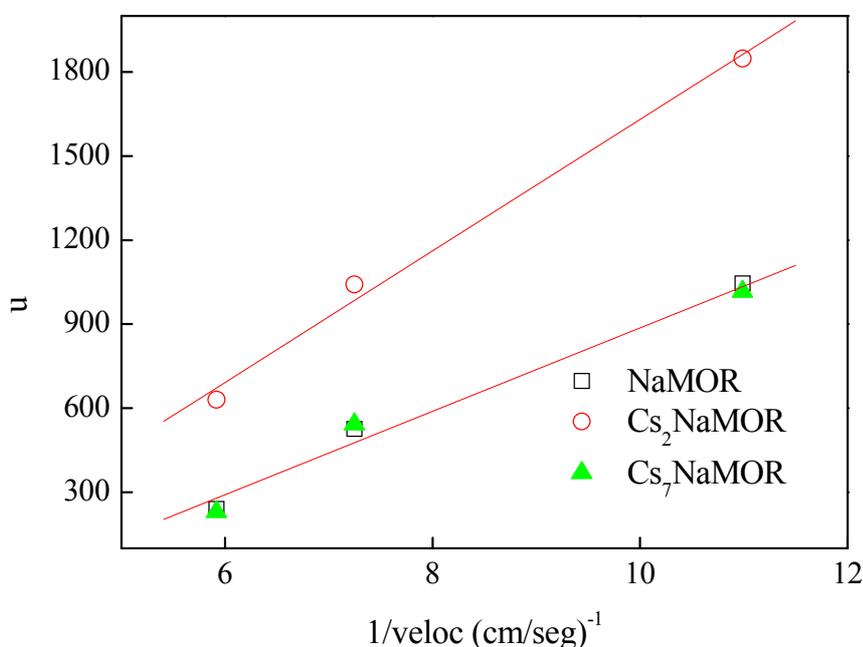


Figura 20: Comparación del momento μ_1 a diferentes velocidades del gas inerte a 250°C

IV.5. Formación de coque en la adsorción de tolueno

Aunque los resultados obtenidos hasta el momento, en cuanto a la capacidad de adsorción y desorción de tolueno, fueron satisfactorios para ciertos materiales, existe el inconveniente de una rápida desactivación de alguno de los sólidos en cuestión evidenciado en una disminución de la capacidad de adsorción y desorción de tolueno y de un cambio en la morfología del sólido. La desactivación de zeolitas ácidas se debe

principalmente a la formación de depósitos de coque sobre éstas en los procesos catalíticos o de adsorción.

El tolueno retenido reacciona en la superficie del sólido al aumentar la temperatura durante el TPD. Podrían producirse diferentes tipos de reacciones como es la deshidrogenación del hidrocarburo que conduce a la formación de coque. R.F. Howe y colaboradores [27] observaron la formación de oligómeros de carbono, producto del craqueo de hidrocarburos aromáticos como el benceno y el tolueno en zeolita BEA. Estos autores argumentan que la formación de oligómeros está asociada a la presencia de grupos oxidrilos terminales en la superficie de la zeolita.

En la Figura 21 A se muestran los perfiles termogravimétricos de los sólidos NaMOR modificados con cesio y en la Figura 21 B los perfiles correspondientes a la muestra HMOR modificada con cesio. Estos materiales son analizados luego de ser usados en una serie de ciclos de adsorción-desorción de tolueno. Los TGA son realizados en corriente de aire desde temperatura ambiente hasta los 900°C con una rampa de temperatura de 10°C/min.

En todos los sólidos se produce una pérdida de masa entre 100 y 300°C correspondiente al agua de la zeolita que se encuentra principalmente fisisorbida en la red. Luego de esto en las muestras sódicas (Fig. 21 A), la masa relativa permanece prácticamente constante en todo el rango de temperatura estudiado.

Sin embargo, en los perfiles de las muestras protónicas (Fig. 21 B) podemos observar una pérdida de masa entre 480 y 650°C. Esta pérdida es atribuida a la combustión de coque remanente que se encuentra en el sólido. La temperatura de ignición de las partículas carbonosas en flujo de aire se encuentra por encima de los 550°C [28].

Chen Gui-mei et al. [29] mostraron que el tolueno es propenso a formar carbocatión bencílico cuando se combina con protones aportados por sitios ácidos del sólido, comenzando una serie de reacciones, y en cada una de ellas van quedando trazas de coque.

De la Figura 21 B podemos determinar que la cantidad de carbono quemado con aire fue de alrededor de 0,53 mg de C sobre una masa inicial de 13,3 mg de HMOR y de 0,43 mg de C sobre un total de 15,56 mg del sólido Cs₁₄HMOR. Con estos números podríamos decir que el agregado de cesio en el sólido HMOR disminuye la formación de coque, porque disminuye la acidez superficial del sólido.

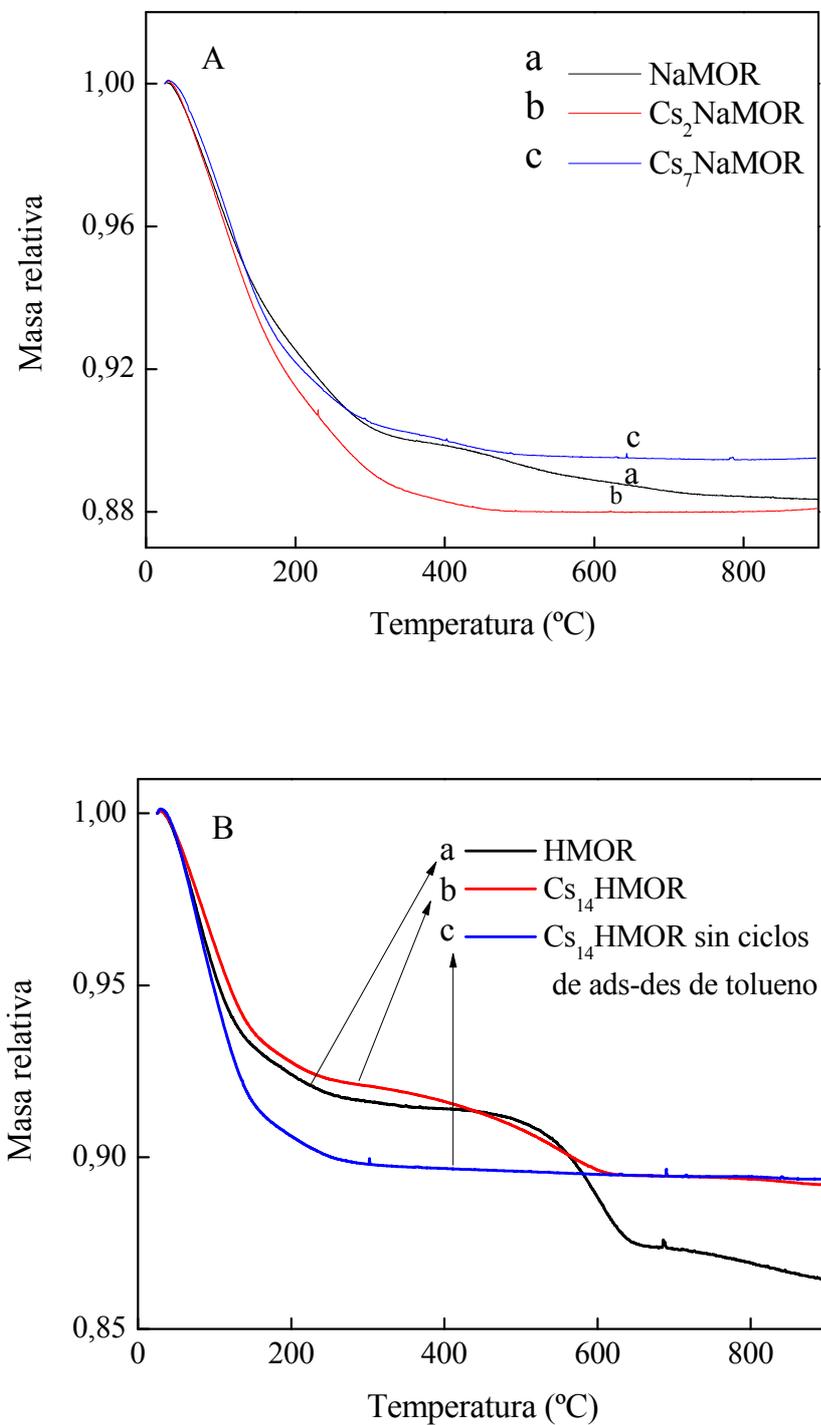


Figura 21: Análisis termogravimétrico de los sólidos: (A) NaMOR modificados con cesio y (B) HMOR modificados con cesio. Condiciones: Flujo de 30 cm³ aire y variación de temperatura desde 25 hasta 900°C con una rampa de 10°C/min.

IV. 6. Referencias

- [1] Q. Hua, J.J. Li, Z. Ping Hao, L. Dong Li, S. Zhang Qiao; *J. Chemical Engineering* 149 (2009) 281.
- [2] Q. Huang, H. Vinh-Thang, A. Malekian, M. Eic, D. Trong-On, S. Kaliaguine; *Microporous and Mesoporous Materials* 87 (2006) 224.
- [3] I. Bezverkhyy, K. Bouguessa, C. Geantet, M. Vrinat; *Applied Catalysis B: Environmental* 62 (2006) 299.
- [4] B.L. Su, D. Barthomeuf; *Zeolite* 15(1995) 470.
- [5] W. J. Mortier; *J. Catalysis* 55 (1978)138.
- [6] L. Martins, D. Cardoso; *Química Nova*, 29 (2006) 358.
- [7] V. Choudhary, K. Srinivasan; *J. of Catalysis* 102 (1986) 328.
- [8] R. R. Malherbe, R. Wendelbo; *Thermochimica Acta* 400 (2003) 165.
- [9] E.R. Nightingale Jr.; *J. Physical Chemical* 63 (1959) 1381.
- [10] J. Mon, Y. Deng, M. Flury, J. B. Harsh; *Microporous and Mesoporous Materials* 86 (2005) 277.
- [11] B. Su, V. Norberg, J. A. Martens; *Microporous and Mesoporous Materials* 25 (1998) 151.
- [12] B.F. Mentzen, P. Gélin; *Material Research Bulletin* 33, (1998) 109.
- [13] D. P. Serrano, G. Calleja, J. A. Botas, F. J. Gutierrez; *Separation and Purification Technology* 54 (2007) 1.
- [14] S.P. Elangovan, M. Ogura, S. Ernst, M. Hartmann, S. Tontisirin, M. E. Davis, T. Okubo; *Microporous and Mesoporous Materials* 96 (2006) 210.
- [15] V.R. Choudhary, K. Mantri; *Microporous and Mesoporous Materials* 46 (2001) 47.
- [16] I. Daems, P. Leflaive, A. Méthivier, G. V. Baron, J. F.M. Denayer; *Microporous and Mesoporous Materials* 96 (2006) 149.
- [17] S. Brunauer, *The Adsorption of Gases and Vapours*, Oxford University Press, (1944) 150.

- [18] E. Beerdsen, B. Smit, S. Calero, J. Physical Chemical B 106 (2002) 10659.
- [19] A.F.P. Ferreira, M.C. Mittelmeijer-Hazeleger, A. Blik; Microporous and Mesoporous Materials 91 (2006) 47.
- [20] D. W. Breck; Zeolite Molecular Sieves; Wiley: New York (1974) 593.
- [21] R. Serna, A. Sayari; Environmental Science Technology 13 (2007)1.
- [22] L. Cotoruelo, M. Marqués, J. Rodriguez-Mirasol, T. Cordero, J. of Colloid and Interface Science 332 (2009) 39.
- [23] G.S. Armatas, D.E. Petrakis, P.J. Pomonis, J. of Chromatography A 1074 (2005) 53.
- [24] A. S. Chiang, A.G. Dixon and Y.H. Ma; Chemical Engineering Science 39 (1984) 1451.
- [25] U. Wilkenhóner, W.L. Duncan, K.P. Möller, E. Van Steen; Microporous and Mesoporous Material 69 (2004) 181.
- [26] A. Shichi, K. Katagi, A. Satsuma, T. Hattori; Applied Catalysis B: Environmental 24 (2000) 97.
- [27] N.R. Burke, D.L. Trimma, R.F. Howe, Applied Catalysis B: Environmental 46 (2003) 97.
- [28] V.G. Milt, M.A. Ulla, E.E. Miró, in: A. Gil, S.A. Korili (Eds.), "Recent Research Developments in Environmental Technology", Transworld Research Network, (2008) 57.
- [29] Chen Gui-mei, Zhang Xiang-wen, Mi Zhen-tao, J. Fuel Chemical Technology 35 (2007) 211.

CAPÍTULO V

Estudios de adsorción de tolueno mediante FTIR. Estabilidad térmica

En este capítulo se hace una descripción de los resultados obtenidos de la caracterización de las especies adsorbidas de tolueno, en diferentes materiales zeolíticos mediante espectroscopia de infrarrojo (FTIR).

En la Figura 1 se presenta el espectro FTIR de tolueno reportado en la biblioteca electrónica de NIST Chemistry Webbook [1] correspondiente a las vibraciones de la molécula de tolueno.

Las condiciones en las que fue obtenido el espectro se encuentran en la Tabla V.1. El mismo incluye bandas a 3099, 3032, 2925, 1614, 1506, 1465, 1450 and 1385 cm^{-1} [1]. En la región de alto valor de número de onda la banda de gran intensidad 3032 cm^{-1} corresponde a el estiramiento =C-H del anillo aromático del tolueno. La banda a 2925 cm^{-1} fue asignada al estiramiento -C-H del grupo metilo. Las bandas a 1614, 1506 y 1450 cm^{-1} correspondieron a los modos vibracionales del estiramiento C=C del anillo aromático. Las bandas a 1465 y 1385 son asignadas al enlace C-H del grupo metilo.

En el espectro hay tres zonas características, una que corresponde a vibraciones de estiramiento del enlace $\text{C}_{\text{sp}}\text{-H}$ aromático que se manifiestan entre los 3100 y los 3000 cm^{-1} . Otra región importante está entre los 2000 y 1650 cm^{-1} , (5 y 6 μm) que es donde aparecen los sobretonos (en forma de peineta) de las bandas de sustitución. La tercera zona espectroscópica es la de las vibraciones de estiramiento C-C del esqueleto anular y aparecen entre 1600 y 1400 cm^{-1} .

Tabla V.1: Condiciones experimentales empleadas para obtener el espectro FTIR de tolueno en fase gas.

Estado	20 mmHg, en N_2 , P_T 600 mmHg
Instrumento	DOW KBr FOREPRISM-GRATING
Diámetro de ventana	5 cm
Resolución	2
Tipo adquisición	Transmisión

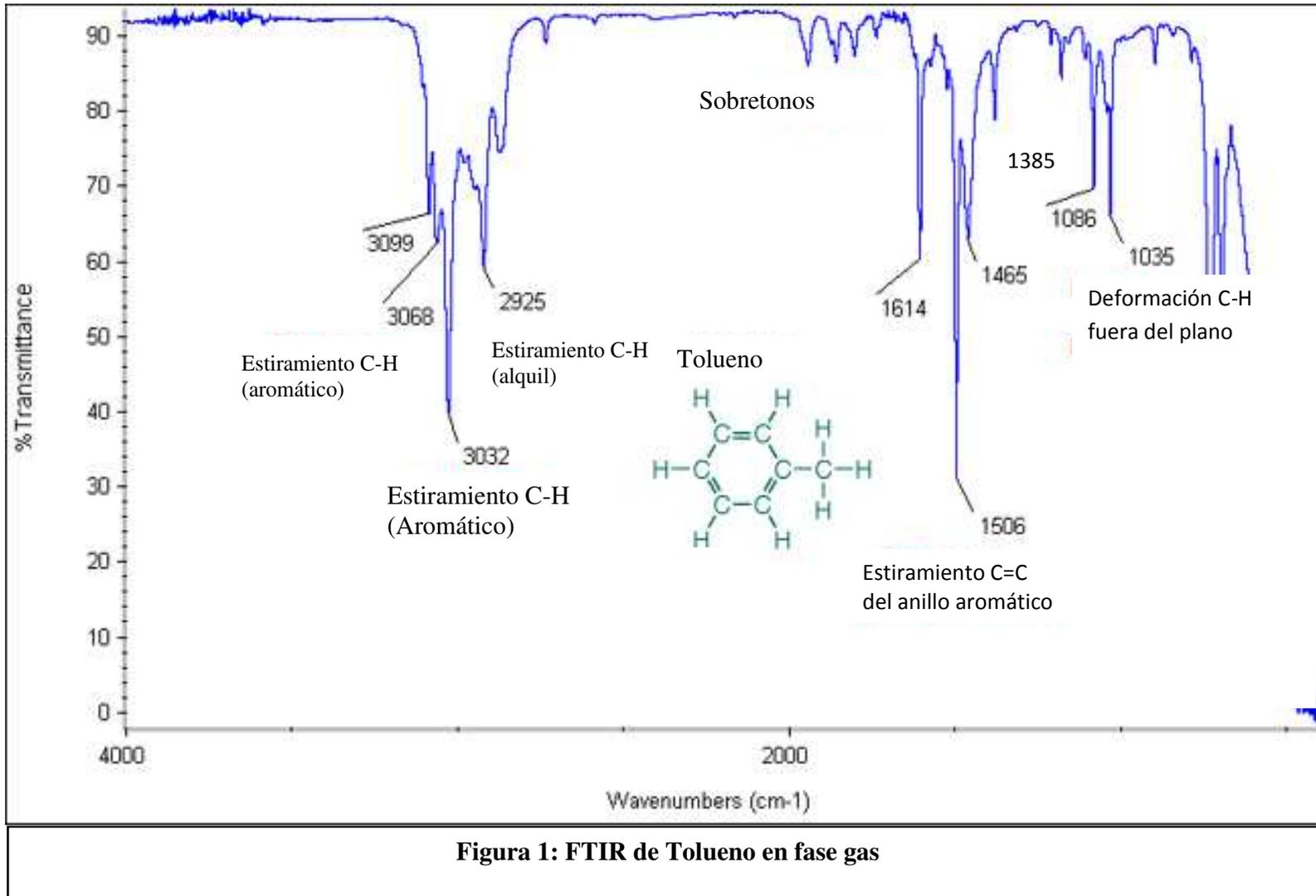


Figura 1: FTIR de Tolueno en fase gas

V.1. Estabilidad térmica del tolueno adsorbido en cesio-zeolitas

Tolueno adsorbido sobre Cs₁₉NaMOR

La Figura 2 muestra los espectros de tolueno adsorbido a distintas temperaturas sobre Cs₁₉NaMOR en dos regiones espectrales: entre 1750-1300 cm⁻¹ (Fig. 2A), y la región entre 3100-2750 cm⁻¹ (Fig. 2B).

En la zona espectral correspondiente a bajo número de onda, aparecen bandas a 1493 y 1448 cm⁻¹. La banda localizada a 1493 cm⁻¹ es una de las más intensas y corresponde al modo vibracional del estiramiento C=C del anillo aromático. Esta banda está desplazada hacia menores números de onda, si se compara con la banda de tolueno en fase gas que aparece a 1506 cm⁻¹. Similares corrimientos fueron observados por Lian Su y Norberg [2] cuando estudiaron la interacción del benceno con H-mordenitas en un grupo de bandas entre 3120-3000 cm⁻¹ y 1515-1450 cm⁻¹, correspondiente estiramientos =C-H y C=C, respectivamente. El mismo efecto fue experimentado en la zona de los grupos OH de la zeolita. Su et al. [3] atribuyó éste corrimiento a cambios producidos tanto en la distribución electrónica como en la simetría del anillo aromático cuando está interactuando con la estructura de la zeolita.

La banda de baja intensidad a 1448 cm⁻¹ que aparece luego de la adsorción de tolueno en los espectros, corresponde a vibraciones degeneradas del enlace C=C del anillo aromático [4]. También se distinguen bandas a 1466 y 1388 cm⁻¹ asignadas al enlace -C-H del grupo metilo, las cuales desaparecen con el aumento de la temperatura. Aristizabal et al. [5] sugirió que la banda débil a 1388 cm⁻¹ está asociada con la interacción entre el grupo metilo del tolueno y los sitios ácidos de Lewis de la zeolita.

En la Figura 2 A también se observa una banda ancha entre 1680-1580 cm⁻¹ propia de la zeolita y un pequeño hombro a 1630 cm⁻¹, característico de agua residual.

En la región de alto número de onda (Fig. 2B), aparecen dos bandas (2925 y 2860 cm⁻¹), correspondientes al estiramiento asimétrico y simétrico, respectivamente, del grupo metilo del tolueno y otra banda por encima de los 3000 cm⁻¹ asignada al estiramiento =C-H. Estas bandas presentaron alta estabilidad a elevada temperatura. La presencia de estas bandas en

el espectro de la muestra $\text{Cs}_{19}\text{NaMOR}$ sugiere un incremento de la interacción con los sitios de Cs soportados sobre la superficie del sólido como reportaron Finocchio et al. [6].

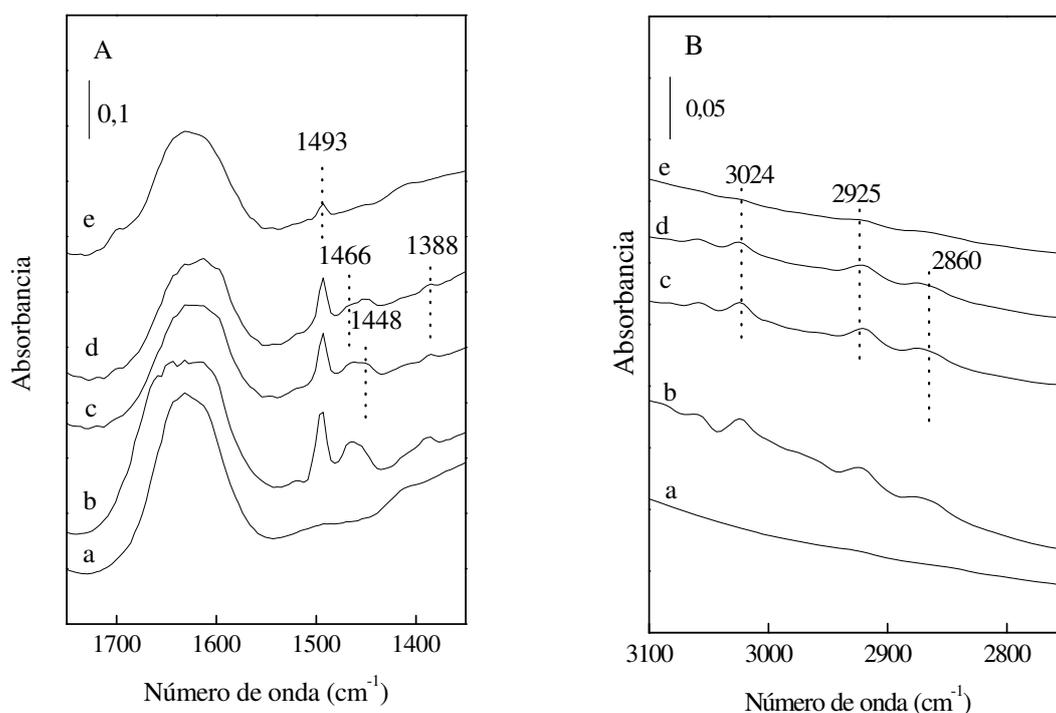


Figura 2: FTIR de tolueno adsorbido sobre una muestra $\text{Cs}_{19}\text{NaMOR}$ a diferentes temperaturas, (A) región espectral entre 1750-1300 cm^{-1} and (B) región espectral entre 3100-2700 cm^{-1} . (a) Sólido deshidratado sin tolueno a 100°C; (b) Después de la adsorción de tolueno a 100°C y purga en flujo de N_2 ; Luego del barrido con N_2 a: (c) 250°C; (d) 360°C; (e) 400°C.

Adsorción de tolueno en NaMOR

Con el propósito de poder comparar el efecto del cesio en la adsorción de tolueno, éste fue adsorbido sobre el soporte NaMOR, previamente tratado en flujo de aire a 500°C. Los espectros de la Figura 3 A presentan dos bandas a 1493 y 1450 cm^{-1} , las cuales fueron asignadas a la vibración producida por el estiramiento C=C correspondiente al anillo aromático [7].

Las posiciones de estas señales están levemente corridas a menores frecuencias, si se comparan con la posición de las bandas del tolueno en fase gas. Después del barrido en flujo de N_2 a $400^\circ C$ durante 5 h, la presencia de las bandas débiles sugiere que el tolueno permanece débilmente adsorbido.

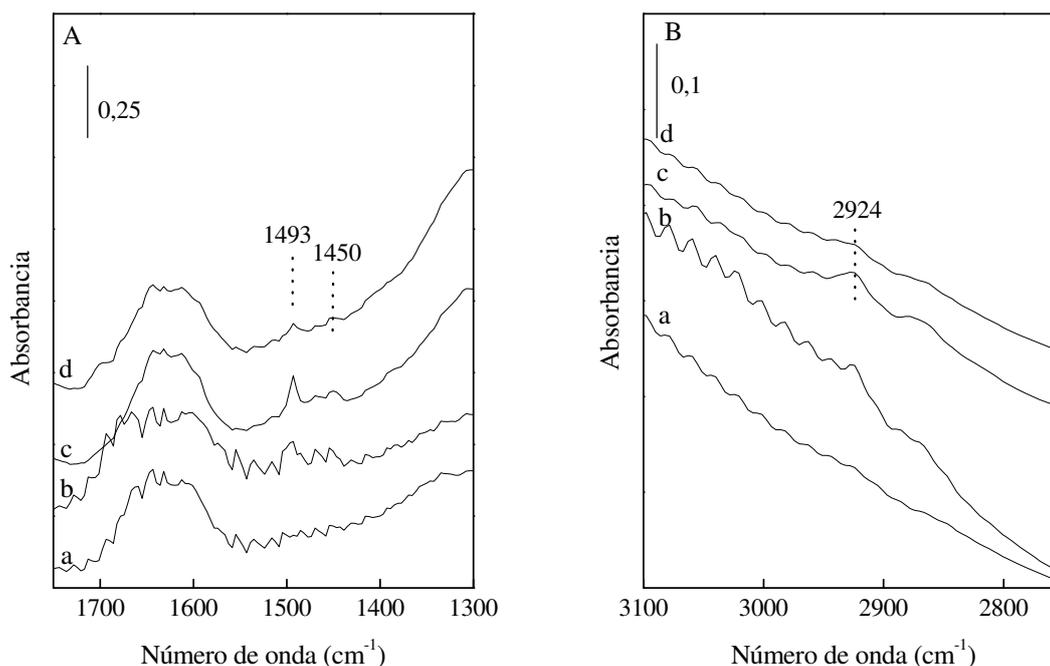


Figura 3: FTIR de tolueno adsorbido sobre NaMOR. (a) Sólido deshidratado sin tolueno a $100^\circ C$, (b) Después de la adsorción de tolueno a $100^\circ C$ y purga en flujo de N_2 , (c) Luego del calentamiento a $400^\circ C$ en flujo de N_2 , (d) Luego de 15h a $400^\circ C$ en N_2 .

La zona espectral próxima a 3000 cm^{-1} (Fig. 3B) presenta una pequeña banda a 2924 cm^{-1} , correspondiente a la frecuencia de vibración del estiramiento C-H del grupo metilo. Esta banda permanece después de realizar un tratamiento en N_2 a $400^\circ C$ durante 5 h.

El incremento de las señales del tolueno adsorbido en CsNaMOR, comparado con el soporte sin intercambiar, está relacionado con el incremento en la basicidad del sólido generada por la presencia de los iones Cs. Barthomeuf [8] estudió la adsorción de pirrol

sobre diferentes zeolitas y mostró que la basicidad del oxígeno de la red zeolítica se incrementa con el siguiente orden de los cationes de intercambio $\text{Na} < \text{K} < \text{Rb} < \text{Cs}$.

Tolueno adsorbido sobre CsNaMOR con bajo contenido de Cs

Los espectros FTIR de tolueno adsorbido en las muestras Cs_2NaMOR y Cs_7NaMOR son mostrados en las Figuras 4 y 5, respectivamente. Los espectros en los dos intervalos de números de onda estudiados muestran bandas de adsorción localizadas en posiciones similares a las encontradas para la muestra $\text{Cs}_{19}\text{NaMOR}$.

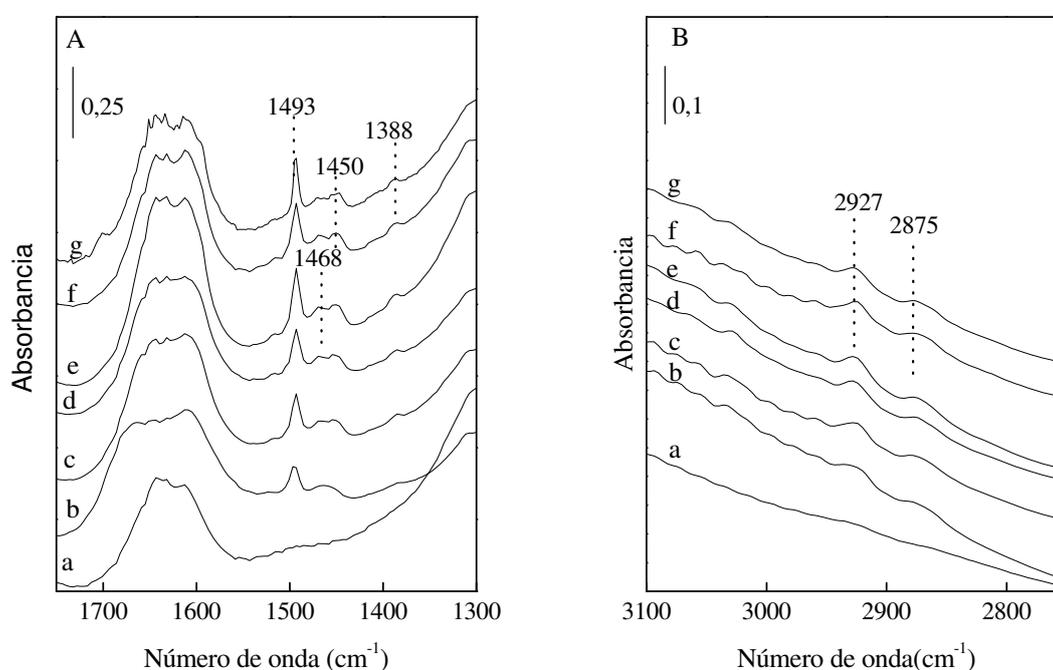


Figura 4: FTIR de tolueno adsorbido sobre Cs_2NaMOR deshidratada (A) región espectral entre $1750\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$ y (B) $3100\text{-}2700\text{ cm}^{-1}$. (a) Sólido sin tolueno a 100°C ; (b) después de la adsorción de tolueno a 100°C y posterior purga en flujo de N_2 ; Luego del barrido con N_2 a: (c) 180°C ; (d) 260°C ; (e) 350°C ; (f) 400°C ; (g) 15h 400°C .

En la muestra con bajo contenido (2 % en peso), las bandas 1493 , 1468 , 1450 y 1388 cm^{-1} permanecen estables por más de 15 h. en flujo de inerte a 400°C . Por el contrario, en la

muestra Cs₇NaMOR desaparecen después de un tratamiento térmico similar. Este comportamiento, también fue observado en el intervalo de alto número de onda correspondiente a los modos vibracionales del estiramiento C-H.

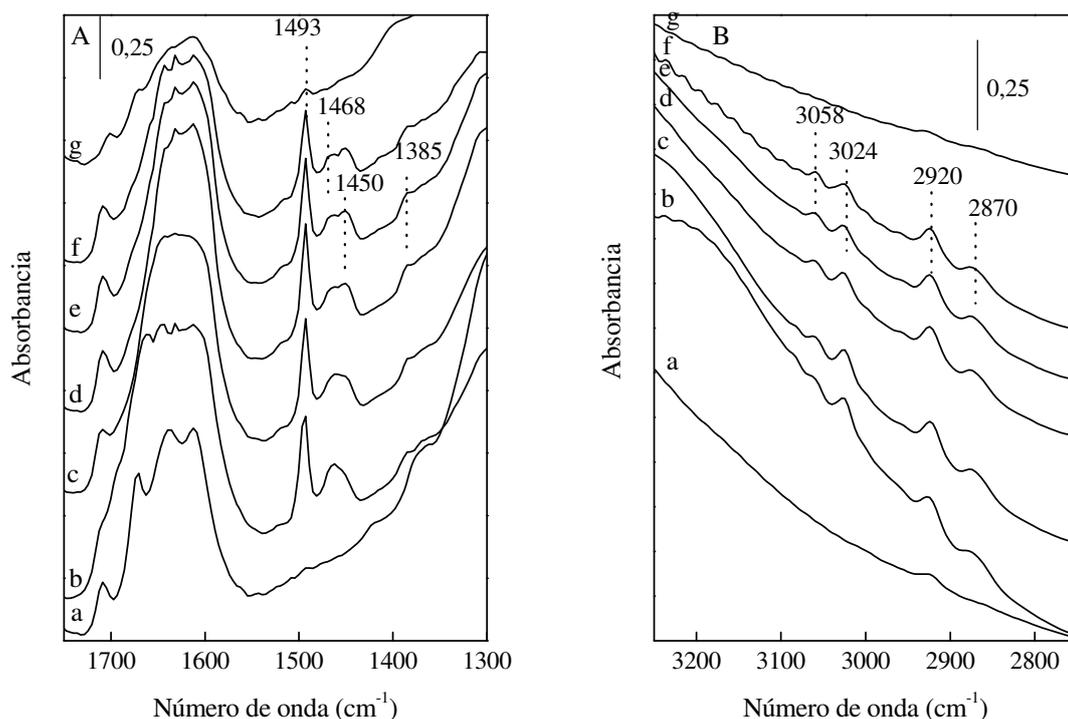


Figura 5: FTIR de tolueno adsorbido sobre Cs₇NaMOR deshidratada, (A) región espectral entre 1750-1300 cm⁻¹ y (B) 3100-2700 cm⁻¹ (a) sólido sin tolueno a 100°C; (b) Después de la adsorción de tolueno a 100°C y posterior purga en flujo de N₂; Luego del barrido con N₂ a: (c) 190°C; (d) 260°C; (e) 330°C; (f) 400°C; (g) 12h 400°C

Por lo tanto, cuando se incrementó el contenido de cesio en la red zeolítica, la estabilidad térmica del tolueno adsorbido a 400°C disminuye. Este efecto podría estar asociado a un tamaño del radio atómico del Cs⁺ (3,34 Å) el cual tiene dimensiones comparables a la de los canales de la mordenita (6,5 x 7,0 Å); lo que provoca que en la muestra con 7 % se adsorba menor cantidad de tolueno, producto de un bloqueo de los canales.

Adsorción de tolueno en CsHMOR

En la Figura 6 (A y B) se presentan los espectros FTIR de tolueno adsorbido en la muestra Cs₂HMOR, luego del barrido a diferentes temperaturas en flujo de N₂. La Figura 6 A presenta tres bandas de adsorción características, una de mayor intensidad a 1493 cm⁻¹, y dos más pequeñas a 1468 y 1450 cm⁻¹; a medida que aumenta la temperatura de desorción, las intensidades de las tres bandas disminuyen.

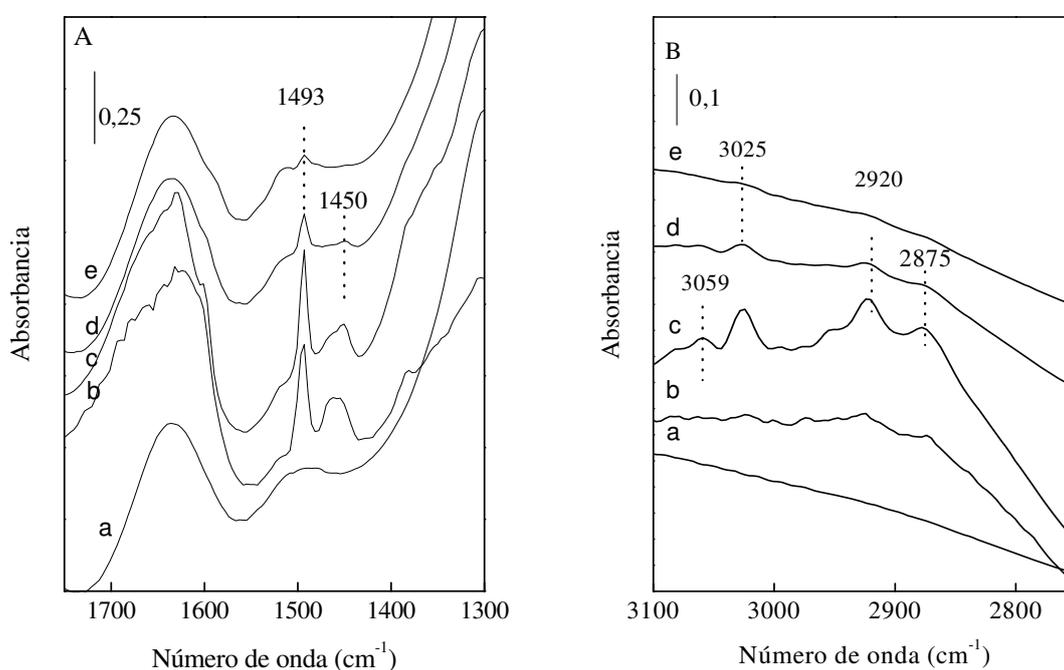


Figura 6: FTIR de tolueno adsorbido sobre Cs₂HMOR a diferentes temperaturas, (A) región espectral entre 1750-1300 cm⁻¹ y (B) 3100-2700 cm⁻¹. (a) sólido sin tolueno a 100°C; (b) Después de la adsorción de tolueno a 100°C y posterior purga en flujo de N₂; Luego del barrido con N₂ a: (c) 240°C; (d) 350°C; (e) 400°C.

Comparando la señal a 1450 cm⁻¹, correspondiente al estiramiento C=C del anillo aromático, con la señal a 1468 cm⁻¹ la cual corresponde a la deformación vibracional del grupo metilo, se observa una mayor estabilidad térmica para el primer caso, lo cual

indicaría que hay una mayor interacción entre el grupo aromático y la zeolita comparada con la interacción del grupo metilo.

La Figura 6 B muestra la zona espectral entre $3100\text{-}2700\text{ cm}^{-1}$, donde se logró observar la aparición de dos bandas que son características del estiramiento C-H del grupo metilo cercanas a los 3000 cm^{-1} , y también una banda a 3024 cm^{-1} , característica de la vibración $=\text{C-H}$.

Al comparar la estabilidad térmica del tolueno adsorbido en Cs_2NaMOR (Fig. 4, espectro g) con Cs_2HMOR (Fig. 6, espectro e) se observa que las bandas 1493 , 1468 y 1450 cm^{-1} permanecen con marcada intensidad después de realizar un calentamiento a 400°C durante 15 h en flujo de N_2 en el caso de la muestra Cs_2NaMOR , en cambio en la muestra Cs_2HMOR las bandas desaparecen rápidamente.

La Figura 7 (A y B) describe la interacción del hidrocarburo con la muestra $\text{Cs}_{14}\text{HMOR}$ a diferentes temperaturas. El incremento del contenido de cesio hace que un menor número de vibraciones del tolueno en el sólido sean observadas a temperaturas elevadas, indicando que disminuye la estabilidad térmica en $\text{Cs}_{14}\text{HMOR}$ respecto a la estabilidad en Cs_2HMOR . A 350°C (espectro d) no aparece ninguna vibración característica de la molécula de tolueno, en cambio en Cs_2HMOR , están presentes las principales vibraciones.

En este caso ocurrió lo mismo que en el sólido NaMOR intercambiado con alta carga de cesio. El alto contenido metálico en la red de la zeolita provoca un impedimento estérico, bloqueando los canales de la zeolita impidiendo la interacción del hidrocarburo con los sitios de adsorción.

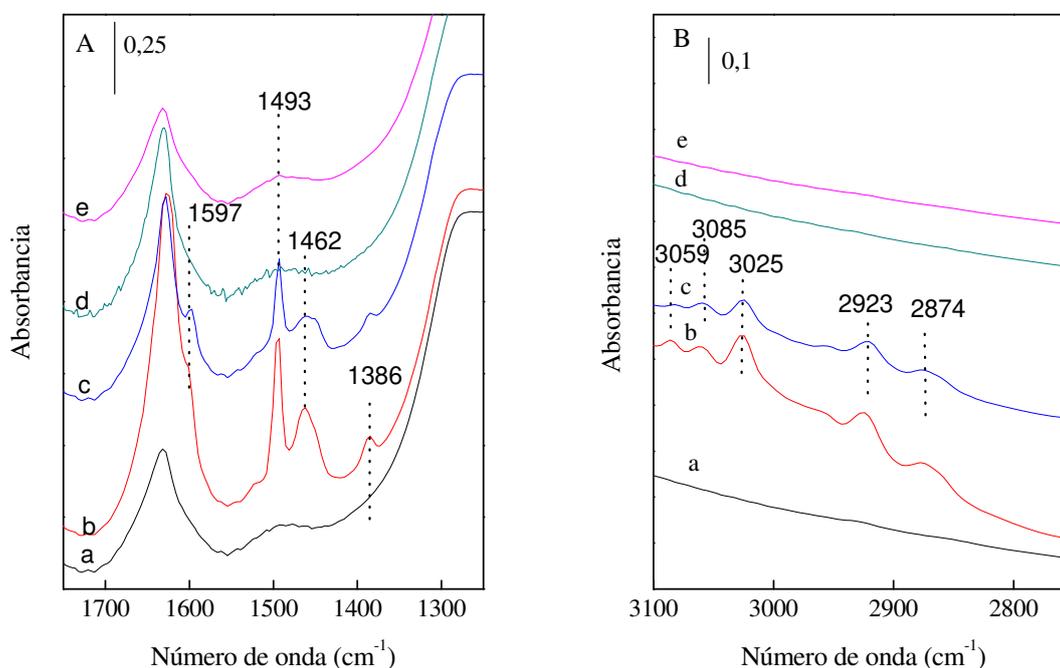


Figura 7: FTIR de tolueno adsorbido sobre Cs₁₄HMOR deshidratada, (A) región espectral entre 1750-1300 cm⁻¹ y (B) 3100-2700 cm⁻¹. (a) sólido sin tolueno; (b) Después de la adsorción de tolueno a 100°C y posterior purga en flujo de N₂; Luego del barrido con N₂ a: (c) 250°C durante 1 h; (d) 1 h a 350°C; (e) 2 h 350°C.

En la Figura 8 se muestran los espectros de absorción de tolueno en sólidos HMOR sin intercambiar con cesio. El espectro de absorción de tolueno a bajo número de onda (Fig. 8A) presentó una banda débil cercana a 1500 cm⁻¹ que permanece solo hasta 330°C en flujo de N₂, lo cual está indicando que el hidrocarburo tiene una baja estabilidad térmica en este material, comparada con la estabilidad térmica de la banda de tolueno adsorbido en la muestra NaMOR.

En la región espectral entre 3100-2700 cm⁻¹, (Fig. 8 B), no se observan las bandas de adsorción características en esa zona. La baja estabilidad térmica observada en las Cs-HMOR estaría asociada a una interacción débil a baja temperatura entre el hidrocarburo y

la zeolita, debida a la acidez del soporte. Además cuando la temperatura aumenta podría producirse la ruptura de los enlaces C-C (craqueo catalítico) con la consecuente formación de coque (no visible al infrarrojo). Los resultados obtenidos por TGA (inciso IV.5) confirman la deposición de carbón en los sucesivos ciclos de adsorción y desorción a temperatura programada.

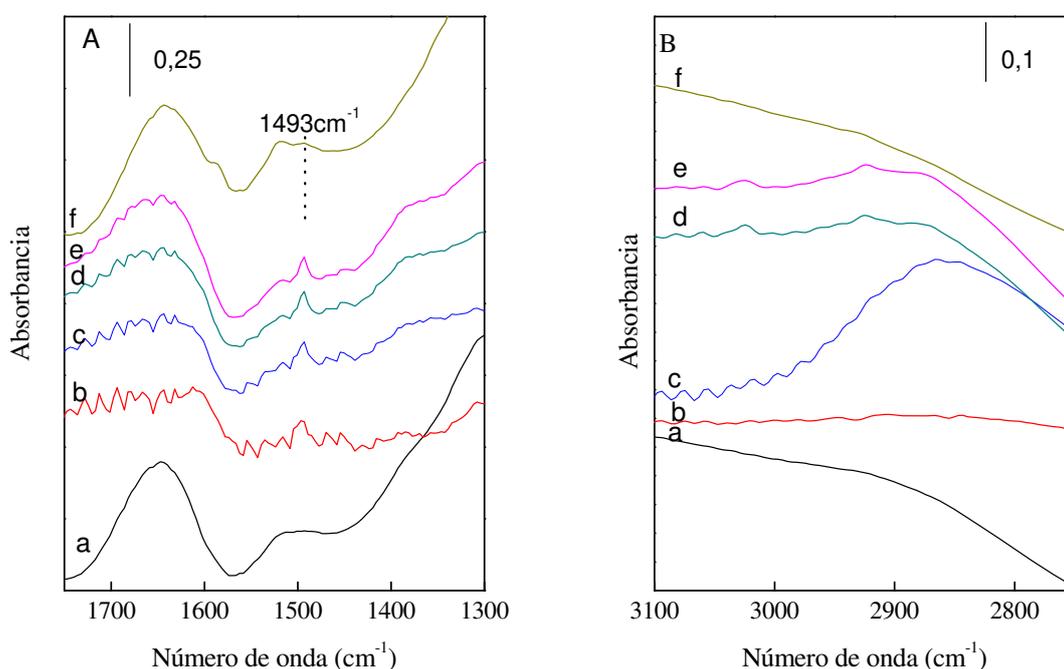


Figura 8: FTIR de tolueno adsorbido sobre HMOR deshidratada, (A) región espectral entre 1750-1300 cm^{-1} y (B) 3100-2700 cm^{-1} . (a) Sólido sin tolueno; (b) Después de la adsorción de tolueno a 100°C y posterior purga en flujo de N_2 ; Luego del barrido con N_2 a: (c) 190°C; (d) 250°C; (e) 330°C; (f) 400°C.

Comparando las Figuras 7 y 8 con los resultados de la adsorción de tolueno sobre la muestra NaMOR, es posible apreciar que la adición de cesio en las muestras HMOR aumenta la interacción del grupo metilo con el material adsorbente. Este efecto fue reportado por Huber et al. [9] cuando adsorbió metano sobre zeolita Y modificada con

cesio, justificando la aparición de nuevas bandas debido a la adsorción, formando un complejo del tipo $Cs^+ \dots H-CH_3$. También puede observarse que la adición de Cs provoca un incremento de la estabilidad del hidrocarburo en la red de la mordenita, debido a que el intercambio con H^+ , disminuye la acidez del sólido.

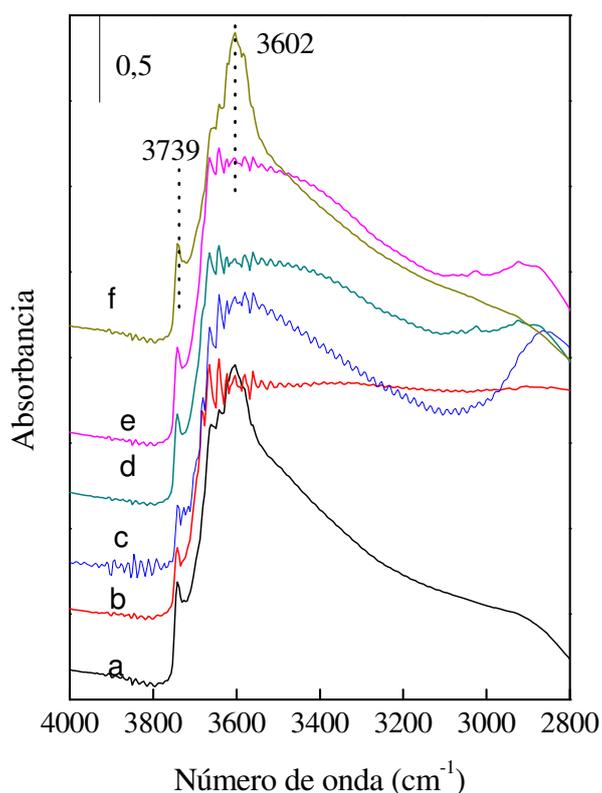


Figura 9: FTIR de tolueno adsorbido sobre HMOR deshidratada, región espectral entre 2800 y 4000 cm^{-1} . (a) Sólido sin tolueno; (b) Después de la adsorción de tolueno a 100°C y posterior purga en flujo de N_2 ; (c) Después de un calentamiento a 190°C durante 1 h en flujo de N_2 ; (d) 1h a 250°C en N_2 ; (e) 330°C; (f) 400°C.

La región entre 3800-3500 cm^{-1} mostrada en la Figura 9 corresponde a las vibraciones del grupo $-OH$ de la zeolita HMOR, se observa que la banda característica del grupo silanol 3739 cm^{-1} , no fue afectada cuando el material y el hidrocarburo entraron en contacto. Se ha reportado que las bandas entre 3700-3650 cm^{-1} corresponden a los HO unidos a átomos de

Al fuera de la red de la zeolita y que la señal a 3602 cm^{-1} representa los enlaces ácidos del grupo Si-OH-Al [10-13]. Esta banda, que está presente en la red zeolítica y exhibe elevada acidez de Brønsted [10], es deformada transformándose en una banda ancha debido a la interacción de los OH con el tolueno [14]. Luego de la desorción del hidrocarburo vuelve a resolverse a su condición inicial.

V.2. Estabilidad térmica del tolueno adsorbido en cobalto-zeolitas

En esta sección se presentan los estudios obtenidos de la estabilidad térmica del tolueno adsorbido sobre una muestra NaMOR modificada con cobalto. Los espectros FTIR de tolueno adsorbido en $\text{Co}_{2,8}\text{NaMOR}$ son mostrados en la Figura 10, pudiéndose comparar esta muestra con los resultados de la muestra NaMOR modificada con 2% en peso de cesio estudiada anteriormente.

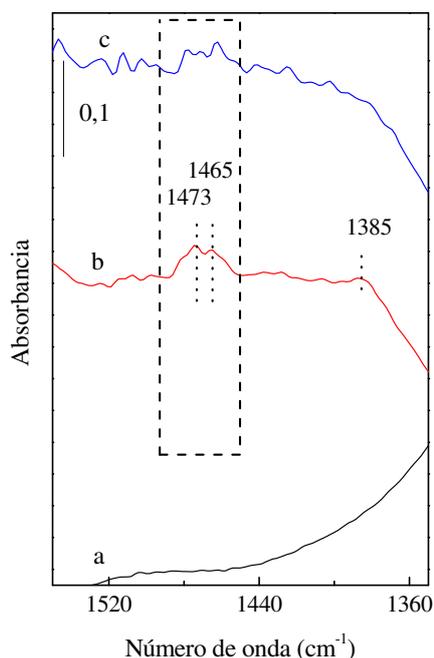


Figura 10: FTIR de tolueno adsorbido sobre $\text{Co}_{2,8}\text{NaMOR}$; (a) sólido sin tolueno, (b) Tolueno adsorbido a 100°C , (c) Espectro luego del calentamiento a 200°C en flujo de N_2 .

La idea de estudiar sólidos modificados por el agregado de cobalto, es para incorporar en la estructura las propiedades catalíticas de este catión en la reducción catalítica selectiva de óxidos de nitrógeno, para lo cual una interacción entre el hidrocarburo reductor y los iones de cobalto intercambiados en la mordenita sería beneficiosa [15].

La estabilidad térmica del tolueno adsorbido en $\text{Co}_{2,8}\text{NaMOR}$ fue muy baja comparada con la estabilidad en Cs_2NaMOR debido a que tan solo a 200°C se observan trazas de tolueno retenido. Las bandas de tolueno que aparecen en el espectro corresponden a vibraciones del grupo metilo del tolueno. Con lo cual la mayor interacción se da entre la zeolita y el metilo, sin interaccionar con el anillo aromático. Podría esperarse que el cobalto también catalice la reacción del tolueno adsorbido.

En la Figura 11 se presentan los espectros FTIR correspondientes a la adsorción de tolueno a 100°C en $\text{Cs}_2\text{Co}_{2,8}\text{NaMOR}$ y sus respectivos perfiles de desorción.

En la zona espectral entre 1350 y 1750 cm^{-1} se observó que las señales características correspondientes al tolueno adsorbido permanecen estables hasta una temperatura superior a los 400°C .

Si comparamos este sólido bimetálico con el sólido Cs_2NaMOR (Fig. 4 A), se comprueba que el agregado de cobalto en la estructura no modifica la estabilidad térmica del tolueno retenido en la red. Esto permite diseñar un material que combine el aumento de la estabilidad térmica del tolueno adsorbido, aportada por el cesio, con las propiedades catalíticas del cobalto para la reducción catalítica selectiva de NO_x .

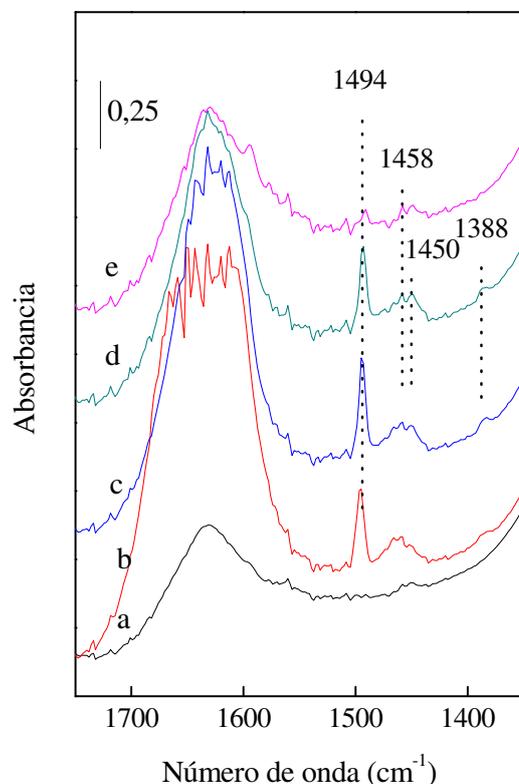


Figura 11: FTIR de tolueno adsorbido a 100°C sobre la muestra Cs₂Co_{2,8}NaMOR; (a) Sólido sin tolueno, (b) tolueno adsorbido a 100°C, Luego del calentamiento en flujo de N₂ a: (c) 230°C, (d) 370°C y (e) 440°C.

V.3. Estabilidad térmica del tolueno en zeolitas modificadas en corriente de NO

Dado el potencial uso de estos sólidos para eliminar simultáneamente hidrocarburos y óxidos de nitrógeno en gases de escape, en esta sección se estudió la estabilidad térmica de las especies de tolueno y de las especies de óxidos de nitrógeno adsorbidos sobre muestras Cs₂NaMOR y sobre Cs₂Co_{2,8}NaMOR.

En los espectros de la Figura 12 (A y B) se muestra la interacción de las especies de tolueno adsorbido a 100°C sobre el sólido Cs₂NaMOR a diferentes temperaturas en corriente de NO/He.

Las especies de tolueno permanecen adsorbidas hasta temperaturas superiores a los 300°C en corriente de NO (Fig. 12 A, espectro d), con lo cual confirmamos una fuerte interacción del hidrocarburo con el sólido, que no se ve afectado por la presencia de una especie oxidante como es el NO.

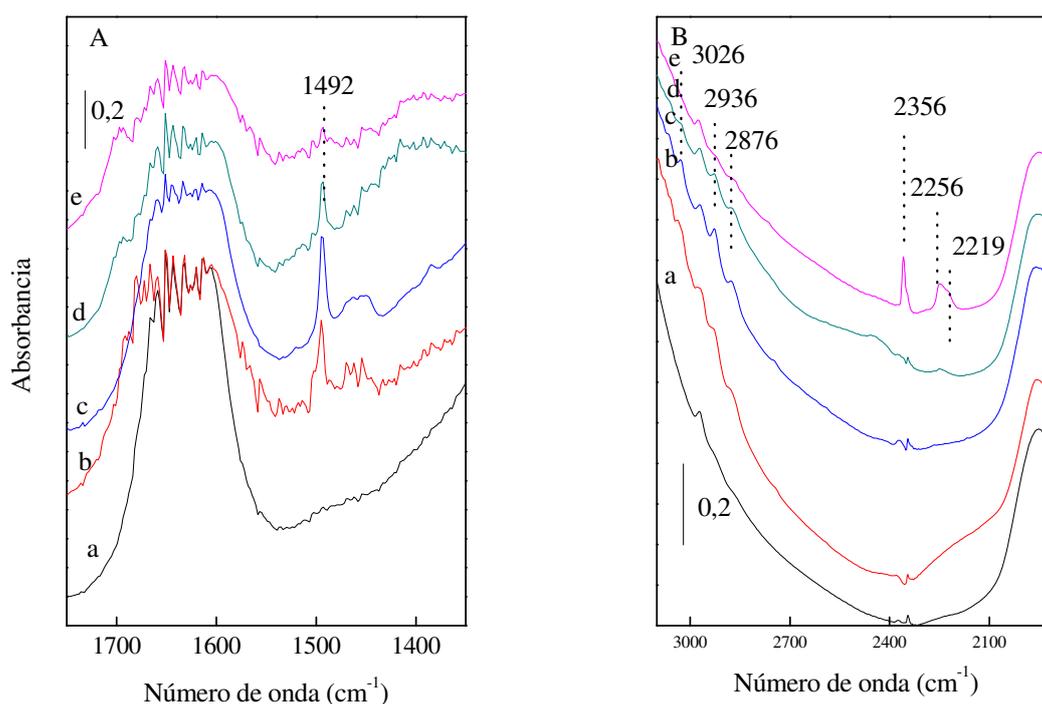


Figura 12: FTIR de tolueno adsorbido a 100°C sobre la muestra Cs₂NaMOR; (A) zona espectral entre 1350 y 1750 cm⁻¹ y (B) zona espectral entre 1900 y 3100 cm⁻¹; (a) Sólido sin tolueno, (b) tolueno adsorbido a 100°C, (c) Luego del calentamiento en corriente de NO a 220°C, (d) 300°C y (e) 400°C.

También se puede observar que a temperaturas cercanas a 400°C, se produce la formación de dos bandas nuevas a 2219 y 2256 cm⁻¹, respectivamente. Éstas son asignadas a especies de isocianatos -NCO [16], intermediarios de la reacción de Reducción Catalítica Selectiva de óxidos de nitrógeno. La formación de estas especies es debido a la reacción del tolueno

adsorbido con las moléculas de NO que se hallan presentes en la fase gas o adsorbidas en la estructura zeolítica.

En la Figura 13 se muestran los espectros correspondientes a la adsorción de tolueno sobre la muestra $\text{Cs}_2\text{Co}_{2,8}\text{NaMOR}$, y su posterior barrido con NO/He a diferentes temperaturas.

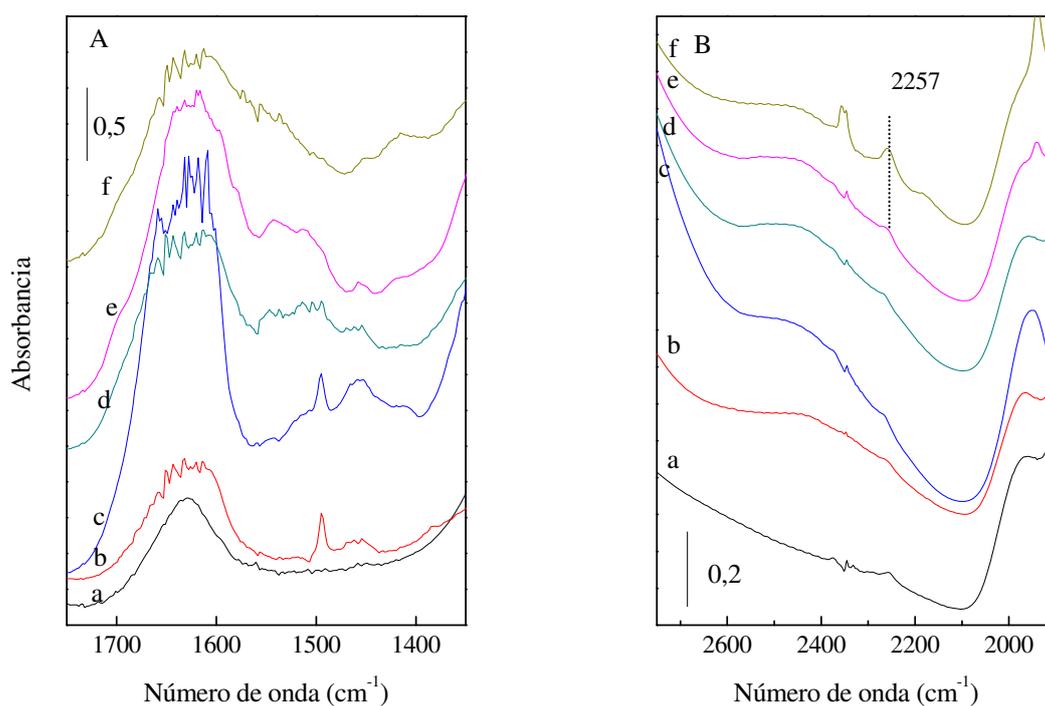


Figura 13: FTIR de tolueno adsorbido a 100°C sobre la muestra $\text{Cs}_2\text{Co}_{2,8}\text{NaMOR}$; (A) zona espectral entre 1350 y 1750 cm^{-1} y (B) zona espectral entre 1900 y 3100 cm^{-1} ; (a) Sólido sin tolueno, (b) tolueno adsorbido a 100°C , Luego del calentamiento en corriente de NO a: (c) 100°C , (d) 220°C , (e) 330°C y (f) 420°C .

Los espectros de la Figura 13 (A y B) confirman que el Co produce una disminución de la estabilidad del tolueno en la red de la zeolita comparada con la estabilidad en Cs_2NaMOR . También se puede observar que la temperatura a la cual desaparece el tolueno de la zeolita,

coincide con la temperatura de aparición de las especies isocianato a 2257 cm^{-1} , lo cual indicaría que el tolueno estaría actuando como reductor de las especies NO_x .

La formulación $\text{Cs}_2\text{Co}_{2,8}\text{NaMOR}$ conserva la capacidad de adsorción y retención de tolueno y con la presencia de cobalto se promociona la reacción catalítica entre el hidrocarburo y las especies de NO_x .

V.4. Referencias

- [1] Base de datos NIST chemistry Webbook. <http://webbook.nist.gov/chemistry>.
- [2] B.L. Su, V. Norberg, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 187 (2001) 311.
- [3] B.L. Su, V. Norberg, J. Martens, *Microporous and Mesoporous Material* 25 (1998) 151.
- [4] Larrubia, G. Busca, *Applied Catalysis B: Environmental*, 39 (2002) 343.
- [5] B.H. Aristizábal, C. Montes de Correa, A. Serykh, C. Hetrick, M. Amiridis, *J. of Catalysis* 258 (2008) 95.
- [6] E. Finocchio, T. Montanari, C. Resini, G. Busca, *J. of Molecular Catalysis A* 204 (2003) 535.
- [7] B.H. Aristizábal, C. Montes de Correa, A. Serykh, C. Hetrick, M. Amiridis, *Microporous and Mesoporous Material* 112 (2008) 432.
- [8] D. Barthomeuf, *J. Physical Chemistry* 88 (1984) 42.
- [9] S. Huber, H. Knözinger, *Chemical Physical Letters* 244 (1995) 111.
- [10] S. Sciré, S. Minicó, *Catalysis Letters* 91 (2003) 199.
- [11] T. Montanari, M. Bevilacqua, C. Resini, G. Busca, *J. Physical Chemistry B* 108 (2004) 2120.
- [12] M. Trombetta, T. Armaroli, A. Gutiérrez Alejandro, J. Ramirez Solis, G. Busca, *Applied Catalysis A: General* 192 (2000) 125.
- [13] Y. Guan, Y. Liu, W. Wu, K. Sun, Y. Li, P. Ying, Z. Feng, C. Li, *Langmuir* 21 (2005) 3877.

Cap. V: Estudios de adsorción de tolueno mediante FTIR. Estabilidad térmica

[14] T. Armaroli, M. Bevilacqua, M. Trombetta, A. Gutiérrez Alejandro, J. Ramirez, G. Busca, *Applied Catalysis A: General* 220 (2001) 181.

[15] A.V. Boix, E.E. Miró, E.A. Lombardo, J.L.G. Fierro, *Catalysis Today* 133 (2008) 428.

[16] L. Capek, K. Novoveská, Z. Sobalík, B. Wichterlová, L. Cider, E. Jobson, *Applied Catalysis B: Environmental* 60 (2005) 201.

CAPÍTULO VI

Estudios teóricos (químico-cuánticos) de la interacción zeolita-hidrocarburo

Los resultados mostrados en este capítulo corresponden a los de un estudio teórico básico de la interacción entre el tolueno, usado como molécula prueba, y diferentes clusters de zeolita. Los datos obtenidos están organizados desde clusters de zeolita muy simples formados por 3 moléculas de silanoles unidos entre sí, hasta aquellos obtenidos de la interacción entre un cluster en forma de anillo de 12 átomos Si ó Al dependiendo el caso, que representaría la entrada de un canal de 12 miembros de la estructura de la Mordenita.

Todos los cálculos en este capítulo están basados en la Teoría del Funcional Densidad (DFT) [1] y fueron llevados a cabo mediante el uso del software Gaussian 03 [2]. Para el tratamiento de la interacción de intercambio y correlación, se empleó el método desarrollado por Lee et al. [3] que usa el híbrido triparamétrico de Becke's [4, 5]. El set de bases usadas fueron las 6-31G en el caso que el átomo de cesio no forma parte del cluster y la base LanL2DZ cuando el cesio forma parte del cluster.

Cada una de las geometrías estudiadas fue optimizada al mínimo de energía, usando el método DFT y el set de bases expuestas anteriormente. En el caso que la estructura no llegara a un valor mínimo en energía y oscilaba entre un set de valores, se consideró como validas las geometrías cuyo ΔE sea menor a 0,001 unidades atómicas.

VI.1. Determinación de los parámetros estructurales de un cluster zeolítico.

En la Figura 1 (A, B y C) se muestra la forma que adquieren los grupos silanoles dependiendo del átomo terminal que se coloque en la estructura. En la figura 1 A se muestra el grupo silanol con átomos de hidrógeno terminales en cada uno de los oxígenos unidos al átomo de Si. La Figura 1 B muestra un átomo de Na que ocupa el lugar de un H terminal unido a uno de los oxígenos del grupo silanol, y en la Figura 1 C se presenta la ubicación de un átomo de Cs en lugar de un átomo de H también del grupo silanol.

Al comparar la distancia de enlace de los átomos terminales, se observó que a medida que aumentó el tamaño del mismo, se incrementó la distancia entre el oxígeno y el catión. El valor de la distancia de enlace d_{O-M} , donde M es el catión unido al oxígeno terminal, en Angstrom fue: 0,967; 1,992 y 3,012 para M= H, Na y Cs respectivamente.

Recordando el tamaño del canal principal (12 miembros) de la mordenita, que es 6,5 x 7,0 Å; se puede decir que el agregado de una elevada cantidad de cesio seguramente podría

bloquear el mismo debido a la distancia de enlace que necesita el cesio para estar unido con el oxígeno terminal, ocupando gran parte del diámetro del anillo.

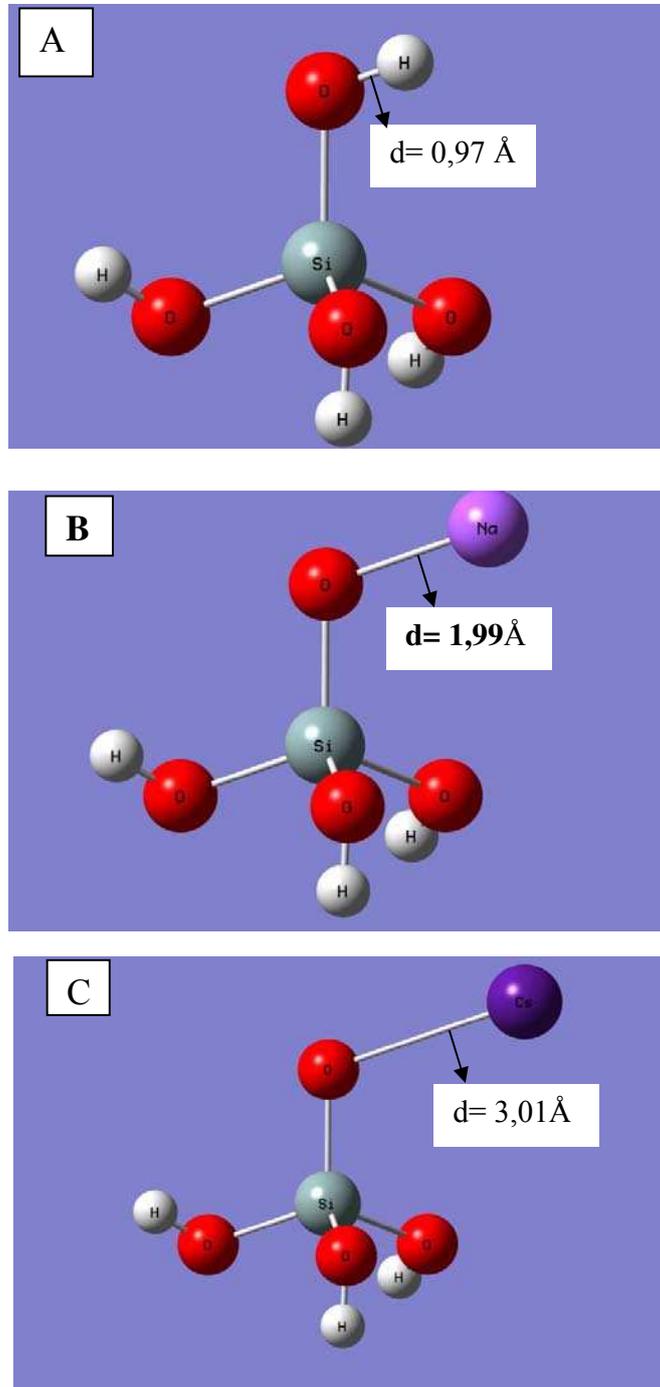


Figura 1: Geometría optimizada del grupo Silanol tetraédrico con diferentes cationes terminales en uno de los oxígenos del grupo: (A) H; (B) Na y (C) Cs.

Siguiendo con el estudio de la geometría, en la Figura 2 se muestra un cluster formado por 6 miembros, 5 Si(OH)_4 y 1 Al(OH)_4 y un catión de compensación (H, Na ó Cs) en la posición de uno de los H unidos a un oxígeno terminal cercano al aluminio.

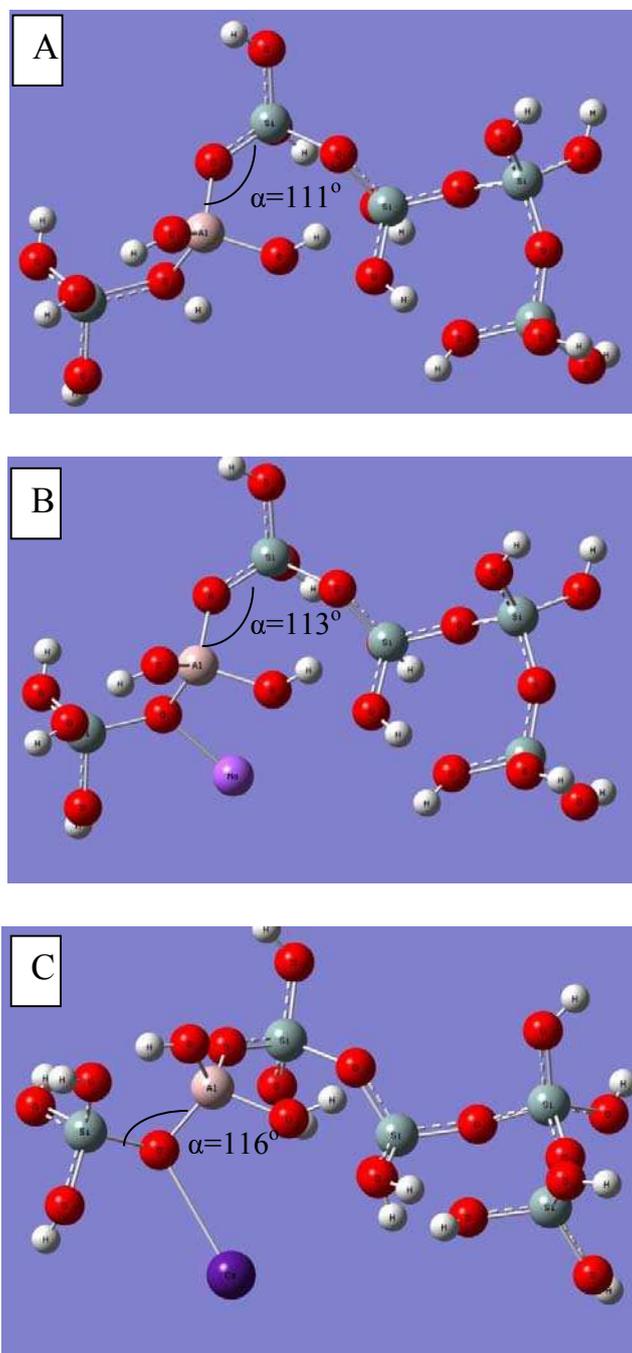


Figura 2: cluster de mordenita formado por 5 Si(OH)_4 y 1 Al(OH)_4 , teniendo como catión compensador de carga a: (A) H; (B) Na y (C) Cs.

En la Figura 2 se puede observar que la geometría del cluster comienza a cerrarse adquiriendo una forma tipo anular. Otro aspecto a resaltar es que la estructura optimizada conserva en cierta medida la forma tetraédrica de los enlaces Si-O. Otra particularidad es que el ángulo de enlace Si-O-Al conserva distancia angular y es coincidente con datos reportados en la bibliografía donde oscila entre 125 y 130° [6].

En la Figura 3 se muestra un cluster de NaMOR, formado por 11 átomos de silicio y 1 átomo de aluminio, también está incluido un átomo de Na usado como catión de estabilización de carga y los OH terminales. Este cluster fue optimizado a su valor de mínima energía.

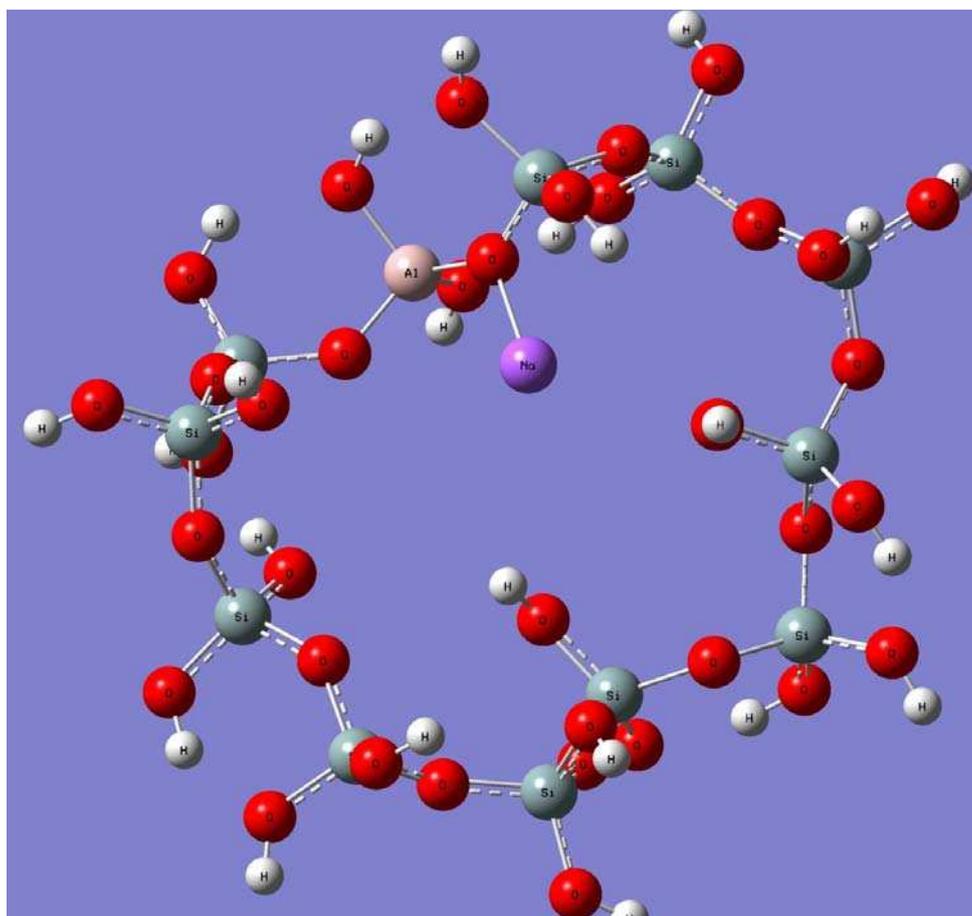


Figura 3: Cluster de Mordenita formado por 11 $\text{Si}(\text{OH})_4$ y 1 $\text{Al}(\text{OH})_4$, teniendo como catión compensador de carga el Na.

El cluster mostrado en la Figura 3 simula el anillo de 12 miembros de la estructura de la mordenita, zeolita empleada en los experimentos de adsorción-desorción de tolueno. Se analizó la geometría estudiando dos relaciones Si/Al, 5 y 11 respectivamente. Ambos modelos fueron empleados en el estudio de la interacción con una molécula de tolueno para poder calcular la energía de interacción del sistema. A su vez en todos los casos se modificó el átomo (H y Cs), usado para compensar la deficiencia de carga por el cambio de un átomo de Si por uno de Al en la red, y se calculó la nueva geometría y su energía de mayor estabilidad.

La Figura 4 muestra la evolución de la energía del cluster en función de los ciclos de iteración, realizados por el software, hasta encontrar las coordenadas donde el sistema alcanza la menor energía, posición donde el cluster está más relajado y la geometría es de mayor estabilidad.

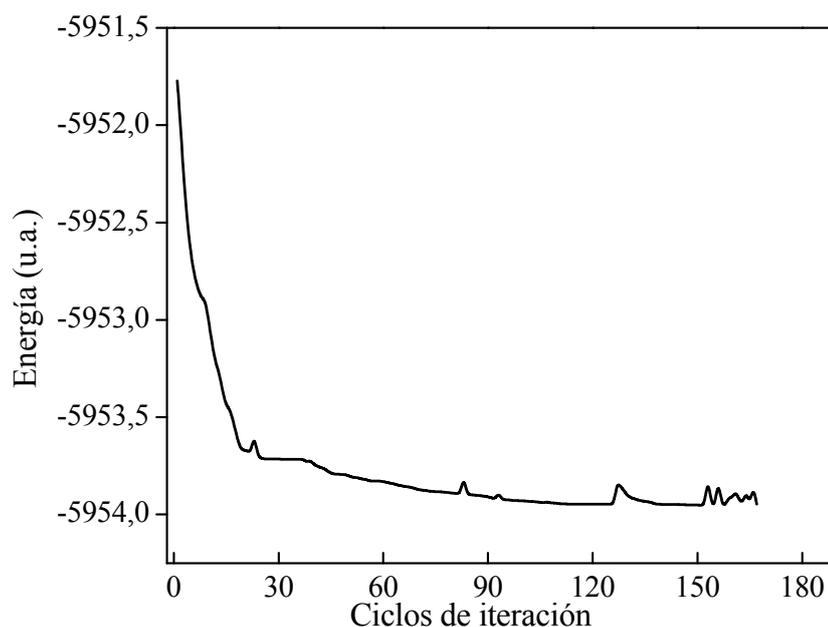


Figura 4: Evolución de la energía con el cambio de la geometría de un clúster de zeolita en forma de anillo de 12 miembros.

En aproximadamente 170 ciclos de iteración se llegó a la optimización de la estructura, en este caso se consideró que la geometría, alcanza la estabilidad deseada cuando se observaron oscilaciones de energía menores a 0,001 u.a. y se adoptó como criterio promediar los últimos 10 valores de energía.

En la Tabla VI.1 se presentan las propiedades estructurales calculadas de los clusters zeolíticos, como son la distancia de enlace y el ángulo de enlace Si-O-Al, en las coordenadas espaciales correspondientes a las posiciones de menor energía.

Tabla VI.1: Características estructurales de los cluster y las energías del sistema

cluster	Catión terminal	Distancia de enlace (Å)	Ángulo de enlace Si-O-Al	Energía (Kcal/mol)
Si(OH) ₄	H	O-H= 0,967	-	-
	Na	O-Na=1,992	-	-
	Cs	O-Cs= 3,010	-	-
5Si(OH) ₄ Al(OH) ₄	H	O-H= 0,982	111°	-1,96E6 (*)
	Na	O-Na= 2,060	113°	-2,06E6 (*)
	Cs	O-Cs= 3,012	116°	-9,28E5 (+)
11Si(OH) ₄ Al(OH) ₄	H	O-H= 0,891	128°	-3,85E6 (*)
	Na	O-Na= 2,062	130°	-3,96E6 (*)
	Cs	O-Cs= 3,002	134°	-1,74E6 (+)
10Si(OH) ₄ 2Al(OH) ₄	2H	O-H= 1,001	126°	-3,83E6 (*)
	2Na	O-Na= 1,856	141°	-4,03E6 (*)
	2Cs	O-Cs= 2,738	149°	-1,76E6 (+)

(*) Energía del sistema calculada con la base 6-31G

(+)Energía del sistema calculada con la base LanL2DZ

Se puede observar que a medida que se incrementa el número de átomos que forma la estructura, aumenta el ángulo de Si-O-Al, aunque la distancia de enlace es similar en todos los casos; cambiando levemente solo en el cluster de 11Si(OH)₄Al(OH)₄ con H terminal.

VI.2. Determinación de las energías de adsorción

El cálculo de la energía de enlace o energía de adsorción del adsorbato con la superficie es fundamental en ciencia de superficies. Este valor nos da idea de la estabilidad del adsorbato sobre la superficie. Puede ser calculado a partir de experimentos calorimétricos o estimado a partir de experimentos de adsorción y desorción térmica. En este caso, la energía de enlace se calcula a partir de los métodos teóricos de la siguiente forma:

$$E_{\text{ads}} = E_{\text{subs}} + E_{\text{ads}} - (E_{\text{subs+ads}}) \quad (\text{Ec. VI. 2})$$

donde E_{subs} , E_{ads} y $E_{\text{subs+ads}}$ corresponde a la energía del sustrato, energía del adsorbato y energía del sistema completo sustrato + adsorbato. Definido así, una E_{ads} positiva significa que el adsorbato está adsorbido en la superficie.

La energía de enlace suele verse muy afectada por el nivel de exactitud del cálculo, es decir, necesita de una buena descripción de correlación electrónica. Por otro lado, es muy dependiente del modelo utilizado para representar la superficie. Como se comentó anteriormente, la energía de adsorción es muy dependiente del tamaño del cluster.

En la Figura 5 (A y B) se muestran dos clusters de 12 miembros formado en un caso por 10 $\text{Si}(\text{OH})_4$ 2 $\text{Al}(\text{OH})_4$ y dos átomos de sodio como metales compensadores de la carga negativa, interaccionando con una molécula de tolueno y en el otro caso el cluster está formado por 11 $\text{Si}(\text{OH})_4$ 1 $\text{Al}(\text{OH})_4$ y un átomo de sodio interaccionando con una molécula de tolueno. De esta forma podemos notar la influencia de la relación Si/Al en la energía de adsorción de hidrocarburos en materiales zeolíticos, generándose una mayor interacción en el cluster con mayor números de átomos de aluminio.

En las Figuras (A y B) podemos notar que el hidrocarburo interacciona con mayor número de átomos del cluster, en el caso que hay mayor número de átomos de aluminio. En la Tabla VI.2 se encuentran los valores de la energía de adsorción, confirmando lo observado en la Figura 5. Michael Hunger y colaboradores [7] investigaron la dependencia de la relación Si/Al de la Mordenita en la desorción de amoniaco y otros hidrocarburos, llegando a la conclusión que cuanto menor es la relación, mayor es la interacción debido a la presencia de un mayor número de sitios ácidos que interactuaban con los diferentes compuestos estudiados. Tsuneji Sano y colaboradores [8] investigaron la interacción de

benceno con un cluster de Mordenita con dos relaciones Si/Al, aumentando la interacción en el caso de menor relación, lo que atribuían al campo electrostático aportado por los iones Na^+ .

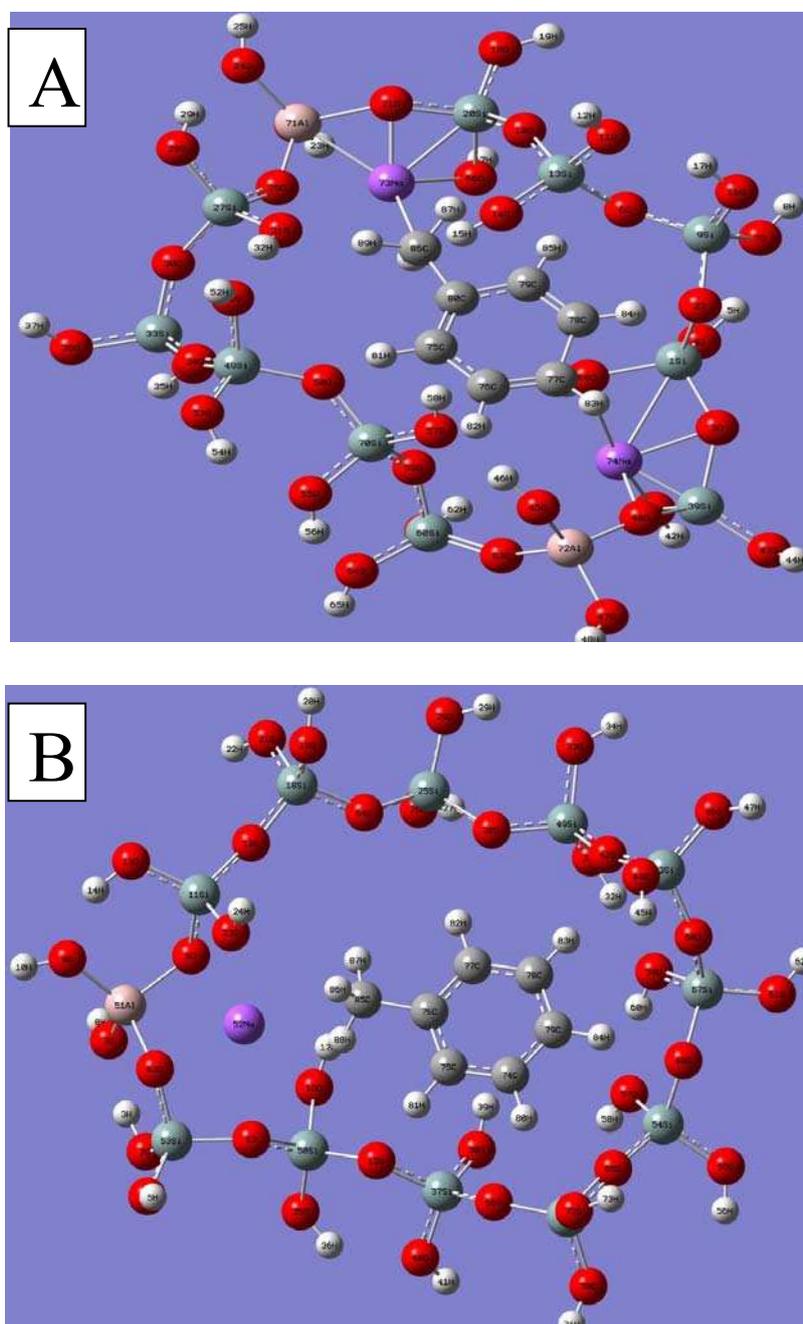


Figura 5: Interacción entre tolueno y un cluster de zeolita formado por: (A) 10 $\text{Si}(\text{OH})_4$, 2 $\text{Al}(\text{OH})_4$ y 2 átomos de Na^+ y (B) 11 $\text{Si}(\text{OH})_4$, 1 $\text{Al}(\text{OH})_4$ y 1 átomo de Na.

Tabla VI.2: Energías de adsorción de tolueno con diferentes clusters zeolíticos

Clusters	Relación Si/Al	Base	Energía (u.a.)	E. de adsorción (Kcal/mol)
Na-MOR tolueno Na-MOR/Tol	5	6-31G	-6427,67346213 -271,506983745 -6699,554036	234,43 (Tolueno adsorbido)
NaCs-MOR tolueno NaCs-MOR/Tol	5	Landl2DZ	-2787,55970986 -271,525012611 -3059,14534075	38,04 (Tolueno adsorbido)
Cs-MOR Tolueno Cs-MOR/Tol	5	Landl2DZ	-2806,97823316 -271,525012611 -3078,62537546	87,09 (Tolueno adsorbido)
Na-MOR Tolueno Na-MOR/Tol	11	6-31G	-6312,23752 -271,506983765 -6584,0215	173,82 (Tolueno adsorbido)
Cs-MOR Tolueno Cs-MOR/Tol	11	Landl2DZ	-2789,176391 -271,525012611	50,33 (Tolueno adsorbido)
H-MOR Tolueno H-MOR/Tol	5	6-31G	-6104,3421 -271,506983765 -6375,8275	13,77 (Tolueno adsorbido)
CsH-MOR Tolueno CsH-MOR/Tol	5	Landl2DZ	-2787,6767 -271,525012611 -3059,236089	21,57 (Tolueno adsorbido)
H-MOR Tolueno H-MOR/Tol	11	6-31G	-6150,7155 -271,506983765 -6422,24	10,99 (Tolueno adsorbido)

De igual forma que se estudió el sistema cluster NaMOR con tolueno es analizó el sistema formado por tolueno interactuando con un mordenita que contiene átomos de cesio en la

posiciones de intercambio. En la Figura 6 (A y B) se muestra la interacción entre el hidrocarburo y un cluster que en su formulación contiene 1 y 2 átomos de cesio, respectivamente.

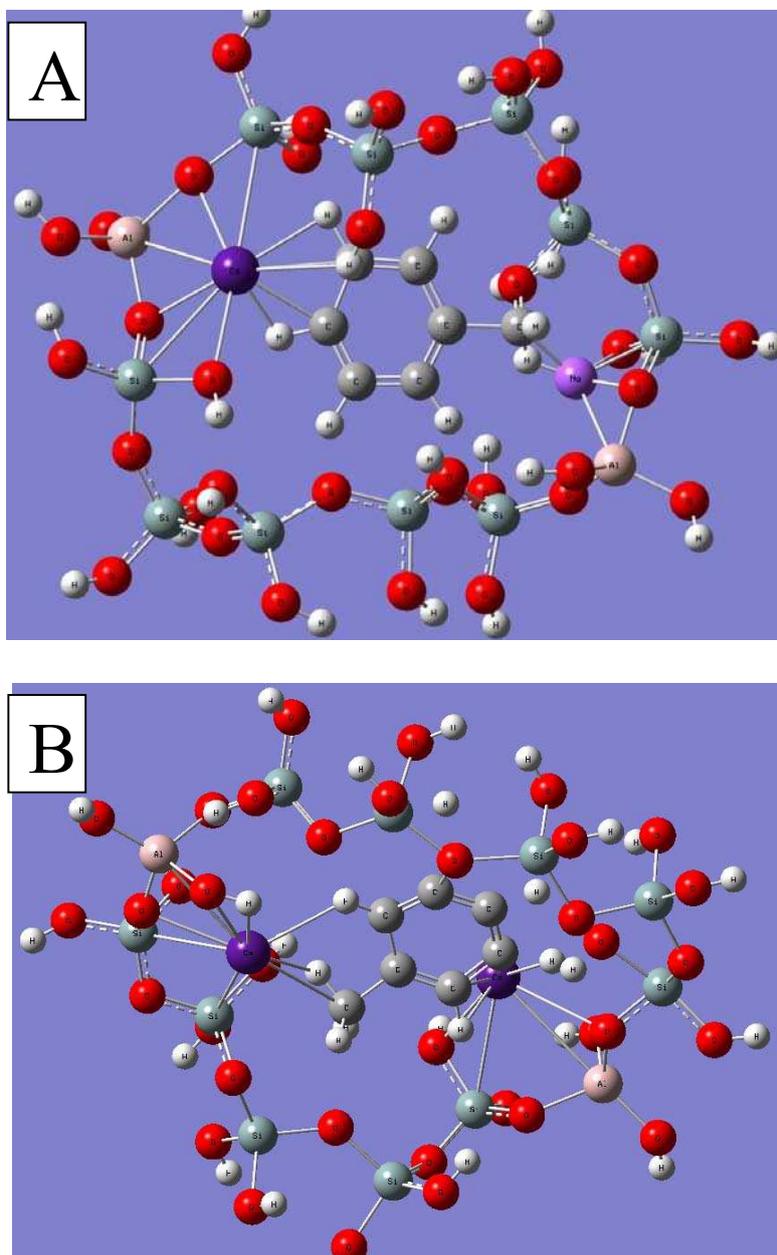


Figura 6: Interacción entre tolueno y un cluster de zeolita formado por: (A) 11 Si(OH)₄, 1Al(OH)₄, 1 átomo de Cs y 1 átomo de Na (B) 10 Si(OH)₄, 2 Al(OH)₄ y 2 átomos de Cs.

Cap. VI: Estudios cuánticos de la interacción zeolita-hidrocarburo

El sistema evaluado en la Figura 6 mostró que al incrementar el contenido de cesio de 1 a 2 átomos, la energía de adsorción de tolueno aumentó de 38,04 a 87,09 Kcal/mol (ver Tabla VI.2). Al cambiar los átomos de cesio por los átomos de sodio en la estructura se está aumentando la basicidad del oxígeno terminal en la posición de intercambio, con lo cual aumenta la interacción con el enlace C=C del anillo aromático del tolueno [9].

Los resultados experimentales mostraron la misma tendencia, ya que a medida que se aumentó el contenido de cesio en la red, aumento el coeficiente de retención de tolueno a temperaturas mayores a la de adsorción (Tabla IV.1) aunque disminuyó la capacidad de adsorción.

Bernard F. Mentzen et al. [10] estudiaron la interacción de xilenos en Cs-ZSM5, encontrando que tres átomos de cesio ubicados en el anillo de la zeolita, forman enlaces π con los electrones del anillo de la molécula de xileno. Además mostraron que a medida que se suman átomos de cesio en la red, la geometría original cambia considerablemente.

Calero [11] estudió la adsorción de diferentes hidrocarburos sobre zeolitas, determinando por ejemplo que la adsorción de butano en estructuras con cationes Cs^+ , aumenta conforme se incrementa el número de átomos de cesio, hasta 4 por unidad de celda. Sin embargo la adsorción decrece de forma sorprendente en la estructura con cinco átomos, atribuyendo este comportamiento a un impedimento estérico generado por la distribución de los cationes en la red zeolítica.

A modo de resumen, del análisis de los valores calculados para la energía de interacción de los clusters con el tolueno; es posible señalar que:

- Las muestras sódicas poseen mayor energía de interacción de tolueno comparadas con las muestras protónicas.
- La relación Si/Al afecta la energía de adsorción, siendo mayor cuanto aumenta el contenido de átomos de aluminio en el cluster.
- El agregado de cesio, aumenta la energía de interacción, tanto en las muestras sódicas como en las protónicas.

Los resultados químicocuánticos obtenidos en esta tesis están en concordancia con los datos experimentales presentados en los capítulos anteriores. Tal es el caso de los sólidos que fueron modificados con cesio, los que mostraron mayor capacidad de retención de tolueno a medida que aumentó el porcentaje en la red zeolítica. De igual manera en el estudio cuántico se observó que los sólidos NaMOR tuvieron mayor energía de adsorción que los HMOR.

Todo esto convierte a los estudios teóricos en una potencial herramienta para ser usada en una etapa previa a las medidas experimentales, ya que permite estudiar distintas formulaciones posibles de ser utilizadas en procesos de adsorción y desorción de hidrocarburos, y calcular las energías de adsorción.

VI.3. Referencias

- [1] W. Kohn, L.J. Sham, *Physical Review* 140 (1965) 1133.
- [2] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schelegel, J.A. Pople, *Gaussian 03, Revision D. 01*, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2004.
- [3] C. Lee, W. Yang, R. Parr, *Physical Review B* 37 (1988) 785.
- [4] A. D. Becke, *Physical Review B* 38 (1988) 3098.
- [5] A. D. Becke, M. R. Roussel, *Physical Review A* 39 (1989) 3761.
- [6] P. Pantu, B. Boekfa, J. Limtrakul, *J. of Molecular Catalysis A: Chemical* 277 (2007) 171.
- [7] H. Stach, J. Jänchen, H. Jerschke, U. Lohse, B. Parlitz, M. Hunger, *J. Physical Chemistry* 96 (1992) 8480.
- [8] Y. Oumi, T. Kanai, B. Lu, T. Sano. *Microporous and Mesoporous Materials* 101 (2007) 127.
- [9] P. Concepción-Heydorn, C. Jia, D. Herein, N. Pfänder, H.G. Karge, F.C. Jentoft. *J. of Molecular Catalysis A: Chemical* 162 (2000) 227.

Cap. VI: Estudios cuánticos de la interacción zeolita-hidrocarburo

[10] B. Mentzen, G. Bergeret, H. Emerich, H. Weber, J. Physical Chemistry B 110 (2006) 97.

[11] S. Calero. Sociedad Española de Química. An. Quim.102 (2006) 21.

CAPÍTULO VII

Reducción Catalítica Selectiva de NO_x y Caracterización por XPS

VII.1. Reducción Catalítica Selectiva de óxidos de nitrógeno

La Reducción Catalítica Selectiva (RCS) de NO_x mediante el empleo de un hidrocarburo como reductor (HC-SCR) es una ruta alternativa para eliminar los contaminantes en efluentes de combustión con exceso de oxígeno. El desarrollo de los catalizadores de tres vías (TWC), en los últimos 30 años, ha logrado un control eficiente de los niveles de emisión de NO, CO e hidrocarburos no quemados, para una relación aire/combustible próxima a la estiquiométrica. Sin embargo para los motores diesel y los motores a gasolina que trabajan en condiciones pobres, los catalizadores de tres vías son poco eficientes [1].

Diversos centros han investigado durante las últimas décadas catalizadores basados en metales soportados en zeolitas que fueron activos y selectivos en la HC-RCS. En particular en nuestro grupo se han estudiado catalizadores mono y bimetalicos basados en Co, In, Fe, Pt y/o Pd, que resultaron activos y selectivos empleando metano como reductor y en presencia de O₂ en exceso y vapor de agua en la alimentación [2-4].

Recientemente se mostró que el catalizador Co_{2,8}NaMOR tiene una conversión máxima de NO a N₂ de 58% usando butano como reductor [5].

En la Figura 1 se muestra el comportamiento catalítico de Co_{2,8}NaMOR, empleando condiciones rigurosas de operación; exceso de oxígeno (2%) y elevada velocidad espacial (20000 h⁻¹); similares a las encontradas en los efluentes de combustión que atraviesan el convertidor catalítico. La evaluación se realizó considerando una corriente seca y con el agregado de 2% de vapor de H₂O en la alimentación.

La diferencia en la conversión máxima, 51% (seco) y 58% (2% H₂O) es atribuida a un efecto de formación de carbón en seco y remoción del mismo por acción del agua agregada [5].

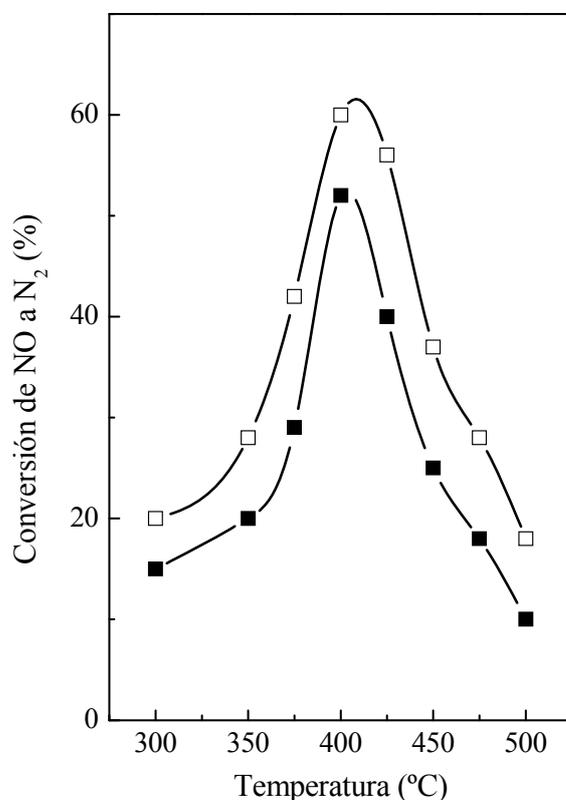


Figura 1: Reducción catalítica selectiva de NO_x a N₂ usando Co_{2,8}NaMOR como catalizador. Condiciones de reacción: GHSV = 20000 h⁻¹, 500 ppm C₄H₁₀, 1000 ppm NO, 2% O₂. Los símbolos llenos representan las condiciones en seco, y los símbolos huecos las condiciones con 2% H₂O.

A continuación se analiza el comportamiento catalítico en la RCS de los catalizadores Cs-zeolita que mostraron la mayor capacidad de adsorción y retención de tolueno. Los catalizadores seleccionados fueron Cs₂NaMOR y Cs₇NaMOR, a los cuales se les agregó cobalto mediante intercambio iónico, elemento activo en RCS.

En la Figura 2 (A y B) se presentan las curvas de reducción catalítica selectiva de NO_x a N₂ usando butano como agente reductor de las muestras, Cs₂Co_{2,8}NaMOR y Cs₇Co_{2,8}NaMOR respectivamente. En ambos sólidos podemos observar una conversión de NO_x similar a la conversión obtenida con la muestra Co_{2,8}NaMOR.

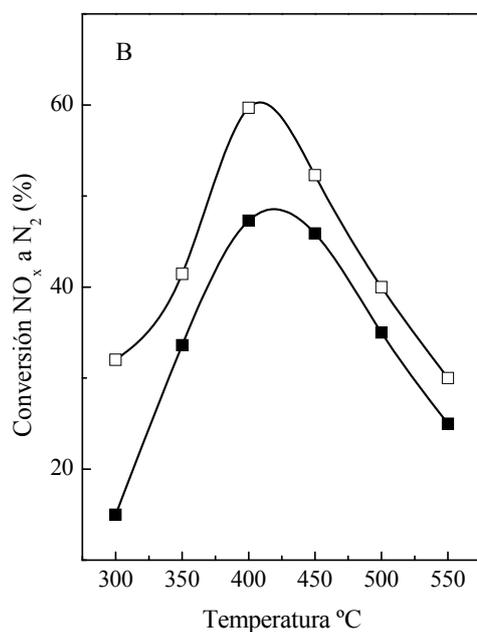
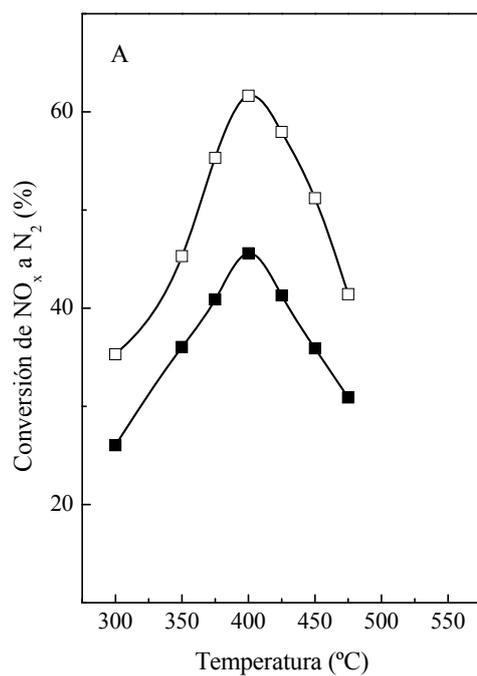


Figura 2: Reducción catalítica selectiva de NO_x a N₂ usando (A) Cs₂Co_{2,8}NaMOR y (B) Cs₇Co_{2,8}NaMOR como catalizadores. Condiciones de reacción: GHSV = 20000 h⁻¹, 500 ppm C₄H₁₀, 1000 ppm NO, 2% O₂. Los símbolos llenos representan las condiciones en seco, y los símbolos huecos las condiciones con 2% H₂O.

La conversión de NO_x a N₂ en el sólido con 2% de cesio fue del 42% en condiciones secas y de 62 % con vapor de agua en la corriente de entrada al reactor. Este catalizador posee una actividad catalítica similar a la del sólido Co_{2,8}NaMOR, lo cual es beneficioso ya que el agregado de cesio no afecta la conversión promovida por el catión Co²⁺ en la RCS.

Cuando se evaluó el catalizador con 7% de cesio la actividad catalítica fue similar a la producida con 2% de cesio, de modo que la presencia de elevadas concentraciones de Cs en la muestra Co_{2,8}NaMOR no afecta la reducción de NO_x a N₂, como tampoco inhibe la actividad reductora de los iones Co²⁺ en posiciones de intercambio.

Estos catalizadores bimetalicos de Cs y Co son capaces de reducir selectivamente los óxidos de nitrógeno usando butano como agente reductor.

Como resumen podríamos decir que los sólidos Cs₂Co_{2,8}NaMOR y Cs₇Co_{2,8}NaMOR son materiales activos para la RCS y también son capaces de adsorber y retener tolueno hasta temperaturas moderadas acorde al funcionamiento del convertidor catalítico.

VII.2 Caracterización por Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)

Las medidas de XPS se realizaron con el fin de determinar el estado químico y la abundancia relativa de las especies superficiales en los sistemas Cs y CsCo-mordenita, sometidos a distintos tratamientos previos: calcinadas, luego de usadas en RCS y adsorción de tolueno.

Se midieron las energías de enlace correspondientes a las regiones Al2s, Al2p, C1s, O1s, Cs3d, Na1s, Si2p, Si2s, Cs4p; tomando como referencia C1s: 284,6 eV. Los estados de oxidación del Cs y Co, se determinaron mediante la deconvolución de los picos correspondiente a Cs3d_{5/2} y Co2p_{3/2}, respectivamente.

En el intervalo de energía de enlace entre 70-82 eV, se produce la superposición de las señales correspondientes al Cs4d y Al2p. Este comportamiento se observa para todas las muestras analizadas y coincide con lo reportado en bibliografía [6].

En la Figura 3A se muestra el espectro obtenido en la región Cs4d-Al2p para el catalizador Cs_7NaMOR calcinado.

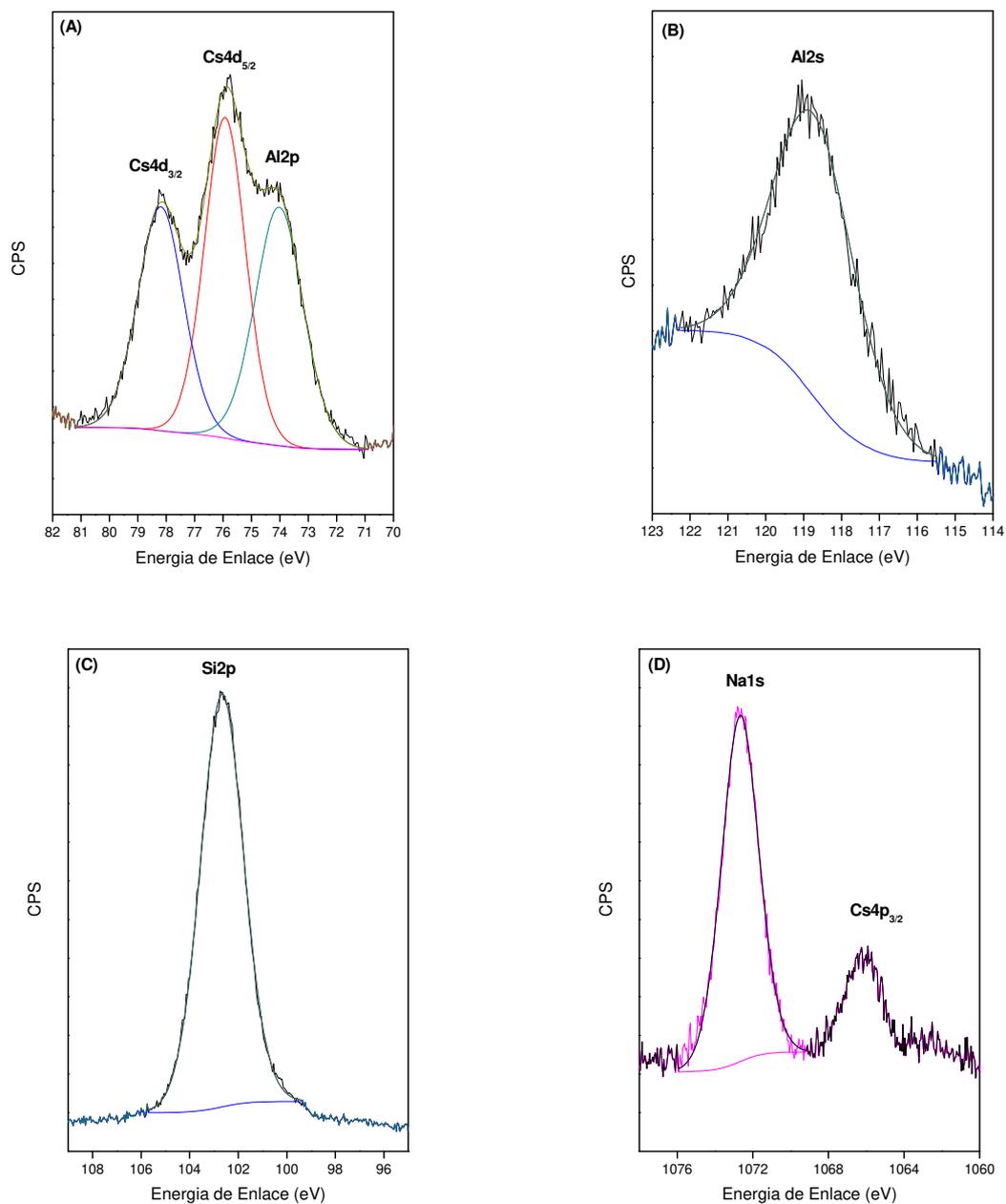


Figura 3. Espectros XPS obtenidos para la muestra Cs_7NaMOR calcinada. (A) Región Cs4d-Al2p, (B) Región Al2s, (C) Región Si2p, (D) Región Na1s-Cs4p.

La Figura 3A refleja a 73,1 eV la señal correspondiente al Al2p característico del aluminio tetraédrico típico de la estructura zeolítica. Por otro lado, a 76,0 y 78,2 eV se determinaron los picos correspondientes a Cs4d_{5/2} y Cs4d_{3/2}, respectivamente. Esta deconvolución se realizó teniendo en cuenta que la relación de intensidades para el orbital d es 2:3 y la diferencia de energía de enlace ΔEB=2,1 eV [7].

En la Figura 3B, se observa el pico correspondiente al Al2s a 118,9 eV. Como consecuencia de la superposición de espectros existentes en la región Cs4d-Al2p, se utilizó la señal asignada a Al2s (Fig. 3B) para el cálculo de las relaciones atómicas superficiales expuestas en la Tabla VII.1.

Tabla VII.1: Energías de enlace y relaciones atómicas superficiales calculadas por XPS.

Muestras	Energía de Enlace (eV) (FWHM) ⁽³⁾		Relaciones atómicas superficiales		
	Cs3d _{5/2}	Co2p _{3/2}	Na/Si	Cs/Si	Co/Si
Cs ₇ –MOR calc.	725,1 (1,98)	-	0,18	0,03	-
Cs ₇ –MOR us. ⁽¹⁾	725,1 (1,98)	-	0,18	0,03	-
Cs ₁₉ –MOR calc.	725,2 (2,11)	-	0,04	0,21	-
Cs ₁₉ –MOR us. ⁽¹⁾	725,0 (2,11)	-	0,06	0,22	-
Cs ₂ Co _{2,8} –MOR calc.	724,5 (2,28)	781,6 (4,40)	0,03	0,02	0,04
Cs ₂ Co _{2,8} –MOR us. ⁽²⁾	724,5 (2,55)	781,6 (3,97)	0,04	0,002	0,05
Cs ₇ Co _{2,8} –MOR calc.	724,5 (2,16)	781,5 (5,25)	0,05	0,03	0,05
Cs ₇ Co _{2,8} –MOR us. ⁽²⁾	724,6 (2,35)	781,5 (5,86)	0,06	0,03	0,06
Co _{2,8} –MOR calc.	-	781,3	0,08	-	0,06
Co _{2,8} –MOR us.	-	781,2	0,08	-	0,12

⁽¹⁾ Usadas en 10 ciclos de adsorción y desorción con diferentes concentraciones de tolueno.

⁽²⁾ Usadas en RCS: 1000 ppm NO, 500 ppm C₄H₁₀, 2%H₂O, 2%O₂, GHSV=20000 h⁻¹.

⁽³⁾ FWHM: ancho a la altura media del pico

La señal asignada a Si2p se observa en la Figura 3C, a una energía de enlace de 102,7 eV. También, se indica la señal correspondiente a Na1s a 1072,7 eV (Fig. 3 D) junto a la aparición de otra señal a 1066,1 eV asignada al Cs4p_{3/2}.

La relación atómica superficial Na/Si es 0,18 para la muestra Cs₇NaMOR calcinada y usada en ciclos de adsorción/desorción de tolueno. El aumento del contenido metálico genera una disminución de la relación Na/Si a valores cercanos de 0,04 para los catalizadores Cs₁₉NaMOR. Esta disminución se produce como consecuencia del intercambio iónico producido entre los iones Cs⁺ de la solución de CsAc y Na⁺ del soporte zeolítico.

Con la finalidad de estudiar la influencia del contenido de Cs en las especies metálicas superficiales formadas antes y después de adsorber tolueno a 100°C, se midió la energía de enlace de la región Cs_{3d} para las muestras Cs₇NaMOR y Cs₁₉NaMOR calcinadas y usadas (Tabla VII.1 y Figura 4).

La energía de enlace medida en la región Cs3d_{5/2} es de 725,1 eV, para las muestras con alto y bajo contenido metálico. Este valor corresponde a la especie Cs⁺ en posiciones de intercambio o formando partículas de Cs₂O. Sólo se observa un leve aumento del ancho a la altura media del pico (FWHM) desde 1,98 a 2,11 correspondiente al 7 y 19 % de Cs, respectivamente.

Existe una importante diferencia de intensidades entre las muestras con diferente contenido metálico, lo cual se manifiesta en el incremento de la relación superficial Cs/Si desde 0,03 a 0,21 (Tabla VII.1), para los catalizadores Cs₇NaMOR y Cs₁₉NaMOR, respectivamente. La relación superficial Si/Al en todas las muestras es próxima al valor nominal de la NaMOR original (Si/Al=6,5).

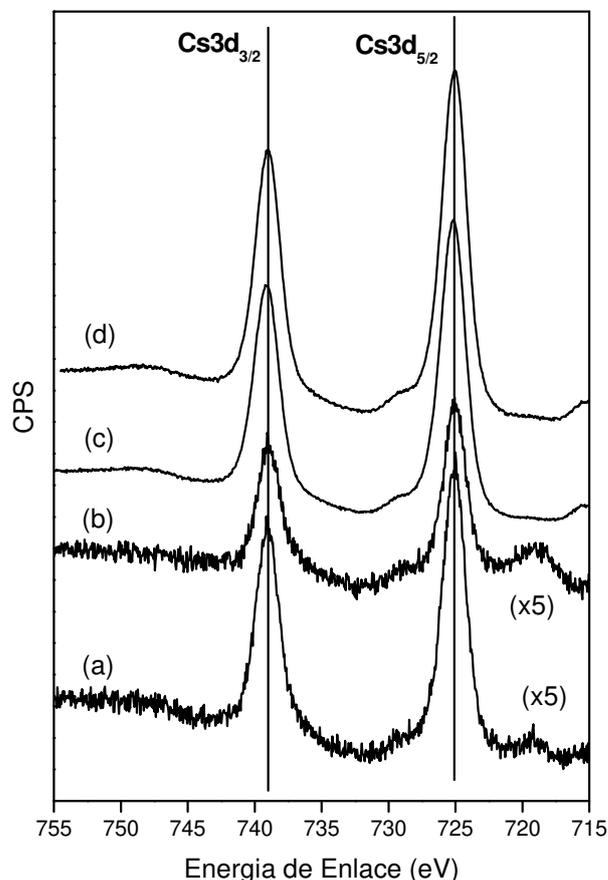


Figura 4: Espectros XPS para las muestras (a) Cs₇NaMOR calcinada, (b) Cs₇NaMOR usada, (c) Cs₁₉NaMOR calcinada, (d) Cs₁₉NaMOR usada. Condiciones de adsorción/desorción: T=100°C, 10 ciclos de desorción, diferentes ppm de tolueno.

La Figura 5 presenta los espectros XPS obtenidos para la región del nivel electrónico Cs3d de los catalizadores mono- y bimetalicos. En la muestra Cs₂Co_{2,8}NaMOR con muy bajo contenido de Cs, hay un significativo solapamiento de las señales correspondientes a Cs3d y a las transiciones LMM Auger del cobalto cuando se como fuente el ánodo de Mg. Por lo tanto, en la Figura 5 (espectros a y b) se presentan las medidas de XPS para los catalizadores con bajo contenido de Cs realizadas con ánodo de Al (hν=1486,6 eV).

En presencia de 2,8% de Co, se produce un corrimiento de 0,5 eV hacia menores energías de enlace, tanto para las muestras calcinadas, como para las usadas en reducción catalítica

selectiva en presencia de 2% H₂O y 500 ppm de butano. Este desplazamiento podría deberse a la interacción electrónica entre los iones Co²⁺ en las proximidades de los iones Cs⁺ intercambiados en la estructura zeolítica.

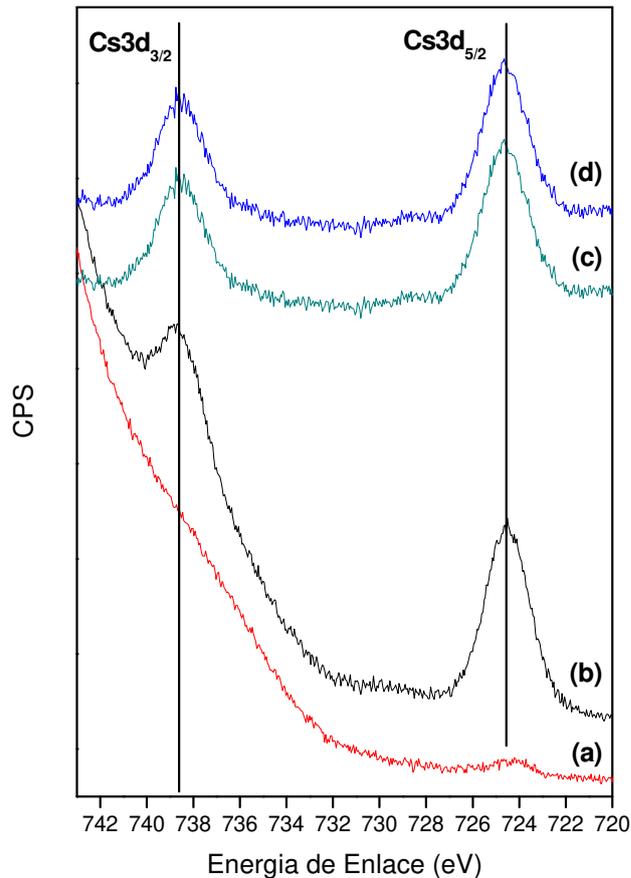


Figura 5: Espectros XPS para la región Cs3d medidos para las muestras (a) Cs₂Co_{2,8}MOR usada, (b) Cs₂Co_{2,8}MOR calcinada, (c) Cs₇Co_{2,8}MOR usada, (d) Cs₇Co_{2,8}MOR calcinada. Condiciones de reacción: 500 ppm C₄H₁₀, 1000 ppm NO, 2% O₂, 2% H₂O, GHSV=20000 h⁻¹.

Se observó la disminución de intensidad de la señal Cs3d_{5/2}, en Cs₂Co_{2,8}NaMOR usada, lo que podría indicar una migración de especies de Cs superficial hacia el interior de la

estructura zeolítica, o bien, un cubrimiento de la superficie metálica por las especies de carbón formado durante la reacción.

En la Tabla VII.1 y en la Figura 6, se presentan las energías de enlace medidas en la región $\text{Co}2p$ para las muestras monometálicas CoMOR y bimetalicas CsCoMOR calcinadas.

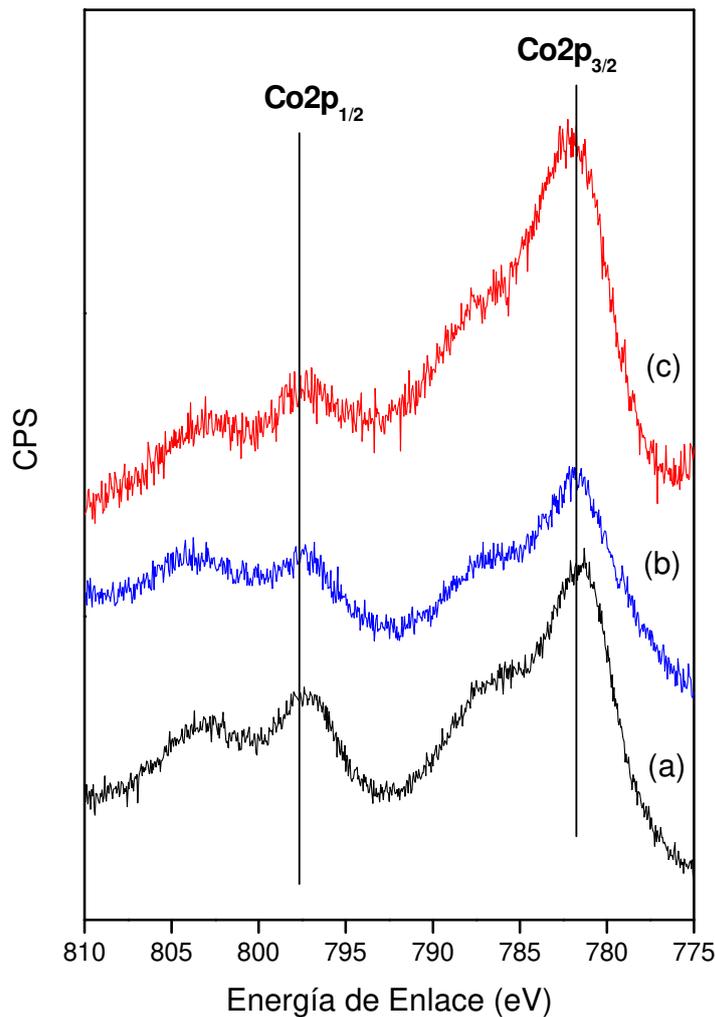


Figura 6: Espectros XPS medidos para la región $\text{Co}2p$ de las muestras calcinadas (a) $\text{Co}_{2,8}\text{MOR}$, (b) $\text{Cs}_2\text{Co}_{2,8}\text{MOR}$, (c) $\text{Cs}_7\text{Co}_{2,8}\text{MOR}$.

El valor de energía de enlace observado para $\text{Co}2p_{3/2}$ es de 781,5 eV, aproximadamente. Para las muestras bimetalicas CsCoMOR , no se observan corrimientos importantes en

relación al catalizador monometálico CoMOR. Este valor de energía de enlace está asociado a los iones de Co²⁺ en posiciones de intercambio en la estructura [6].

Con la finalidad de ilustrar el grado de intercambio de los iones Cs⁺ por los iones Na⁺, en la Figura 7 se presentan los espectros medidos para las regiones Na1s y Cs3p_{1/2}.

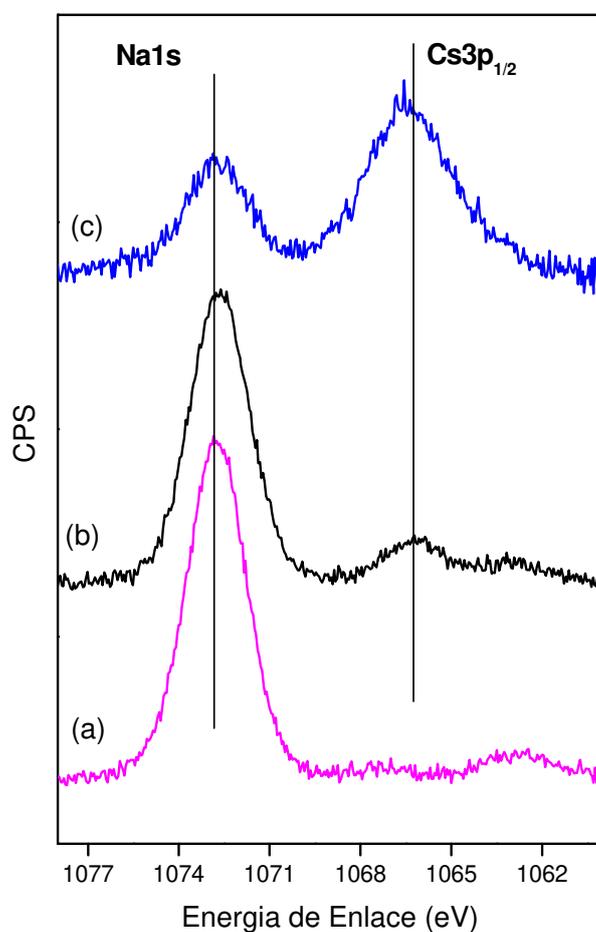


Figura 7: Espectros XPS medidos para la región Na1s-Cs3p_{1/2} para las muestras calcinadas (a) NaMOR, (b) Cs₇NaMOR, (c) Cs₁₉NaMOR.

La energía de enlace medida fue de 1072,5 eV y de 1069,3 eV; correspondientes a las señales Na1s y Cs3p_{1/2}, respectivamente. Se observa claramente un incremento en la intensidad de la señal obtenida para la región Cs3p_{1/2} cuando el contenido de Cs aumenta del 7 al 19%. Este aumento va acompañado por la disminución de la señal correspondiente a la región Na1s, como consecuencia del intercambio iónico existente entre iones Na⁺ y Cs⁺. Además, se verificó que la intensidad del pico Si2p es aproximadamente igual para todas las muestras medidas.

En resumen, el estudio superficial de las muestras de Cs- y CsCo-MOR calcinadas y usadas, indicaría que las especies presentes de iones Cs⁺ y Co²⁺ permanecen estables; después de los ciclos de adsorción, desorción y reacción de reducción de NO_x en condiciones rigurosas. Estas cualidades son la confirmación de una formulación exitosa.

VII.3. Referencias

- [1] R.M. Heck, R.J. Farrauto; *Applied Catalysis A: General* 221 (2001) 443.
- [2] L. Gutierrez, A. Boix, E.A. Lombardo, J.L. García Fierro; *J. Catalysis* 195 (2001) 60.
- [3] A.V. Boix, E.A. Lombardo, E.E. Miró; *Catalysis Today* 107-108 (2005) 330.
- [4] R. Serra, M. J. Vecchiatti, E. Miró, A. Boix; *Catalysis Today* 133 (2008) 480.
- [5] A.V. Boix, S.G. Aspromonte, E. E. Miró; *Applied Catalysis A: General* 341 (2008) 26.
- [6] V.K. Kaushik, R.P. Vijayalakshmi, N.V. Choudary, S.G.T. Bhat; *Applied Surface Science* 180 (2001) 302.
- [7] D. Briggs, M.P. Seah, "Practical Surface Analysis" Vol. 1 Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy, Ed. John Wiley (1990).

CAPÍTULO VIII

Conclusiones y actividades futuras

VIII.1. Conclusiones

En esta tesis se presentó un estudio sistemático del desarrollo de materiales y sus potenciales aplicaciones para la disminución de contaminantes presentes en los gases liberados de los procesos de combustión. El tolueno fue usado, como molécula prueba y representativa de los hidrocarburos aromáticos, para determinar la capacidad de adsorción-desorción de las formulaciones preparadas de sólidos tipo mordenita y ZSM5 modificadas con el agregado de cationes de intercambio como el cesio y el cobalto.

En las formulaciones preparadas se han analizado diferentes efectos del agregado metálico sobre la capacidad de adsorción, retención, difusión y estabilidad del hidrocarburo en la zeolita.

Por último, los materiales con elevada capacidad de adsorción y retención de tolueno fueron modificados con Co y resultaron activos en la reducción de óxidos de nitrógeno empleando butano como reductor.

A continuación se resumen las conclusiones más relevantes del estudio realizado:

Influencia de la estructura MOR y ZSM5 sobre la capacidad de adsorción

A partir de los datos obtenidos en esta tesis, se observó que la estructura tipo MOR posee la mayor capacidad de adsorción y retención de tolueno a temperaturas elevadas, contribuyendo a la estabilidad del hidrocarburo en los canales zeolíticos. Una de las principales diferencias entre MOR y ZSM5 es la distribución espacial de la estructura. La mordenita está constituida por cadenas de tetraedros en forma de anillos de cinco miembros interconectados unidimensionalmente, donde el canal principal posee un diámetro de poros de $6,5 \times 7,0 \text{ \AA}$. En cambio, la ZSM5 posee una estructura principal compuesta por un sistema de canales con anillos de 10 tetraedros (apertura $5,7 \text{ \AA}$), y una estructura secundaria formada por anillos de 5 o 6 miembros ($5,6 \text{ \AA}$), que contribuyen a la red tridimensional, con canales que se interceptan. Este menor diámetro de poros y la tortuosidad de los canales en la ZSM5 dificulta la entrada de moléculas del tolueno (con diámetro cinético de $5,8 \text{ \AA}$) al interior de los sólidos donde se encuentran los sitios de adsorción. En consecuencia la

capacidad de adsorción y retención es menor en ZSM5 que en MOR debido a un impedimento estérico generado por el diámetro de los canales.

Estos materiales, tanto MOR como ZSM5 poseen un catión de compensación de carga (Na^+ ó H^+) que generan zeolitas sódicas o protónicas. Este catión incide significativamente sobre la capacidad de adsorción. Al comparar NaMOR con HMOR se observó que la capacidad de adsorción y retención de tolueno en la muestra sódica fue mayor. Tal efecto es atribuido a que la presencia de los iones Na^+ aportan una mayor carga al oxígeno terminal de la zeolita aumentando de esta forma la basicidad y por lo tanto la interacción con el anillo aromático de la molécula de tolueno. Mediante los estudios de FTIR también se comprobó este efecto, siguiendo una de las bandas principales del tolueno adsorbido, la cual corresponde a la vibración C=C del anillo aromático (1493 cm^{-1}).

Influencia del agregado de cesio sobre la capacidad de adsorción y retención de tolueno

El agregado de cesio se realizó mediante la técnica de intercambio iónico con los cationes Na^+ ó H^+ de las estructuras de las zeolitas originales. El aumento del contenido de cesio, aumenta la capacidad de retención de tolueno a temperaturas elevadas, pero disminuye la capacidad de adsorción. Este efecto se debe a que a medida que aumenta el contenido de cesio, aumenta la basicidad del oxígeno de la red, generando una mayor fuerza de interacción con las moléculas de tolueno que fueron adsorbidas. Sin embargo genera un impedimento estérico debido al volumen del catión (Cs^+).

Mediante análisis del volumen de poro y área BET se comprobó que el agregado de un alto contenido de cesio produce una importante disminución del volumen de poros, posiblemente debido al bloqueo de los canales por la presencia de especies de cesio sin intercambiar. Mediante DRX se demostró la presencia de especies de óxidos de cesio en muestras con alto contenido.

Por lo tanto el agregado de cesio (2 y 7%) a la muestra NaMOR, favorece la capacidad de adsorción y retención de tolueno, sin que el bloqueo de los poros sea significativo.

Mediante la técnica de FTIR se comprobó que las moléculas de tolueno adsorbido permanecen retenidas y estables durante más de 5 horas a 400°C en corriente de N₂ en las muestras que contienen cesio.

El modelado teórico de la adsorción de tolueno resultó ser una herramienta útil para confirmar el efecto del agregado de cesio en las zeolitas. La energía de adsorción puesta en juego al interactuar una molécula de tolueno con el cluster zeolítico, determinó que el agregado de cesio aumenta la interacción del tolueno con la zeolita si se compara con el cluster sin agregado de cesio.

Combinación del proceso de adsorción/desorción con la actividad catalítica

Los catalizadores Cs₂CoNaMOR y Cs₇CoNaMOR fueron probados en la reducción catalítica selectiva de NO_x con butano y tolueno como agentes reductores, y resultaron ser activos tanto en condiciones secas como en presencia del 2% de H₂O.

Con estos catalizadores basados en Cs y Co fue posible combinar en un mismo sistema zeolítico la capacidad de adsorción y retención de un hidrocarburo con la reducción catalítica de los NO_x.

VIII.2. Actividades Futuras

Los resultados obtenidos en esta Tesis sugieren varios temas de interés a estudiar con el objetivo de mejorar el rendimiento de adsorción-desorción y la actividad catalítica, que se plantean a continuación:

- Considerando que los sólidos NaMOR intercambiados con cesio presentan resultados promisorios de adsorción-desorción de tolueno es necesario estudiar los procesos de adsorción y desorción con otros hidrocarburos, tipo lineales como el butano (HC usado en la reacción de RCS) y mezcla de ellos.
- Los avances logrados en esta tesis fueron importantes, pero sin embargo para aspirar a la utilización real de estos catalizadores, se requiere disponerlos sobre estructuras abiertas como por ejemplo monolitos y resistir condiciones extremas de operación, cambios de temperatura de hasta 1000°C, adsorber una amplia variedad de compuestos presentes en una corriente efluente rica en vapor de agua y además ser activos por más de 100000 km. Por lo tanto es necesario depósitos el material sobre estructuras tipo monolíticas y verificar su funcionamiento.
- Con el fin de abaratar costos sería interesante encontrar un solo metal que tenga propiedades de adsorción y de reducción catalítica selectiva, (Entre los candidatos a ser estudiados están el Rb, y el In) dos metales voluminosos.