



UNIVERSIDAD DE ORIENTE
NÚCLEO DE SUCRE
ESCUELA DE CIENCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

ESTUDIO DE UNA ZEOLITA NATURAL DEL TIPO CLINOPTILOLITA
ACTIVADA Y NO ACTIVADA Y SU ACTIVIDAD EN LA DESHIDRATACIÓN
DE ALCOHOLES
(Modalidad: Investigación)

YESENIA EMILIA NÚÑEZ NÚÑEZ

TRABAJO DE GRADO PRESENTADO COMO REQUISITO PARCIAL PARA
OPTAR AL TÍTULO DE LICENCIADA EN QUÍMICA

CUMANÁ, 2009

ESTUDIO DE UNA ZEOLITA NATURAL DEL TIPO CLINOPTILOLITA
ACTIVADA Y NO ACTIVADA Y SU ACTIVIDAD EN LA DESHIDRATACIÓN
DE ALCOHOLES

APROBADO POR:

Dr. Ernesto Bastardo
Asesora

Jurado principal

Jurado principal

INDICE GENERAL

DEDICATORIA	i
AGRADECIMIENTOS	ii
LISTA DE TABLAS	iii
LISTA DE FIGURAS	iv
RESUMEN.....	vi
INTRODUCCIÓN	1
Materiales porosos	2
Zeolitas naturales	2
Estructura de las zeolitas.....	3
Familias de las zeolitas	8
Propiedades de las zeolitas.....	9
Porosidad.....	9
Adsorción	10
Intercambio iónico (I.I).....	11
Clasificación de las zeolitas	12
La zeolita natural clinoptilolita	13
Propiedades de la clinoptilolita.....	16
Intercambio iónico y selectividad	16
Capacidad de intercambio catiónico	18
Tratamiento ácido.....	19
Aplicaciones industriales de las zeolitas.....	20
Deshidratación de alcoholes.....	22
METODOLOGÍA	24
Capacidad de intercambio catiónico (CIC).....	24
Activación con ácido.....	24
Activación con amonio	24
Medidas de actividad catalítica.....	25

Deshidratación de alcoholes:	25
Caracterizaciones de los sólidos.....	25
Difracción de rayos X (DRX)	25
Medidas de área superficial por el Método de Langmuir	27
Microscópica electrónica de transmisión	29
Espectroscopia de infrarrojo con transformadas de Fourier (FTIR)	30
Cromatografía de gases (CG).....	30
Porcentaje de conversión de los alcoholes	31
RESULTADOS Y DISCUSIÓN	32
Difracción de rayos X (DRX)	32
Patrones de DRX de los minerales zeolíticos	32
Medidas de área superficial.....	34
Espectroscopia de infrarrojo con transformadas de Fourier (FTIR)	36
Microscopía electrónica de transmisión (MET).....	38
Micrografía electrónica de transmisión del mineral zeolítico	39
Imágenes por MET de las muestras activadas	40
Capacidad de Intercambio Catiónico (CIC).....	41
Medidas de actividad catalítica	42
Cromatogramas de gases.....	42
Análisis de espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) de los alcoholes utilizados y los productos de la deshidratación de alcoholes.....	45
CONCLUSIONES	48
LISTA DE ABREVIATURAS	49
BIBLIOGRAFÍA	50
APÉNDICES.....	55
Hoja de Metadatos	58

DEDICATORIA

A Dios y a la virgen del Valle, por estar siempre conmigo, iluminando mi camino y protegiéndome de todo.

A mis padres Cruz María Núñez y Luís Vásquez, por ser mis más grandes apoyos, de quienes solo he recibido amor, confianza, dedicación y mucha paciencia. Los amo tanto y gracias por ayudarme a cumplir mis metas.

A mis hermanos Douglas, José, Esther, Alexander, y especial a Maigualida por estar conmigo tanto en las alegrías como en las tristezas, por ser como mi segunda madre ya que siempre me has dado amor, comprensión y apoyo. Los quiero mucho.

A mi esposo José Rodríguez, por darme su amor, comprensión y confianza. Gracias por estar a mi lado, te amo mucho.

A mi amigo y hermano Víctor Rengel, por estar a mi lado en toda mi carrera y por la ayuda, el cariño y apoyo recibido. Te quiero.

A la Sra Luisa Rengel, por su apoyo, consejos, ayuda y hacerme sentir como su hija.

A toda mi familia, por creer en mí y apoyarme.

AGRADECIMIENTOS

A mi asesor Dr. Ernesto Bastardo, gran amigo de quien recibo los mejores consejos, aprecio, respeto y consideración. Gracias por su paciencia y ayuda.

A la Universidad de Oriente, por brindarme sus instalaciones y permitirme alcanzar uno de mis grandes sueños.

Al Instituto de Investigaciones en Ciencias Aplicadas y Biomedicina (IIBCA) y al T.S.U José Prín, por el apoyo brindado en los análisis de infrarrojo con transformada de Fourier y microscopia electrónica de transmisión.

Al Instituto Universitario Tecnológico (IUT), en especial al profesor Gabriel Salazar y a la TSU Norys Rodríguez por el apoyo brindado en los análisis de cromatografía de gases y en los análisis de infrarrojo con transformada de Fourier.

A los TSU Yoselin Guevara y Hernán Subero, por todo su apoyo y ayuda en la realización de este trabajo.

A la Dra Luisa Rojas gracias por permitir utilizar algunos equipos de su laboratorio de Suelos.

A mis amigas Rosa, Carlina, Lolita y a mi amigo Pereda, por brindarme su amistad y ayuda incondicional.

A mis compañeros del laboratorio de 303. Gracias por su amistad.

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Propiedades generales de las zeolitas.....	5
Tabla 2. Familias de las zeolitas naturales.....	8
Tabla 3. Clasificación de las zeolitas respecto al tamaño de los poros.....	12
Tabla 4. Distancias interplanares teóricas y experimentales de la zeolita natural clinoptilolita.	33
Tabla 5. Características físico-química de los minerales microporosos.	36
Tabla 6. Capacidad reintercambio catiónico de los minerales estudiados.....	42
Tabla 7. Conversión de 1-pentanol e isopropanol usando como catalizador una zeolita natural del tipo clinoptilolita activada y no activada.	45

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estructura típica de las zeolitas. (A). atómica, (B). tetraédrica y (C). cristalina.....	4
Figura 2. Estructura de la zeolita natural.	5
Figura 3. Unidades secundarias de construcción.	8
Figura 4. Cristales de una clinoptilolita.	14
Figura 5. Estructura de la clinoptilolita.....	15
Figura 6. Tipos de isotermas de adsorción.....	27
Figura 7. Patrones de difracción de rayos X de (a) zeolita natural, (b) zeolita activada con amonio y (c) zeolita activada con ácido.	32
Figura 8. Isotherma de adsorción de N ₂ para la zeolita natural.	35
Figura 9. Isotherma de adsorción de N ₂ para la zeolita activada (a) con NH ₄ NO ₃ y zeolita activada (b) con HNO ₃	36
Figura 10. Espectro FTIR para la zeolita natural.	37
Figura 11. Espectro FTIR para la zeolita natural activada con NH ₄ NO ₃	38
Figura 12. Espectro FTIR para la zeolita natural activada con HNO ₃	39
Figura 13. Micrografía de transmisión del mineral clinoptilolita.	40
Figura 14. Micrografías de transmisión de la zeolita activada con (a) NH ₄ NO ₃ y Micrografías de transmisión de la zeolita activada con (b) HNO ₃	41
Figura 15. Cromatograma de gas 1-pentanol.	43
Figura 16. Cromatograma de gases representativo del producto de la deshidratación del 1-pentanol usando la zeolita activada con ácido.	43
Figura 17. Cromatograma de gases del isopropanol.	44
Figura 18. Cromatograma de gases representativo del producto de la deshidratación del isopropanol usando la zeolita natural.	44

Figura 19. Espectro de infrarrojo representativo de los productos de la deshidratación del 1-pentanol: A: 1-pentanol deshidratado utilizando zeolita activada con NH_4NO_3 46

Figura 20. Espectro de infrarrojo representativo de los productos de la deshidratación del isopropanol: B: Isopropanol deshidratado utilizando zeolita activada con NH_4NO_3 46

RESUMEN

La zeolita natural fue activada con amonio y ácido nítrico a una relación de 0,20 m/m (ácido/zeolita) con el objeto de modificar sus propiedades, ya que este tratamiento permite controlar el tamaño y la distribución en la estructura de los poros de la zeolita. Se determinó la capacidad de intercambio catiónico para el mineral clinoptilolita, sin activar y activada; obteniéndose que la misma disminuye con el tratamiento ácido, y es mayor con el tratamiento con amonio. Estos materiales fueron caracterizados por difracción de rayos X, Espectroscopia de infrarrojo con transformadas de Fourier, área superficial por el método de Langmuir y microscopia electrónica de transmisión. Los patrones de DRX mostraron reflexiones características de una zeolita natural del tipo clinoptilolita; aunque las reflexiones se notan menos marcada debido al desgaste que ocasionó la activación con ácido y amonio en la estructura del mineral. Los análisis de FTIR mostraron bandas características de la estructura sílices, simétricas, asimétricas y bandas del silanol la cuales disminuyen con la activación con ácido. Los materiales mostraron isoterma (tipo I) características de los minerales microporosos, con disminución del área superficial y aumento del tamaño de poros, debido a la activación a la que fue sometido el mineral. Por MET se corroboró la porosidad del sólido, aunque en la activada con ácido se mostró un desorden de poros, y una mesoporosidad extraestructural, dejando claro que hay ruptura o desgaste en la estructura del sólido. La conversión del 1-pentanol usando zeolita natural clinoptilolita y las activadas fue de un 99-100%, lo que indica que son eficaces para alcoholes lineales. Sin embargo, para el isopropanol la conversión dependió de las activaciones.

Palabras o Frases Claves:

INTRODUCCIÓN

Los aluminosilicatos son un grupo de materiales de muy diversa estructura, cristalina, que son utilizados en diferentes aplicaciones de interés industrial y económico. La mayor ventaja de estos materiales es la facilidad para modificar sus propiedades adecuándolas a las necesidades concretas de las aplicaciones a las que son destinadas, además de poder sintetizarse en el laboratorio a partir de sus componentes elementales. Son numerosos los trabajos realizados sobre aluminosilicatos de distinta composición, naturales y sintéticos, amorfos y cristalinos, todos ellos se centran en la caracterización de estos productos y estudio de su aplicabilidad en distintos procesos; además del empleo de métodos de síntesis que permitan mejorar el rendimiento para una determinada reacción. Desde principios de siglo las interesantes propiedades de un determinado grupo de aluminosilicatos denominado zeolitas, estimularon el interés de los investigadores por lograr en el laboratorio cristales con sus características, u optimizar las propiedades de productos naturales. Desde entonces ha habido un crecimiento continuo en el número de productos zeolíticos.

En la búsqueda de adsorbentes eficientes y mejores catalizadores, las zeolitas naturales y sintéticas ocupan un papel central. La química de las zeolitas ha pasado de su exuberante juventud a ser un miembro estable y productivo de la sociedad de especialidades químicas (1).

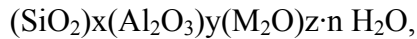
Las zeolitas naturales y sintéticas encontraron un gran uso de aplicaciones industriales principalmente como un resultado de la eficiencia de sus propiedades intercambiables. Aparte de su uso en forma consolidada como absorbentes selectivo y catálisis (1,2).

Materiales porosos

Los materiales porosos son definidos como sólidos que contienen poros, cavidades o canales disponibles para la difusión de sustratos. Usualmente tienen superficies elevadas, por lo que encuentran aplicaciones como adsorbentes, catalizadores y soportes. La porosidad es medida como la fracción entre el volumen del poro y el volumen total. La IUPAC, los ha agrupado en tres clases: microporosos, mesoporosos y macroporosos. El grupo de los microporosos lo forman distintos materiales como sílices amorfas, geles inorgánicos, materiales cristalinos como las zeolitas (silicatos/aluminosilicatos), aluminofosfatos y otros relacionados (3). Las zeolitas son materiales especiales, que son capaces de acomodar grandes cantidades de agua y otras moléculas polares en sus espacios intracristalinos. Juegan un papel importante en catálisis heterogénea, aunque presentan ciertas limitantes, debido a sus estrechos canales de poros y su selectividad en el producto final durante la reacción en sus canales (3, 4,5).

Zeolitas naturales

El primer tamiz molecular con estructura ordenada fue descrito en 1756 por Cronsted. Este material fue el mineral estilbita, que dio lugar a una nueva clase de materiales: las zeolitas. Cronsted definió a este mineral, como aluminosilicatos cristalinos microporosos hidratados de elementos alcalinos o alcalinotérreos, con diámetros menores a 2nm. El nombre general de zeolita con el que designó a estos minerales deriva de las palabras griegas lithos: piedra, y zeo: que ebulle, y se debe a la propiedad de eliminar reversiblemente el agua mediante calentamiento y además; son un grupo de aluminosilicatos hidratados, de Na^+ y Ca^{2+} , principalmente, cuya composición empírica es parecida a la de los feldespatos. La fórmula general asignada a este tipo de materiales es:



siendo M un metal alcalino (Na^+ , K^+) o alcalinotérreo (Mg^{2+} , Ca^{2+}) las cuales; se caracterizan químicamente por las relaciones moleculares de sus componentes, siendo las variaciones realmente determinantes las existentes entre el contenido sílice/alúmina ($\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$) (6,7).

Las zeolitas son conocidas también como tamices moleculares por tener la propiedad de permitir o no la entrada de moléculas de acuerdo a su tamaño, a través de los diferentes canales (7). La estructura ordenada de este mineral, junto con su elevada área superficial interna disponible para la adsorción selectiva de moléculas, convierte a estos materiales en unos perfectos absorbentes moleculares.

En la naturaleza, las zeolitas se originan a partir de rocas y vesículo de lava basáltica y en especies específicas de rocas sujetas a temperaturas y presiones geológicas moderadas. También, se encuentran en sistemas abiertos (lagos y lagunas), cerrados (sistemas salino-alcalino), hidrotermales, entre otras; en donde se depositan las cenizas de estos lugares volcánicos, transportados por los vientos y lluvias, los cuales por un largo tiempo están sujetas a las condiciones ambientales de las zonas. Debido a su origen volcánico, sus yacimientos naturales no son tan abundantes en el mundo (3, 8,9).

La evolución de este tipo de catalizadores con propiedades nuevas y mejoradas ha influenciado fuertemente la expansión de sus aplicaciones y proporcionado nueva flexibilidad en el diseño de productos y procesos químicos (9).

Estructura de las zeolitas

A partir de este descubrimiento las zeolitas se consideran como uno de los grupos de minerales más abundantes sobre la tierra. Estos minerales, son materiales cristalinos complejos, química y estructuralmente. Comprenden el mayor grupo de estructuras de los silicatos. Las síntesis de zeolitas se conocen desde 1862, aunque fue hasta los años cuarenta, con la disponibilidad de la técnica de difracción de rayos X, que los productos sintéticos se pudieron identificar totalmente.

Las zeolitas pertenecen a la familia de los tectosilicatos y son aluminosilicatos cristalinos, con elementos de los grupos I y II como cationes. Consisten en un armazón de tetraedros de $[\text{SiO}_4]^{4-}$ y $[\text{AlO}_4]^{5-}$ conectados el uno al otro en las esquinas por medio de átomos de oxígeno (Figura 1).

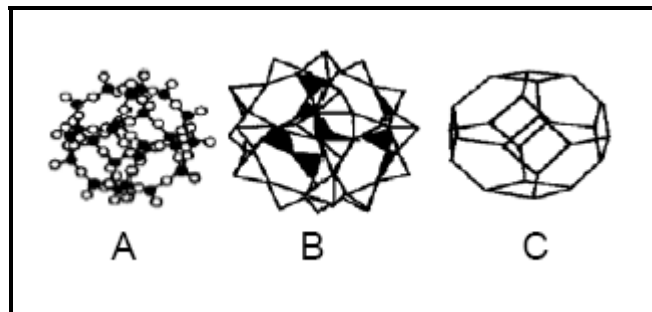


Figura 1. Estructura típica de las zeolitas. (A). atómica, (B). tetraédrica y (C). cristalina.

Las zeolitas presentan dimensiones de sus cavidades formando así, una estructura rígida como se muestra en la Figura 2.

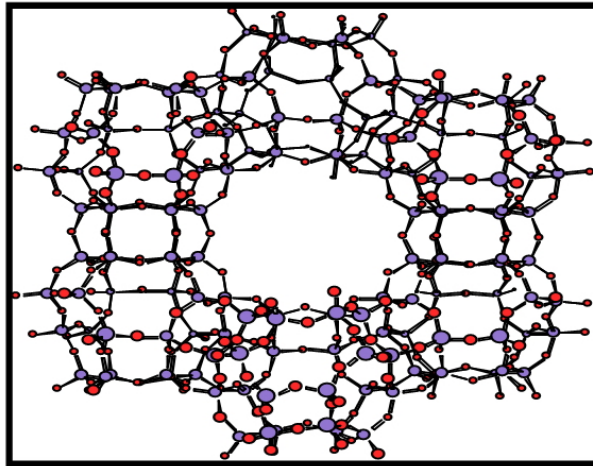


Figura 2. Estructura de la zeolita natural.

El volumen de una zeolita natural, está constituido por 50% de espacios porosos, lo que le confiere una capacidad de absorción muy significativa. La hidratación y la deshidratación de estos minerales no cambian su estructura, por lo que pueden llenarse de líquidos o gases en ciclos repetidos. Debido a su estructura porosa, las zeolitas tienen un amplio rango de aplicaciones industriales como adsorbentes y como catalizadores heterogéneos. Debido a la facilidad de intercambio de cationes, que balancean su carga iónica, las propiedades zeolíticas pueden ser ajustadas en un amplio rango para propósitos específicos (10,11).

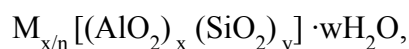
La estructura de las zeolitas, presentan canales y cavidades de dimensiones moleculares en las cuales se encuentran los cationes de compensación, moléculas de agua u otros adsorbatos y sales. Este tipo de estructura microscópica hace que las zeolitas presenten una superficie interna extremadamente grande, entre 500 y 1000 m²/g, con relación a su superficie externa.

Tabla 1. Propiedades generales de las zeolitas.

Propiedad	Valor
Diámetro de poro	2 a 12 Å
Diámetro de cavidades	6 a 12 Å
Superficie interna	500-100 m ² /g
Capacidad de intercambio catiónico	0 a 650 meq/100g
Capacidad de adsorción	<0,35 cm ³ /g
Estabilidad térmica	Desde 200°C hasta más de 1000 °C

Sin embargo; esta superficie es poco accesible para los contaminantes de tipo macromolecular. La microporosidad de estos sólidos es abierta y la estructura permite la transferencia de materia entre el espacio intracristalino y el medio que lo rodea. Esta transferencia está limitada por el diámetro de los poros de la zeolita, ya que sólo podrán ingresar o salir del espacio intracristalino aquellas moléculas cuyas dimensiones sean inferiores a un cierto valor, el cual varía de una zeolita a otra (12,13). En la Tabla 1, se muestran algunas propiedades importantes de las zeolitas.

Los tetraedros AlO_4^{5-} inducen cargas negativas en la estructura, las cuales se neutralizan por cationes de compensación intercambiables. Estos cationes, junto con las moléculas de agua, se encuentran ocupando el espacio intracristalino de estos aluminosilicatos. Químicamente, la fórmula estructural de la celda unitaria puede expresarse en términos de sus óxidos:



donde M es un catión de valencia n $[(Na^+, K^+, Li^+) \text{ y/o } (Ca^{2+}, Mg^{2+}, Ba^{2+}, Sr^{2+})]$, w es el número de moléculas de agua y varía de acuerdo al tipo de zeolita. La suma de x e y, indica el número de tetraedros de aluminio y silicio por celda unitaria, la porción dentro de los corchetes representa la composición de la estructura (13).

El aluminio estructural (aluminio tetraédrico) presente en estos minerales es el responsable de la presencia de los sitios ácidos en las zeolitas. Debido a su diferente contenido de aluminio y estructuras cristalinas, estos minerales difieren ampliamente en su acidez y por consecuencia en sus propiedades catalíticas.

En las zeolitas la unidad estructural básica o "unidad primaria de construcción" es la configuración tetraédrica de cuatro átomos de oxígeno alrededor de un átomo central, generalmente de silicio o aluminio. A pesar de las pequeñas diferencias de entalpías libres entre los diversos aluminosilicatos susceptibles de formarse, las diversas zeolitas se obtienen de manera reproducible y con purezas cercanas al 100%. Ello hace difícil concebir la construcción de una estructura espacial continua, sumamente compleja a través de su existencia, en el gel de síntesis, a través de unidades estructurales comunes o "unidad secundaria de construcción" originadas por la unión de tetraedros. La combinación sencilla de estas especies, conducirá a las diferentes estructuras cristalinas de las zeolitas; algunos investigadores, apoyándose en estudios cristalográficos, propusieron una clasificación estructural de las zeolitas basada en la existencia de 8 unidades secundarias de construcción, las cuales se muestran en la Figura 3.

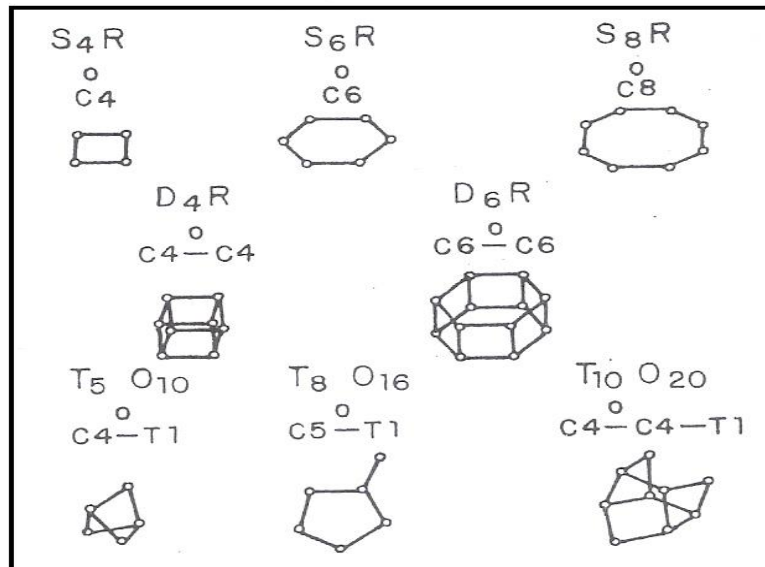


Figura 3. Unidades secundarias de construcción.

La unidad fundamental es un tetraedro complejo que esta formado por un catión pequeño, como el Si^{4+} , en coordinación tetraedral con cuatro átomos de oxígeno. Los átomos de aluminio generalmente están en coordinación tetraedral u octaedral con átomos de oxígeno de los silicatos (14, 15,16).

Familias de las zeolitas

Hasta ahora se han descubierto cerca de 140 zeolitas naturales. Estas se subdividen en familias y en la siguiente Tabla 2 se observan los minerales mas utilizados en diferentes reacciones químicas:

Tabla 2. Familias de las zeolitas naturales.

Minerales	Fórmulas
Natrolita	$\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Clinoptilolita	$(\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Ca}^{2+})\text{Al}_3\text{Si}_{13}\text{O}_{36} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
Faujasita	$(\text{Na}^+, \text{Ca}^{2+})\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
Modernita	$\text{Al}_2\text{Si}_{18}\text{O}_{24} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

Laumontita	$(\text{Ca}^{2+})\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Chabazita	$(\text{Ca}^{2+})\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Propiedades de las zeolitas

Las propiedades más relevantes de las zeolitas naturales son: porosidad, adsorción e intercambio iónico.

Porosidad

Las zeolitas presentan canales y cavidades regulares y uniformes de dimensiones moleculares (2 a 13nm) que son medidas similares a los diámetros cinéticos de una gran cantidad de moléculas. Este tipo de estructura microporosa hace que las zeolitas presenten una superficie interna extremadamente grande en relación a su superficie externa. La IUPAC (The International Union of Pure and Applied Chemistry) reconoce tres tipos de poros atendiendo a su tamaño (17). Si son mayores de 50nm se conocen como macroporos, si su diámetro está comprendido entre 2 y 50nm se trata de mesoporos y si son menores de 2nm, como es el caso de los poros de las zeolitas, son microporos.

Cuando la distancia entre dos superficies es suficientemente corta, los potenciales de adsorción se suman, de forma que una molécula situada en el interior del poro se ve atraída por toda la superficie del poro aumentando la fuerza con la que se ve atraída. Es decir, a medida que disminuye el tamaño del poro más profundo se hace el pozo de potencial. En el caso de que el poro sea suficientemente ancho las moléculas se irán adsorbiendo formando una monocapa a una distancia determinada de la superficie (distancia de adsorción), y a medida que aumenta la cantidad adsorbida el adsorbato se ordena en capas sucesivas (llenado en multicapas) (18).

Adsorción

La adsorción es la acumulación de un gas o un soluto en la interfase. El gas o el soluto, son conocido en estos casos como el adsorbato mientras que el líquido o sólido en el cual se ha adsorbido, como al absorbente.

Los procesos de adsorción son usados ampliamente en química, biología e industrias petroleras, tanto para la purificación como para separaciones. En la industria química contemporánea, el método de adsorción se aplica ampliamente en los procesos de purificación y secado. Los adsorbentes que se aplican a gran escala para esos fines son cuerpos sólidos con características muy específicas para cada proceso tecnológico. Generalmente se tiende a confundir el fenómeno de adsorción con el de absorción, cabe señalar que ambos son diferentes (19, 20,16). La característica o propiedad fundamental de un adsorbente, es el tamaño de sus poros, porque de ellos depende la selectividad en la adsorción que puede presentar. Dichos poros pueden variar enormemente en tamaño y forma dentro de un sólido dado y de un sólido a otro.

La superficie de los sólidos es una región singular, que es responsable o al menos condiciona muchas de sus propiedades. Los átomos que se encuentran en ella no tienen las fuerzas de cohesión compensadas, como ocurre en los átomos situados en el seno del sólido que es, en definitiva, responsable de las propiedades de adsorción de los mismos. A distancias suficientemente grandes, no existe una interacción apreciable entre una molécula acercándose a una superficie, por lo tanto, la energía de este sistema es próxima a cero. A medida que la molécula se acerca a la superficie la energía del sistema comienza a disminuir debido a que las fuerzas de cohesión de los átomos de la superficie empiezan a verse compensadas. En otras palabras, el potencial de adsorción origina una fuerza atractiva que provoca el acercamiento de la molécula a la superficie. Cuando la distancia entre la superficie y

la molécula libre comienza a disminuir, las fuerzas de repulsión (debidas a la proximidad de las capas de electrones de los átomos de la superficie con los átomos de la molécula libre) comienzan a ser importantes. Por lo tanto, existe una distancia para la cual, la energía del sistema es mínima. La alta eficiencia de adsorción de las zeolitas está relacionada a la gran superficie interna que esta posee. Cuando el tamaño del poro disminuye se produce un incremento significativo del potencial de adsorción, ocasionado por el solapamiento de los potenciales de las paredes del poro. Así, para un mismo adsorbato, la interacción con las paredes del poro es mayor cuanto menor es el tamaño del poro, y por tanto, mejor el confinamiento de la molécula adsorbida (21,22).

Intercambio iónico (I.I)

La propiedad de Intercambio Iónico (I.I.) se ha observado en minerales silicatos cristalinos como arcillas, feldspatos y zeolitas. Se considera una propiedad importante de estos minerales pues es el producto de la sustitución isomórfica de los átomos de silicio de su estructura cristalina por otros átomos. En el caso de las zeolitas esta sustitución ocurre por átomos tetravalentes de aluminio lo que produce una carga neta negativa en la estructura que se compensa por cationes fuera de ella. Estos cationes son intercambiables, de ahí la propiedad de Intercambio Iónico (I.I), que también es una manifestación de su naturaleza de estructura cristalina microporosa, pues las dimensiones de sus cavidades y de los cationes que se intercambian determinan el curso del proceso.

El comportamiento de Intercambio Iónico en las zeolitas depende de varios factores que determinan una mayor selectividad en las zeolitas a determinados cationes:

- 1) Naturaleza de los cationes en solución, temperatura, concentración de los cationes en solución, aniones asociados con los cationes en solución, solvente agua, solvente orgánico, estructura de la zeolita.
- 2) Topología de la red y densidad de la carga de red.

La capacidad de intercambio iónico (C.I.I) de una zeolita es una magnitud que da una medida del monto de equivalentes de un catión que es capaz de retener por intercambio iónico una masa de zeolita. Esta capacidad está directamente relacionada con el aluminio presente en la red zeolítica y depende directamente de su composición química (23,24). Una alta capacidad de intercambio iónico corresponde a zeolitas con baja relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. La capacidad de intercambio iónico teórica máxima, es el número de equivalentes intercambiables por masa de la celda unitaria, la cual, no siempre puede ser alcanzada debido a la existencia de sitios de intercambio inaccesibles.

Clasificación de las zeolitas

Si se considera el número de átomos de oxígeno que forman los anillos o poros por los cuales se penetra al espacio intracristalino, las zeolitas se clasifican de la manera como se muestra en la Tabla 3.

Hasta ahora se conocen alrededor de 150 zeolitas naturales y 40 sintéticas. Estos minerales han sido utilizados en muchas investigaciones para determinar las estructuras y propiedades de los mismos (adsorción, intercambio catiónico, entre otros), tales estudios han contribuido considerablemente al conocimiento que se tiene de los aluminosilicatos cristalinos (25,26).

Tabla 3. Clasificación de las zeolitas respecto al tamaño de los poros.

Zeolita	Átomos de Oxígeno que forman la abertura	Diámetro de poro θ (Å)	Ejemplos
Poro extragrande	18	$\theta > 9$	MCM-9, VPI-5
Poro grande	12	$6 < \theta < 9$	Y, β , Ω
Poro mediano	10	$5 < \theta < 6$	ZSM-5, ZSM-11
Poro pequeño	8	$2 < \theta < 5$	Eriónita, clinoptilolita

Durante los últimos años, la aplicación de zeolitas como catalizadores y sorbatos en procesos industriales ha llegado a ser importante. Esto se debe a ciertas características que presentan las zeolitas entre las que podemos señalar (26):

- 1) Alta selectividad catalítica.
- 2) Acción de “tamiz molecular”.
- 3) Selectividad poco común.
- 4) Alta resistencia al envenenamiento por compuestos que contengan azufre o nitrógeno.
- 5) La posibilidad de retener fuertemente metales dispersos en la estructura zeolítica e introducir sitios ácidos, en el sólido sin causar corrosión; entre otras.

La zeolita natural clinoptilolita

Como ejemplo de una estructura zeolítica se encuentra la clinoptilolita que es un aluminosilicato de sodio, potasio y calcio hidratado que tiene la fórmula molecular $(\text{Na}^+ \text{K}^+, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Mg})_6[\text{Al}_6\text{Si}_3\text{O}_{72}] \cdot 20\text{H}_2\text{O}$. Es una zeolita que pertenece a la familia de la heulandita, junto con la laumontita y la mordenita, entre otras. En la Figura 4 se presenta una micrografía de barrido de una zeolita natural clinoptilolita que muestra su morfología típica.



Figura 4. Cristales de una clinoptilolita.

La clinoptilolita es una zeolita natural, formada por las rocas de cenizas volcánicas en lagos o aguas marinas hace millones de años (27,28). Su nombre fue propuesto por Schaller en 1932. Este tipo de aluminosilicatos son los más estudiados y son considerados de mayor utilidad, debido a su estructura de poros, alta cristalinidad, estabilidad térmica, alta acidez y amplio rango de aplicaciones industriales, como adsorbentes de ciertos gases como el sulfuro de hidrógeno y el dióxido de azufre y también, como catalizadores heterogéneos activos; en particular en el “craqueo”. En realidad, los pocos países que han contado con yacimientos en explotación de este tipo de zeolita son: Japón, Italia, Estados Unidos, México y Rusia. Ésta, como otras zeolitas, tiene una estructura similar a una celda, consistiendo en tetraedros de SiO_4^{4-} y AlO_4^{5-} , unidos por átomos de oxígeno compartidos, como se puede ver en la Figura 5 (29).

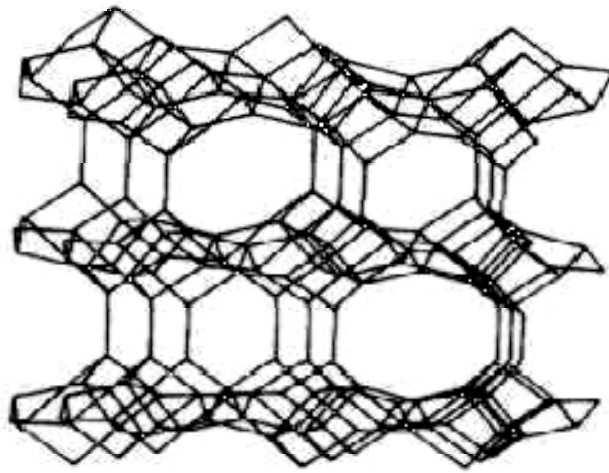


Figura. 5. Estructura de la clinoptilolita

Las cargas negativas de las unidades de AlO_4^{5-} se equilibran con la presencia de cationes intercambiables, principalmente calcio, magnesio, sodio, potasio y protones, poniéndose así de manifiesto el fenómeno del intercambio catiónico, la cual es una propiedad que le da útiles propiedades. Por eso, las aplicaciones de la clinoptilolita son extremadamente diversas.

La composición química de las series heulandita-clinoptilolita (heu-clino) se caracterizan por cambios marcados en la relación Si/Al, así como en la composición de cationes intercambiables. Los miembros de estas series se distinguen de acuerdo a su contenido de sílica. Las zeolitas de baja sílica son ricas en calcio y a menudo contienen Ba^{2+} y Sr^{2+} , mientras que las zeolitas con alta sílica son ricas en potasio, sodio y magnesio. De los cationes de metales alcalinos, el potasio es el más común de la clinoptilolita, aunque hay clinoptilolitas que existen en la naturaleza con alto contenido de sodio (30).

El comportamiento catalítico de estos minerales se debe a la presencia de centros activos de elevada acidez, que permiten catalizar un gran número de

reacciones de interés industrial. Poseen una estructura cristalina en la que existen cavidades y canales microporosos, cuyo acceso está limitado por aberturas cuyo diámetro es siempre inferior a 2,0 nm, y en la mayoría de los casos no excede de 0,8 nm. Aunque el tamaño de las cavidades y canales presentes en la estructura de las zeolitas y materiales zeolíticos es adecuado para transformar o producir moléculas que sean suficientemente pequeñas, es a menudo excesivamente pequeño para transformar moléculas voluminosas, que no pueden acceder al interior del sistema microporoso. Eso supone una severa limitación para el empleo de las zeolitas y materiales zeolíticos en numerosos procesos químicos de interés industrial (30,31).

Propiedades de la clinoptilolita

Intercambio iónico y selectividad

El intercambio iónico es una de las propiedades más importantes de las zeolitas naturales Clinoptilolita; debido a que por un lado se pueden llevar a cabo modificaciones de las mismas, para cambiar sus propiedades superficiales (afinidad por compuestos orgánicos) y por otro lado, esta propiedad de intercambio iónico es útil en más de un proceso industrial, en la agricultura, en la acuicultura y en usos ambientales; entre otros.

El comportamiento del intercambio iónico en una zeolita natural clinoptilolita depende de:

- 1) La topología de la red.
- 2) El tamaño del ión y su carga.
- 3) La densidad de carga de la zeolita.
- 4) La concentración del electrolito en solución.

- 5) Los aniones también están presentes en la solución acuosa y mantienen el electro- neutralidad en dicha fase.

El equilibrio de intercambio binario se describe mediante isothermas de intercambio, las cuales se construyen al graficar la concentración en el equilibrio del ión que se intercambia y que se encuentra en solución como una función de la concentración en el equilibrio de este mismo ión en la zeolita, para una temperatura constante y a una determinada concentración del ión en solución. Para elaborar una isoterma comúnmente se grafica la fracción equivalente del ión de intercambio en solución como una función de la fracción equivalente del mismo en la zeolita. Las fracciones equivalentes de cationes que se intercambian en la solución y en el sólido (31, 32).

Desde otro punto de vista, la selectividad de la zeolita por determinados iones se basa en los calores de hidratación de los cationes involucrados en el proceso de intercambio iónico. La chabacita, la clinoptilolita y la mordenita, que tienen una alta relación Si/Al, pueden intercambiar sus cationes selectivamente por cationes grandes como el Cs^+ , el Rb^+ , el K^+ , el NH_4^+ , el Na^+ , el Ba^{2+} o el Sr^{2+} . Este fenómeno se debe a los calores de hidratación de los cationes: $\text{Ha}(\text{Cs}^+) = -280 \text{ kJ/mol}$; $\text{Ha}(\text{Rb}^+) = -312 \text{ kJ/mol}$; $\text{Ha}(\text{NH}_4^+) = -326 \text{ kJ/mol}$; $\text{Ha}(\text{K}^+) = -339 \text{ kJ/mol}$; $\text{Ha}(\text{Na}^+) = -423 \text{ kJ/mol}$; $\text{Ha}(\text{Ba}^{2+}) = -1339 \text{ kJ/mol}$; $\text{Ha}(\text{Sr}^{2+}) = -1477 \text{ kJ/mol}$. El calor del intercambio iónico se puede calcular de la siguiente manera:

$$Q = \Delta H - DH,$$

en donde, el término ΔH es el calor desarrollado en la zeolita durante el proceso de intercambio catiónico y DH es la diferencia entre los calores de hidratación de los cationes intercambiados. Por ende, en las zeolitas con una alta relación Si/Al el calor

es menor que el calor desarrollado en la solución y, por lo tanto, la zeolita intercambia selectivamente los cationes de bajos calores de hidratación (33, 34,35).

El comportamiento del intercambio iónico en las zeolitas depende de varios factores que determinan la selectividad, siendo algunos de ellos:

- 1) Naturaleza de los cationes: tamaño, carga iónica, forma.
- 2) Temperatura.
- 3) Concentración de los cationes en solución.
- 4) Aniones asociados con los cationes en solución.
- 5) Estructura de la zeolita-topología de la red, densidad de carga de la red.

Capacidad de intercambio catiónico

La propiedad de intercambio catiónico en zeolitas, fue una de las primeras propiedades que se encontraron en estos minerales para ser objeto de investigaciones científicas. Los estudios básicos han sido llevados a cabo principalmente debido a la cristalinidad y a la bien definida naturaleza aniónica de los compuestos zeolíticos.

El cociente Si/Al determina la capacidad total de intercambio (meq/g) en una zeolita y se determina fácilmente contando el número de átomos de aluminio en la celda unidad (NAI) según la ecuación siguiente:

$$C = (NAI / NAv) / \rho Vc,$$

en donde NAv es el número de avogadro, ρ es la densidad de la zeolita y Vc es el volumen de la celda unitaria. La relación se basa en el hecho de que NAI/NAv es el número total de equivalentes de cationes intercambiables por celda unidad y ρVc es la masa de la celda unidad. Por lo tanto la capacidad de intercambio catiónico esperada

para las zeolitas naturales (CIC) está en función de la densidad de carga de la estructura catiónica de la zeolita, es decir del grado de sustitución del Al^{3+} por el Si^{4+} en la red cristalina. Entre mayor sea dicha sustitución mayor será la cantidad de cationes necesaria para mantener la electroneutralidad y por lo tanto se tendrá una alta CIC.

El intercambio catiónico de las zeolitas es usado comúnmente para modificar las propiedades de éstas cuando van ser empleadas en absorción y catálisis (36,37).

Las zeolitas usadas para aplicaciones químicas muestran un intercambio de átomos de silicio y aluminio en algunos sitios. La sustitución de Al^{3+} por Si^{4+} resulta de una carga negativa en la estructura, lo cual es compensado por un catión no estructural (ejemplo Na^+) que se localiza en los poros o cavidades de la estructura. Debido a que este catión no está bloqueado dentro de la estructura por una caja de cuatro átomos de oxígeno; como es el caso de los cationes de Si^{4+} o Al^{3+} , estos cationes de carga compensante son relativamente móviles y pueden ser en muchos casos fácilmente intercambiados por otros cationes. Este ión intercambiable adiciona caracteres versátiles a las propiedades de las zeolitas, además que suma una propiedad valiosa que puede ser usada correctamente en las aplicaciones de varios procesos. Mientras mayor sea la sustitución de Si^{4+} por cationes de valencia más bajas (generalmente aluminio o galio), más alto será el número de cationes móviles y de aquí la capacidad de intercambio de las zeolitas en particular (37).

Tratamiento ácido

El tratamiento ácido (o la activación ácida de las zeolitas) es el procedimiento que permite controlar el tamaño y la distribución de los poros en la estructura de las zeolitas (38). Éste es un proceso que no es más que tratar a la zeolita con ácidos inorgánicos, tales como H_2SO_4 o HNO_3 , y con el cual se logra remover iones

octaédricos, principalmente Al^{3+} y Na^{+} , y algunos iones tetraédricos que estén sustituidos. La remoción de los iones depende de la temperatura, la fuerza del ácido usado y principalmente de la relación en masa ácido/zeolita (39, 40,41). El ácido ataca tanto al mineral como las impurezas asociadas con la zeolita en su estado original, probando cambios químicos en su estructura y trae como consecuencia la disminución de la capacidad de intercambio catiónico, aumento del área superficial, volumen de poro y promueve la acidez de superficie (42,43).

Aplicaciones industriales de las zeolitas

Hace más de 2000 años, las zeolitas en forma natural tuvieron su primera aplicación práctica, cuando fueron utilizadas en la construcción de edificios. Posteriormente encontraron empleo en el ablandamiento de agua dura por medio del intercambio catiónico (44,45).

En el año 1954, se iniciaron las aplicaciones prácticas en las industrias de refinación de petróleo y petroquímica. Desde el año 1960, hasta la actualidad, estos minerales zeolíticos han alcanzado un gran auge mundial en diversos procesos industriales importantes tales como: adsorbentes, intercambiadores iónicos y catalizadores en reacciones de hidrocarburos y derivados que presentan selectividad geométrica, selectividad electrostática y capacidad de intercambio catiónico (46, 47).

El uso como adsorbentes (24,47), está relacionado tanto por áreas superficiales ($1200 \text{ m}^2/\text{g}$) como por el diámetro de los poros, que oscilan entre 0,3-2 nm y que en algunos casos actúan como un tamizado molecular, permitiendo así; el empleo en procesos de purificación y separación entre los cuales se tienen los siguientes: endulzamiento de gases, contaminantes ambientales, adsorción de CO_2 , separación de gases industriales, separación de parafinas lineales de ramificadas, xileno, etc.

Las zeolitas se utilizan como intercambiadores catiónicos, porque los iones de compensación de la red son móviles y se intercambian parcial o totalmente por otros cationes, lo que genera la posibilidad de utilización en el ablandamiento de aguas industriales y domésticas, remoción de iones amonios de aguas servidas, soporte de fertilizantes, drogas medicinales y almacenamiento de desechos industriales (48).

Dentro de la industria petroquímica, se utilizan como catalizadores por sus propiedades ácidas, las cuales generan gran actividad catalítica en reacciones de isomerización, craqueo, hidrocraqueo, reformación, alquilación, desalquilación, deshidratación de alcoholes, transalquilación, polimerización, química fina, etc.(49,50).

Las zeolitas, también, se emplean en la industria del papel y detergentes, en secado de refrigerantes de vidrio, solubilización de enzimas y se han encontrado además aplicaciones en la agricultura como soporte de nutrientes químicos. Actualmente, tienen utilidad como suplementos alimenticios de animales entre los cuales se puede mencionar: peces, cerdos, aves, etc (49,27).

Entre los factores característicos que determinan la eficiencia de las zeolitas en las aplicaciones industriales, se puede destacar los siguientes (49).

- 1) Actividad para la reacción.
- 2) Área superficial y distribución de poros.
- 3) Propiedades químicas y físicas.
- 4) Regeneración.
- 5) Disponibilidad de las materias primas y costo.

De lo anterior, se evidencia que los aluminosilicatos cristalinos, tienen una gran variedad de aplicaciones en diferentes campos industriales, por lo que se hace necesario realizar investigaciones mas profundas sobre ellos en cuanto a la forma de sintetizarlos y caracterizarlos para de esta manera obtener un mejor conocimiento de los mecanismos, y vías de reacción de los mismos en los procesos químicos donde intervienen, lo que ayudara en menor o mejor grado al desarrollo tecnológico y científico del país, ya que se cuenta con grandes cantidades de silicio y aluminio, materias primas básicas para su fabricación. Estos minerales, juegan un papel muy importante en la catálisis heterogénea, aunque presentan ciertas limitantes, debido a sus estrechos canales de poros y su selectividad en el producto final durante la reacción en sus canales.

Deshidratación de alcoholes

La propiedad catalítica de las zeolitas, es resultado directo de su elevada área superficial y tipos de centros activos. Son muchas las aplicaciones de estos materiales como catalizadores o soportes de catalizadores en diferentes procesos químicos, entre los que se puede mencionar la deshidratación de alcoholes (50,51).

La deshidratación o eliminación de agua de una molécula de alcohol conduce a la formación de alquenos u olefinas. Esta reacción de eliminación necesita un catalizador ácido, cuya misión es la de protonar al grupo hidroxilo y convertirlo en un buen grupo saliente. La deshidratación sucede más fácilmente en un alcohol terciario, secundario y primario a que la reacción sigue un mecanismo con formación de ion carbonilo y, por lo tanto, la reactividad está en función de la facilidad para la formación de dicho ion. En algunos casos un alcohol protonado puede ser atacado por otra molécula de alcohol. Esta reacción tiene lugar cuando, la deshidratación se efectúa alcoholes primarios no impedidos, el resultado del proceso es la formación de agua y un éter (51).

En este presente trabajo tiene como finalidad estudiar una zeolita natural del tipo clinoptilolita, y su posterior modificación mediante activación, para obtener materiales microporosos eficientes en la reacción catalítica de deshidratación de alcoholes.

METODOLOGÍA

Capacidad de intercambio catiónico (CIC)

Se intercambiaron los cationes presentes en la zeolita natural por cationes NH_4^+ , para lo cual se pesó 1 g de zeolita natural y se colocó en un erlenmeyer que contenía 100ml de NH_4Cl 1 mol/l. Se tapó con un tapón de goma y se sometió a agitación constante durante 16 horas. Luego, se filtró el sólido y se lavó con varias porciones de agua destilada, hasta ausencia del ión cloruro, y se secó en la estufa a 80 °C. Después, se montó un sistema de destilación, el cual contenía 0,5 g de la zeolita natural intercambiada y 50 ml de NaOH 1 mol/l en el balón, a una temperatura cercana a 95°C. Se mantuvo la suspensión bajo agitación constante por 1 hora, aproximadamente. El destilado se recogió en un erlenmeyer que contenía 25 ml de HCl 0,1 mol/l estandarizado y luego, el ácido es titulado con NaOH 0,1 mol/l.

Activación con ácido

Para eso se mantuvo una relación de 0,20 m/m ácido/zeolita con el objeto de modificar las propiedades de la superficie del material. Para esto, se pesó 6 g de la zeolita natural y se colocó en un erlenmeyer que contenía 1,32 ml de ácido nítrico y 20 ml de agua destilada. Luego, se procedió a montar un equipo de reflujo, en un baño de glicerol a una temperatura de 90 °C, con agitación magnética constante durante 16 horas. Después de enfriar la suspensión, el sólido se filtró y se lavó con varias porciones de agua destilada.

Activación con amonio

Se pesó 1 g de zeolita natural y se colocó en un erlenmeyer que contenía 100 ml de NH_4NO_3 1,0 mol/l. Se tapó con un tapón de goma y se sometió a agitación constante durante 16 horas. Luego, se filtró y se lavó el sólido con varias porciones de agua destilada. Finalmente el sólido se calcinó a 500 °C por 4 horas.

Medidas de actividad catalítica

Deshidratación de alcoholes:

Se colocaron en los microreactores es de 25 ml de capacidad 3 ml del alcohol (1-pentanol o isopropanol) y 300 mg de zeolita natural, activada con ácido y con amonio. Luego se cerraron muy bien, se colocaron en una estufa a 200 °C por 4 horas. Luego se colectó el líquido libre de catalizador y se analizó por cromatografía de gases y FTIR.

Caracterizaciones de los sólidos

Con la caracterización de este catalizador se busca predecir y aportar información sobre las propiedades (naturaleza de la superficie, estructura química, área superficial y estimación de tamaño de partícula) que estos poseen en determinados procesos catalíticos. Los métodos de caracterización más utilizados se mencionan a continuación:

Difracción de rayos X (DRX)

La difracción de rayos X, es una técnica que consiste en hacer pasar un haz de rayos X a través de un cristal de la sustancia sujeta a estudio. El haz se incide en varias direcciones, debido a la simetría de la agrupación de átomos, y por difracción

da lugar a un patrón de reflexiones que puede interpretarse según la ubicación de los átomos en el cristal, aplicando la ley de Bragg. Esta ley proporciona una representación muy simple del proceso, considerando el fenómeno desde el punto de vista de una reflexión pura en los planos reticulares paralelos de un cristal perfecto, la cual viene dada por la siguiente ecuación:

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (1),$$

donde:

λ = Longitud de la onda de los rayos X.

d = Distancia entre los planos.

θ = Ángulo de difracción.

n = Orden de reflexión.

Esta ecuación indica que para los rayos X de una longitud de onda determinada, λ , los átomos de planos separados por una distancia, d , dan lugar a reflexiones a ángulos de incidencia, θ , que va aumentando con el orden creciente de $n = 1, 2, 3, \dots, n$, y que para un determinado material los valores de θ están definidos por su estructura, a una longitud de onda λ dada, del haz de rayos X incidentes, emergerán haces difractados sólo a valores particulares del valor θ . Al registro de esta información sobre las posiciones de los máximos de difracción, la forma de estos máximos y sus intensidades, realizado con una película fotográfica o por medio electrónicos, se le llama patrón de difracción. El parámetro de la red del cristal varía con las impurezas incorporadas en las muestras, resultando cambios en las intensidades y posiciones de los picos de los patrones o estándar de difracción de rayos X (52).

Cada compuesto contiene una serie única de ángulos de difracción de rayos X, que los diferencia de los demás. El registro obtenido en el patrón de difracción

contiene toda la información estructural del material en estudio, en forma de distancias interplanares, las cuales son características de cada cristal y vienen dada por la posición y el tamaño de los átomos. También se puede obtener información de fases cristalinas, para diferenciar distintas fases dentro de una misma muestra y para estimar el tamaño de las partículas (52,53).

Para la obtención de los distintos patrones de difracción, se usó un difractoro Phillips PW3710, con una radiación $k = 0,15418 \text{ nm}$, 40 kV y 30 mA.

Medidas de área superficial por el Método de Langmuir

Se conocen dos tipos de adsorción, una física o de Van der Waals y otra química o activada y, cinco tipos de isothermas de adsorción, representadas en la siguiente Figura 6 (53).

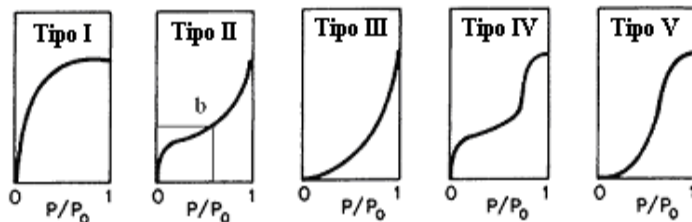


Figura 6. Tipos de isothermas de adsorción.

La isoterma de Freundlich fue una de las primeras ecuaciones propuestas para relacionar la cantidad de sustancia adsorbida con la presión o concentración de equilibrio a una temperatura constante. Posteriormente, Irving Langmuir dedujo una ecuación más exacta para la isoterma del tipo I, para ello postuló que los gases al ser adsorbidos por la superficie de un sólido forman únicamente una capa de espesor monomolecular. Además, visualizó que el proceso de adsorción consta de dos acciones opuestas, una de condensación de las moléculas de la fase de gas sobre la superficie, y una de evaporación de las situadas en la superficie del gas (54).

La constante de equilibrio de un proceso de adsorción puede expresarse:

$$K = \frac{X_{AS}}{X_S P} \dots\dots\dots [\text{Ec 1}]$$

donde x_{AS} es la fracción mol de lugares ocupados en la superficie, x_S es la fracción mol de lugares libres en la superficie y p es la presión del gas. Es más común usar Θ para x_{AS} . Entonces $x_S = (1 - \Theta)$ y la ecuación puede escribirse como

$$\frac{\theta}{1 - \theta} = Kp \dots\dots\dots [\text{Ec 2}]$$

Que es la isoterma de Langmuir; K es la constante de equilibrio para la adsorción. Resolviendo para Θ , obtenemos

$$\theta = \frac{Kp}{1 + Kp} \dots\dots\dots [\text{Ec 3}]$$

si nos referimos a la adsorción de una sustancia en la solución, la ecuación 3 es válida si se sustituye p por la concentración molar c .

La cantidad de sustancia adsorbida, m , será proporcional a Θ para un adsorbente específico, de manera que $m = b \Theta$, donde b es la constante. Entonces:

$$m = \frac{bKp}{1 + Kp} \dots\dots\dots [\text{Ec 4}]$$

representando gráficamente $1/m$ en función de $1/p$, pueden determinarse las constantes K y b a partir de la pendiente y la intersección de las líneas. Conociendo K , podemos calcular la fracción de superficie cubierta aplicando la ecuación 3.

La isoterma de Langmuir, en la forma de la ecuación 3, es, en general, más acertada para la interpretación de los datos que la de Freundlich, siempre que se forme una monocapa.

El área superficial diámetro de poro e isothermas de adsorción de N_2 de cada muestra se determinaron a partir del método de Langmuir usando un porosímetro Micromeritics ASAP 2010 a 77 K.

Microscópica electrónica de transmisión

La microscópica electrónica de transmisión es una herramienta importante, que permite la caracterización de diversos materiales utilizando un microscopio electrónico con un haz de electrones de alta energía, que interactúa con la muestra. A través del microscopio electrónico de transmisión se pueden obtener mucha información, para analizar y explicar fenómenos que ocurren en una escala de micras, o menores a esta unidad. Además, estos instrumentos pueden ser analíticos incorporándole dispositivos para análisis elemental. Esta técnica es importante en el análisis de materiales, debido a su alto poder de resolución. Las imágenes obtenidas contienen elevada magnificación, alto contraste, diferentes informaciones sobre la geometría, cristalografía, estructura y composición química de la zona de la muestra donde se origina la señal (55,56).

Se utilizó un equipo marca Hitachi, modelo H-6000 y 100 kV. Con esta técnica se buscó corroborar la estructura porosa de los sólidos estudiados.

Espectroscopia de infrarrojo con transformadas de Fourier (FTIR)

Como es bien sabido, una molécula no es una estructura rígida, y a la temperatura ordinaria los átomos que la forman oscilan o vibran constantemente alrededor de sus posiciones de equilibrio. La amplitud de las oscilaciones es muy pequeña (entre 0,001-0,01 nm), y su frecuencia de vibración es relativamente elevada, (de 10^{12} a 10^{14} Hz). Esta frecuencia es de la misma magnitud de la radiación infrarroja, por eso debe esperarse haya interacción de dicha radiación con las vibraciones atómicas de una molécula, llamadas corrientemente vibraciones moleculares. En efecto, al iluminar un conjunto de moléculas, con radiación infrarroja de frecuencia apropiada, ocurre una absorción por las moléculas de la energía de la radiación. El registro gráfico del porcentaje de la radiación absorbida (o transmitida) por una muestra de sustancia en función de la longitud de onda o del número de ondas, se llama espectro infrarrojo, el cual está íntimamente relacionado con las vibraciones moleculares. La espectroscopia infrarroja ha llegado a ser una de las técnicas más importantes para la determinación de estructuras moleculares. Su característica más resaltante es la posibilidad de identificar los grupos funcionales de un compuesto (53,56).

Esta técnica permite identificar los grupos funcionales en el compuesto y la naturaleza de las especies adsorbidas en un sustrato. Se utilizó un espectrofotómetro con transformada de Fourier Magna-IR 560 spectrometer, marca Nicolet.

Cromatografía de gases (CG)

La cromatografía de gases es una técnica que permite separar, aislar e identificar los componentes de una mezcla de compuestos químicos. La muestra es distribuida en dos fases; una estacionaria y otra móvil, donde cada uno de los componentes de la mezcla es selectivamente retenido por la fase estacionaria. Para el

análisis de una muestra por CG se requiere sea soluble en la fase móvil, haciendo posible el análisis de compuestos de muy alta masa molar; orgánicos e inorgánicos, iónicos o covalentes. Es necesario encontrar la fase estacionaria adecuada que separe selectivamente los componentes de la muestra, lo cual siempre en teoría es posible, pero en la práctica puede resultar difícil. El espectro de cromatografía nos muestra picos correspondientes a cada componente dentro de la muestra analizada, de acuerdo al tiempo de retención de cada uno (57,58).

Se utilizará un cromatógrafo de gases marca Carlo-Erba usando una columna empacada (Porapak) y nitrógeno como gas de arrastre. La temperatura del horno será 150 °C.

Porcentaje de conversión de los alcoholes

El porcentaje de conversión de los alcoholes usando como catalizador la zeolita activada y no activada con amonio y ácido nítrico, se determinaron empleando la siguiente formula:

$$\% \text{ conversión} = 100 - \frac{A_t \cdot 1000}{A_0}$$

donde:

A_0 : área del alcohol (1-pentanol o isopropanol) inicial.

A_t : área de (1-pentanol o isopropanol) no convertido en un tiempo.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Difracción de rayos X (DRX)

El ordenamiento estructural del material preparado y la identificación de las fases metálicas contentivas en las muestras catalíticas se determinaron por medio de difracción de rayos X.

Patrones de DRX de los minerales zeolíticos

Los patrones de DRX antes y después de la activación del mineral zeolítico (clinoptilolita) se muestran en la Figura 7. Como se puede observar, el material antes de la activación presenta reflexiones características de una zeolita natural clinoptilolita ordenada.

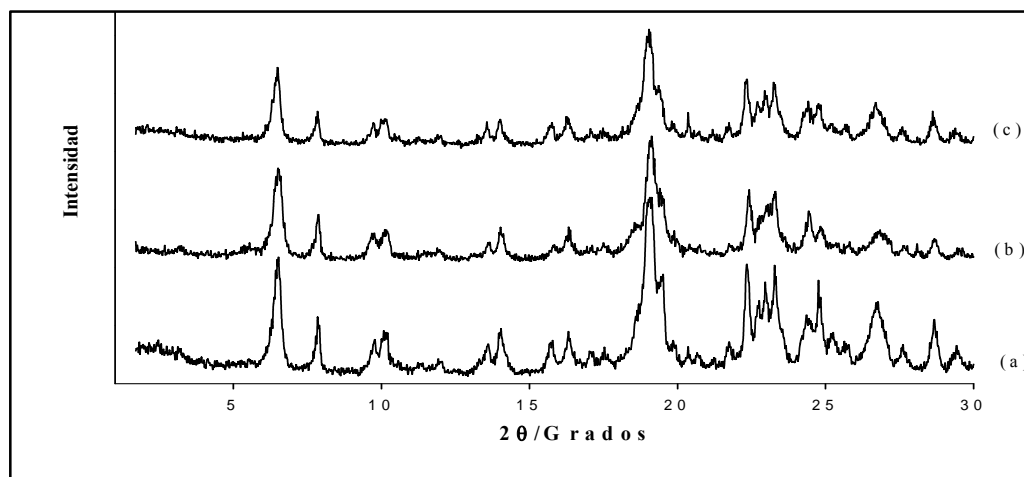


Figura 7. Patrones de difracción de rayos X de (a) zeolita natural, (b) zeolita activada con amonio y (c) zeolita activada con ácido.

Asimismo, la muestra después de las activaciones, presentan las mismas reflexiones mostradas anteriormente, pero con una menor definición y agudeza, características de este tipo de mineral, que indican que se incrementa un desorden en

la estructura después de las activaciones, ocasionado por la remoción de cationes (especialmente aluminio) de la estructura. Esto es producido por la ruptura que produce el ácido, y de cierta forma el amonio, en el interior del mineral pero sin modificar su estructura. Cabe señalar que, en la parte activada con ácido se observa que hay una disminución marcada en las reflexiones 21,8-22,00. Por otro lado, en las reflexiones 26,5-26,8 se aprecia la presencia de cuarzo y algunas impurezas en el sólido.

A continuación en la Tabla 4, se muestran valores teóricos y experimentales de las distancias interplanares de la zeolita en estudio.

Tabla 4. Distancias interplanares teóricas y experimentales de la zeolita natural clinoptilolita.

Distancias interplanares clinoptilolita (Teórica)	Distancias interplanares clinoptilolita (Experimental)
9,886	9,855
11,160	11,160
12,970	12,955
15,898	15,220
16,874	16,904
17,340	17,295
19,154	19,020
20,447	20,775
22,607	22,700
25,064	25,035
26,033	26,130
26,750	26,580
28,127	28,145
30,160	30,090
32,927	32,720
33,562	33,725

En la actualidad existen 21 tipos de zeolitas naturales del tipo clinoptilolita, las se diferencian en la composición estructural, es decir, en los cationes intercambiables que cada una posee. Observando cada una de estas zeolitas, se encuentra que las distancias interplanares teóricas de una de estas zeolitas es parecida a las distancias interplanares de la zeolita en estudio, llegando a la conclusión que la zeolita activada en este trabajo de investigación, es una zeolita del tipo:



Medidas de área superficial

Las isotermas de adsorción completa en las zeolitas son particularmente útiles para la determinación de las capacidades de equilibrio de porción, las cuales pueden ser utilizadas en la evaluación de separaciones específicas y procesos de purificación.

Debido a que el número de celdas unidades por gramos de zeolita varía con el grado de activación, ya que la accesibilidad de las moléculas de sorbato hacia los diferentes tipos de cavidades está determinada por el tamaño de dicha molécula. La fisisorción de nitrógeno prueba las propiedades de la textura del material, histéresis (la diferencia entre las curvas de adsorción y desorción), área superficial, volumen del poro, tamaño del poro (distribución) y geometría del poro. Como se muestra en la Figura 8, el adsorbente clinoptilolita exhibe una interesante isoterma de adsorción de tipo I, de acuerdo a la clasificación de BET, la cual es característica de los sólido microporosos. En la Figura 9(a) que es el adsorbente activado de dicho material sigue siendo microporoso, ya que también mostró definitivamente una isoterma de tipo I, es decir, preservó la estructura porosa en el tratamiento químico al enlazar los iones NH_4^+ en los poros, observándose también que estos iones en el sólido no impidieron que N_2 absorbido adecuadamente. Sin embargo en la Figura 9(b) se aprecia una marcada disminución en el llenado del volumen del N_2 en comparación con el

mineral clinoptilolita sin activar. Esto es debido a la presencia de los grupos H^+ en los canales de la estructura zeolítica, ocupando éstos áreas disponibles impidiendo que el N_2 adsorbido, observándose así, la formación de histéresis (zona II), la cual es ocasionada por el efecto de la destrucción parcial de la estructura porosa o de la aparición de mesoporosidad estructural, que es originada por el ácido nítrico utilizado; pero preservando la microporosidad del sólido porque sigue presentando una isoterma del tipo I (zona II).

El área superficial arrojada por el modelo de BET fue de $311 \text{ m}^2/\text{g}$ para la zeolita natural, con un decrecimiento poco significativo en la activada NH_4NO_3 la cual fue de $295 \text{ m}^2/\text{g}$, en comparación con la arrojada por la activada con HNO_3 $200 \text{ m}^2/\text{g}$. Esto es el resultado de la menor disponibilidad de área debido a la presencia de los diferentes iones estando, además, estos valores dentro del rango esperado para estos minerales.

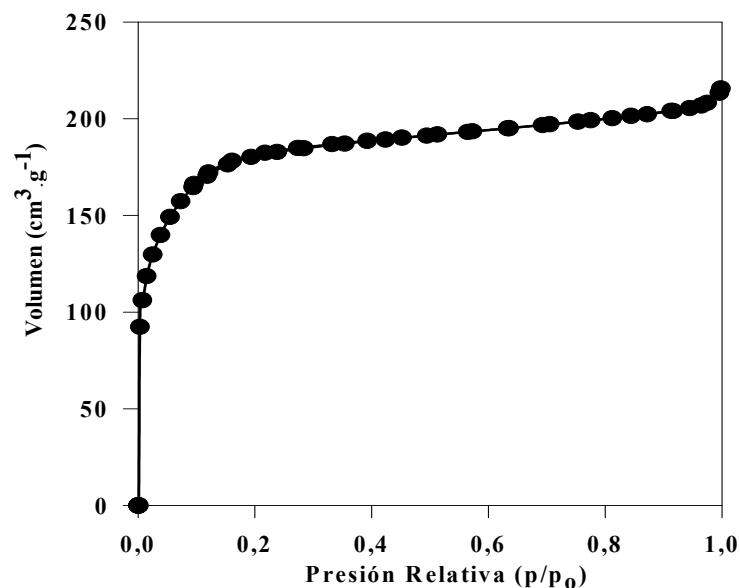


Figura 8. Isotherma de adsorción de N_2 para la zeolita natural.

Una indicación importante es que a medida que el área superficial disminuye el tamaño de poro de las mismas aumenta, esto es debido a la activación a la que fue sometido el mineral en cuestión observándose un mayor incremento en la activación ácida, producido por la posible destrucción de la microporosidad y la presencia de espacios abiertos entre agregados de partículas (zona II). Como se muestra en la Tabla 5.

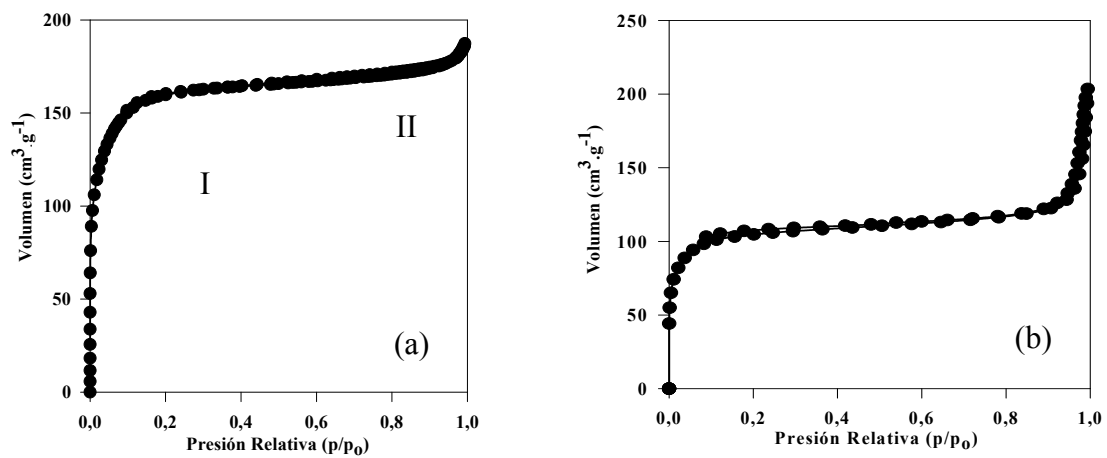


Figura 9. Isotherma de adsorción de N_2 para la zeolita activada (a) con NH_4NO_3 y zeolita activada (b) con HNO_3 .

Tabla 5. Características fisico-química de los minerales microporosos.

Adsorbente	Área superficial (m^2/g)	Diámetro de poro (nm)
Zeolita natural	311	1,00
Z- NH_4NO_3	295	1,20
Z- HNO_3	200	1,80

Espectroscopia de infrarrojo con transformadas de Fourier (FTIR)

En la Figura 10 se muestra el espectro infrarrojo obtenido para la zeolita natural clinoptilolita, la cual presentó una serie de bandas intensas a 3640 y 794 cm^{-1} , correspondientes al estiramiento de enlaces Si-O-H respectivamente. De igual forma, se registró una banda de absorción a 1641 cm^{-1} correspondientes a la reflexión del enlace simétrico y antisimétrico de los enlaces Si-O-Si. De igual forma, se observaron señales intensas a 792 y 515-450 cm^{-1} , característico del estiramiento de enlaces Al-O-H y Si-O-H, así como del estiramiento simétrico de enlaces Si-O-Si, respectivamente.

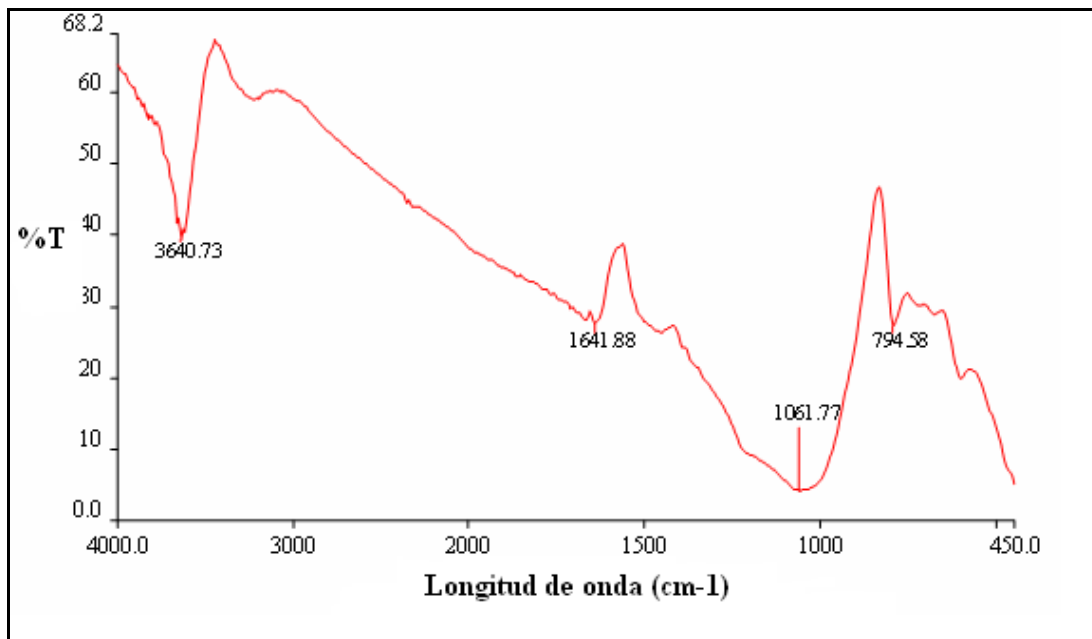


Figura 10. Espectro FTIR para la zeolita natural.

En la Figura 11, se muestra el espectro infrarrojo de la clinoptilolita activada con amonio, la cual sigue mostrando en las bandas 3641 y 795 cm^{-1} el estiramiento de enlaces Si-O-H (bandas del silanol). Se observa también una banda de absorción a 1642, correspondientes a las reflexiones simétricas y antisimétricas de los enlaces Si-O-Si, muy parecidos al espectro infrarrojo de la zeolita natural, por lo que se puede

decir apreciar que no hubo prácticamente ninguna alteración de la zeolita al activarla con NH_4NO_3 .

Sin embargo en la Figura 12, el espectro infrarrojo de la clinoptilolita activada con ácido, se aprecia un cambio en la estructura de la zeolita natural clinoptilolita, esto se debe a la presencia del ácido en la misma, ya que como se sabe el ácido tiende a destruir a la estructura aunque se siguen observando las bandas simétricas y asimétricas entre otras.

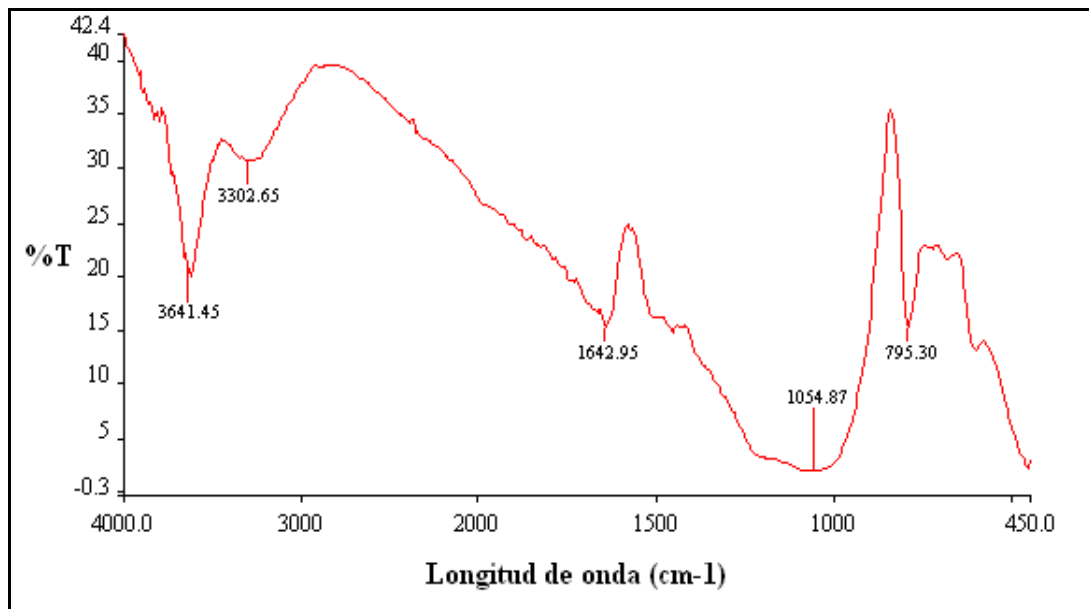


Figura 11. Espectro FTIR para la zeolita natural activada con NH_4NO_3 .

Microscopía electrónica de transmisión (MET)

Con la información suministrada a través de esta técnica se pudo observar la morfología interna mediante micrografías en campo claro (escala de grises) de cada una de las muestras en estudio, utilizando una resolución de 100 kV y un aumento de 2 μm .

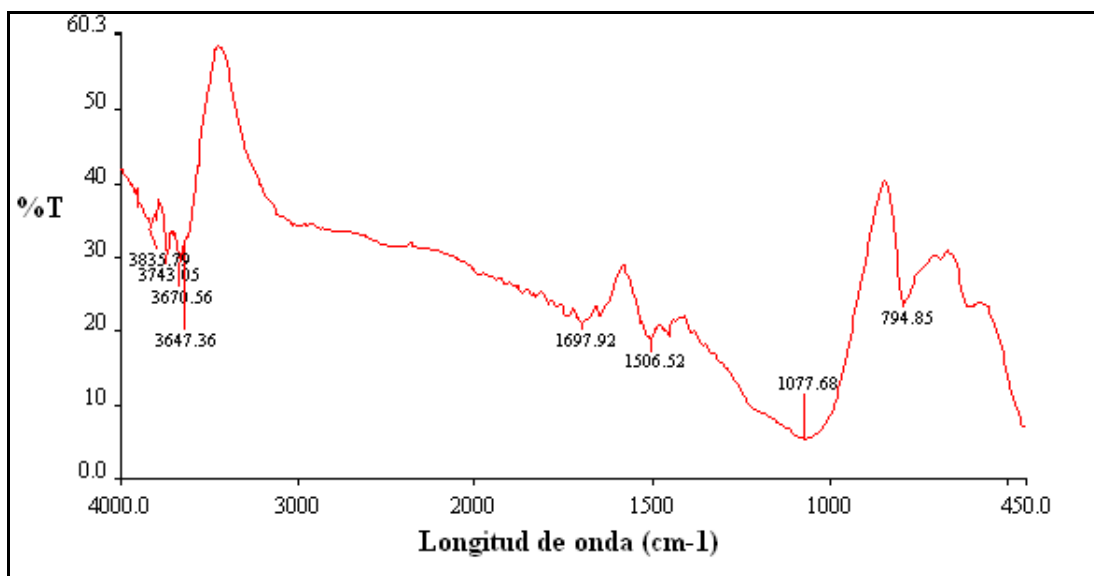


Figura 12. Espectro FTIR para la zeolita natural activada con HNO₃.

Micrografía electrónica de transmisión del mineral zeolítico

La micrografía del mineral clinoptilolita, se puede observar en la Figura 13. En la misma se puede apreciar dos morfologías internas del mineral, cada una con fases diferentes. La micrografía (a) muestra una fase y morfología relativamente homogénea de zonas oscuras debidos a poros mas pequeños no resueltos por el aparato, además de la presencia de unas zonas claras que indican la presencia de una estructura porosa ordenada. En la micrografía (b) se observa una fase en forma de cristales (zonas señaladas más claras), la cual afirma que el sólido en estudio contiene cuarzo, y por supuesto algunas otras impurezas. Sin embargo, se observan en las dos micrografías zonas oscuras que pueden ser poros muy pequeños que no pueden ser resueltas por la baja resolución del equipo usado o a la preparación a la cual fueron sujetas las muestras y esto también impidió detallar el arreglo poroso del material característico de la zeolita natural clinoptilolita.

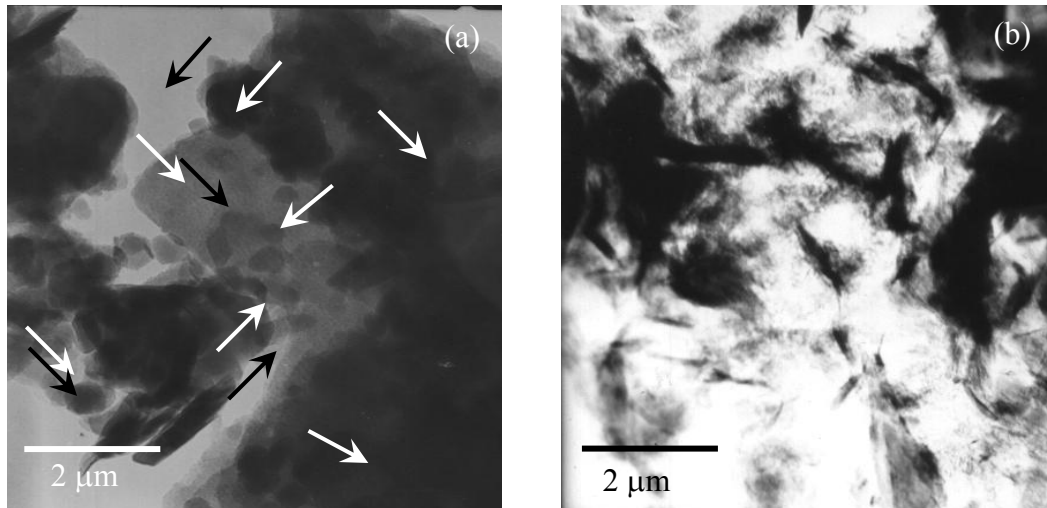


Figura 13. Micrografía de transmisión del mineral clinoptilolita.

Imágenes por MET de las muestras activadas

Por su parte, en la Figura 14 se observan las micrografías correspondientes a las activaciones realizadas al mineral. En la Figura 14 (a) en la cual se sigue apreciando zonas claras y oscuras, en la que se evidencia la permanencia de la porosidad del sólido de manera ordenada (zonas señaladas más claras) sin ninguna alteración de la estructura del sólido en estudio. Sin embargo las zonas oscuras son atribuidas a poros de menor tamaño que no pueden ser resueltos por el equipo. En la Figura 14(b) se observa claramente la distribución desordenada de poros y también espacios entre poros (éstos son los señalados) que son entregados de partículas o mesoporosidad extraestructural, ocasionados por el efecto destructivo del ácido. Esta activación presentó mayor colapso y destrucción en la estructura del mineral clinoptilolita, y se comprueba por los espacios abiertos, dejando claro que hay ruptura en la estructura de este mineral. Este resultado es reforzado por los encontrados en los análisis de área superficial por el modelo de Langmuir.

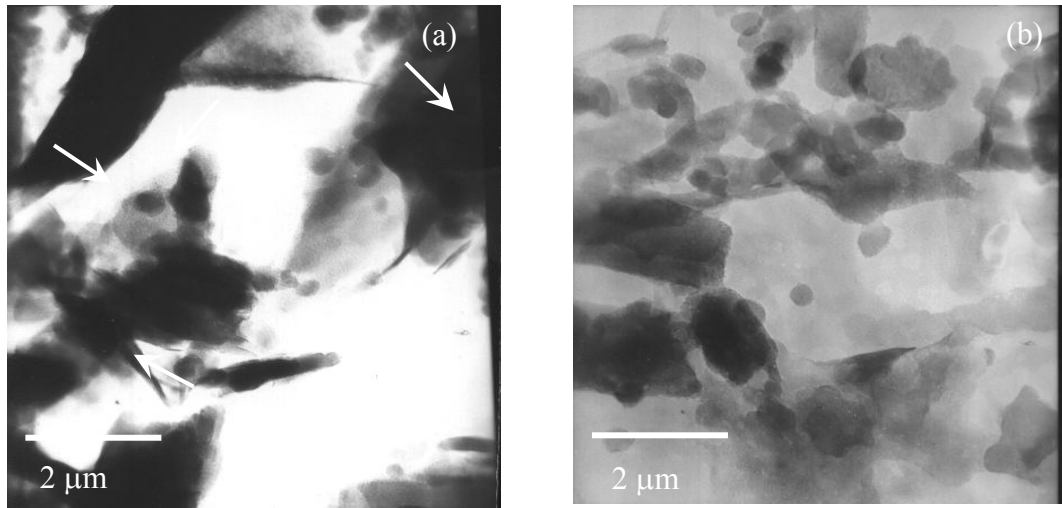


Figura 14. Micrografías de transmisión de la zeolita activada con (a) NH_4NO_3 y Micrografías de transmisión de la zeolita activada con (b) HNO_3 .

Capacidad de Intercambio Catiónico (CIC)

En la siguiente tabla, se presentan los valores de la capacidad de intercambio catiónico (CIC) obtenidas para la zeolita natural clinoptilolita y para las activadas. La CIC de la zeolita natural clinoptilolita activa con NH_4NO_3 es mayor puesto que el NH_4^+ aumenta los cationes de compensación de dicha zeolita y origina que el ión intercambiable sea H^+ , el cual es mas pequeño y de mayor movilidad en la estructura, lo cual lo hace mas disponible para ser intercambiado. Por otro lado, la activación con ácido, decrece la capacidad de intercambio cationico. Esto se debe a que la activación ácida produce la remoción de los iones intercambiables presentes en la muestra, así como los iones que se encuentran sustituyendo isomórficamente al aluminio y al silicio en las capas octaédrica y tetraédrica, respectivamente. Esto origina una disminución en las cargas; que suelen ser compensadas por cationes y protones presentes en la estructura de la misma, exhibiendo de esta manera una menor cantidad de cationes de compensación disponibles para el intercambio.

Tabla 6. Capacidad reintercambio catiónico de los minerales estudiados.

Capacidad de intercambio catiónico (CIC)	
Mineral	mEq/100g
Zeolita Natural	80
Zeolita Activada con NH_4NO_3	88
Zeolita Activada con HNO_3	56

Medidas de actividad catalítica

La actividad catalítica de los materiales activados y no activados fue evaluada en reacción de deshidratación de alcoholes 1-pentanol e isopropanol. Los resultados de la deshidratación se caracterizaron por cromatografía de gases y espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR). Los resultados de estos análisis de muestran a continuación:

Cromatogramas de gases

Los cromatogramas de gases muestran que la zeolita natural, es un excelente catalizador en la conversión del 1-pentanol, a través de la deshidratación en condiciones acidas. En la Figura 15 se observa el cromatograma correspondiente al 1-pentanol el cual tiene un tiempo de retención de min, siendo el pico mas alto, con un 99,4% de pureza. Los picos más pequeños que se observan corresponden a impurezas. Las especies propuestas como posible producto de reacción es principalmente el penteno.

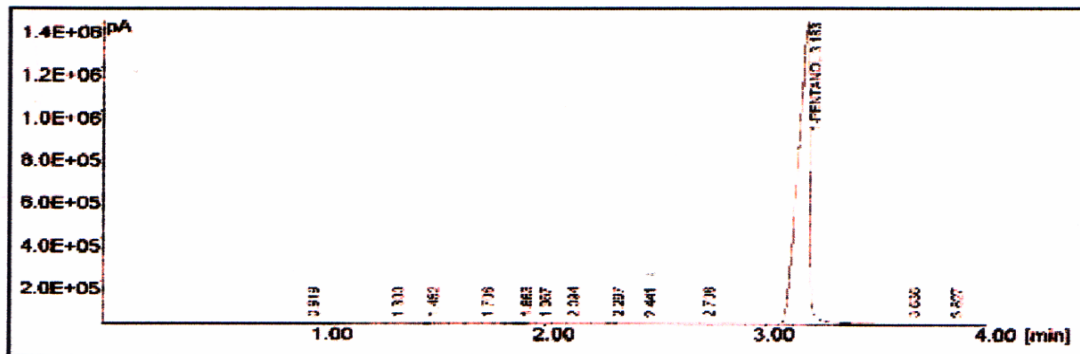


Figura 15. Cromatograma de gas 1-pentanol.

La Figura 16 revela la aparición de otras especies con tiempo de retención menor que el del 1-pentanol, las cuales son productos de la reacción, lo que indica que los materiales activados tienen actividad catalítica, pero estos no son selectivos ya que se formaron más de un producto. Este hecho sugiere posteriores reacciones entre el alcohol y los productos o reacciones entre los propios productos. Es posible que se de también algunas reacciones de craqueo.

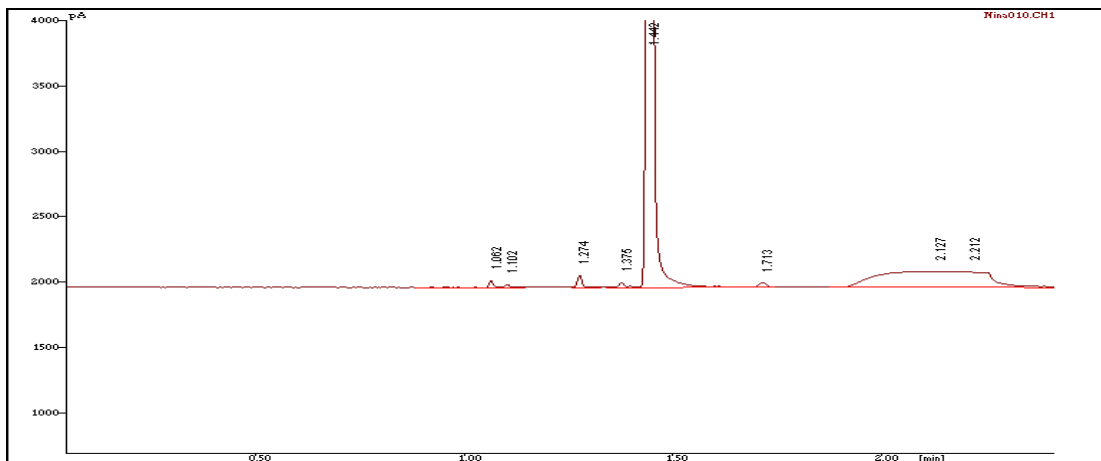


Figura 16. Cromatograma de gases representativo del producto de la deshidratación del 1-pentanol usando la zeolita activada con ácido.

En la Figura 17, se observa el cromatograma correspondiente al isopropanol, donde se aprecia que este tiene un tiempo de retención de 1,44 min, con un 98,3% de

pureza. El isopropanol es deshidratado en condiciones ácidas para producir compuestos, principalmente isopenteno.

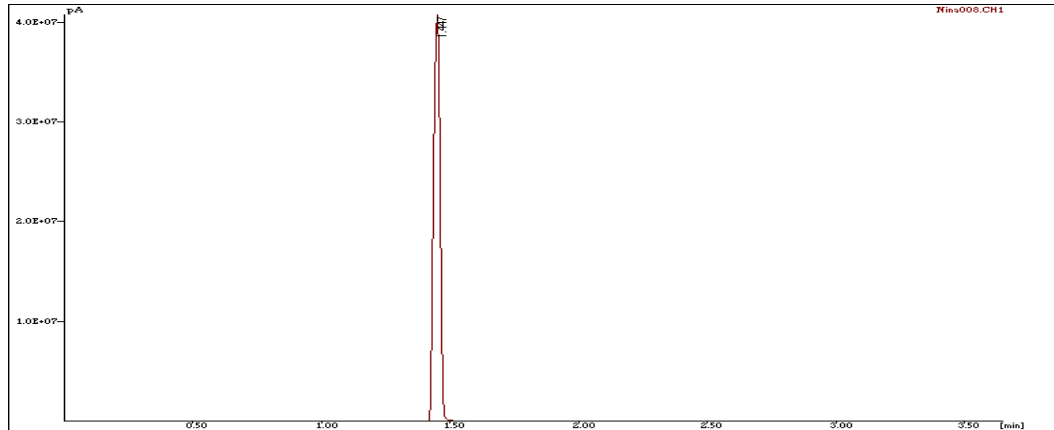


Figura 17. Cromatograma de gases del isopropanol.

La Figura 18 muestra el representativo de los productos obtenidos de la actividad catalítica de los materiales activados. Se observa que los materiales son activos debido a la variación del pico del alcohol y la aparición de otros picos con tiempos de retención diferentes al del alcohol. En este caso los materiales tampoco son selectivos, ya que se formó más de un producto, es decir no son selectivos hacia la formación de un solo producto.

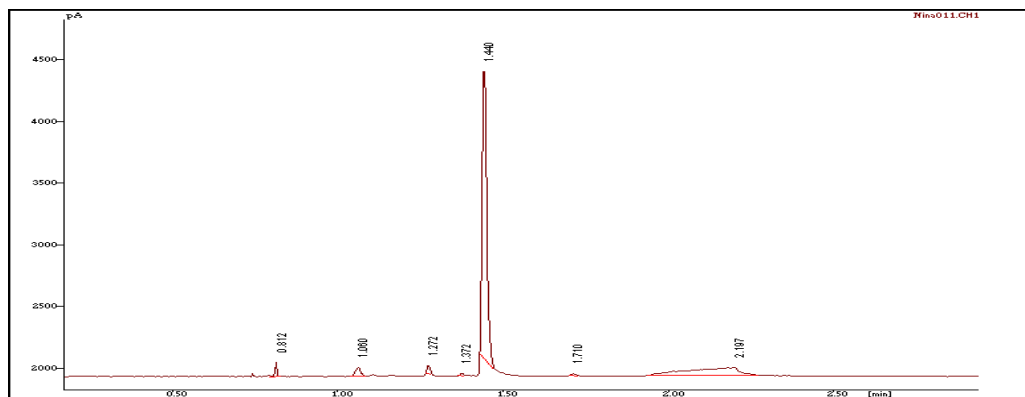


Figura 18. Cromatograma de gases representativo del producto de la deshidratación del isopropanol usando la zeolita natural.

Los resultados de estos cálculos se muestran en la tabla 7. Los valores de los porcentajes de conversión para el 1-pentanol revelan que la zeolita activada son excelentes catalizadores para ser usados en la deshidratación de alcoholes lineales, porque presentan una alta actividad en la conversión del 1-pentanol, sin un orden específico de actividad de los catalizadores, ya que la conversión oscila entre 99-100%. Sin embargo, para la conversión del isopropanol (alcohol ramificado) es muy variado. La más probable explicación para este comportamiento se ve reflejada en la CIC, ya que la zeolita al ser activa ácido se observa una disminución marcada de la CIC, por lo que en la estructura van quedando menos cationes disponibles para ser intercambiados. Esto implica que al haber menos cationes intercambiables, el espacio entre ellos debe ser mayor; produciendo al final poros más grandes, cercanos a la región meso. Por el contrario (activación con nitrato de amonio) poseer mayor CIC (mas iones intercambiables) entran mas cationes a la estructura de la zeolita, obteniendo al final estructura de poros mas pequeños en la región micro, lo que limita a este catalizador preparado para ser usado en reacciones de sustrato voluminoso.

Tabla 7. Conversión de 1-pentanol e isopropanol usando como catalizador una zeolita natural del tipo clinoptilolita activada y no activada.

Muestra	% de conversión	
	1-pentanol	Isopropanol
Zeolita	89	62
H ⁺ -zeolita	100	95
NH ₄ ⁺ -zeolita	100	80

Análisis de espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) de los alcoholes utilizados y los productos de la deshidratación de alcoholes

Los espectros infrarrojos de los productos de la deshidratación de alcoholes (1-pentanol e isopropanol) se muestran en la Figura 19 y 20. Ambos espectros, muestran

dos bandas de absorción importantes: una a $1645,50\text{ cm}^{-1}$ para el 1-pentanol y a $1642,25\text{ cm}^{-1}$ para el isopropanol correspondientes a la tensión del doble enlace C=C, la banda que corresponde a la vibración del enlace C-H debería estar alrededor de los 3000 cm^{-1} , la cual no se observa porque se encuentra solapada por la banda amplia e intensa del enlace O-H del alcohol que esta centrada a unos 3600 cm^{-1} .

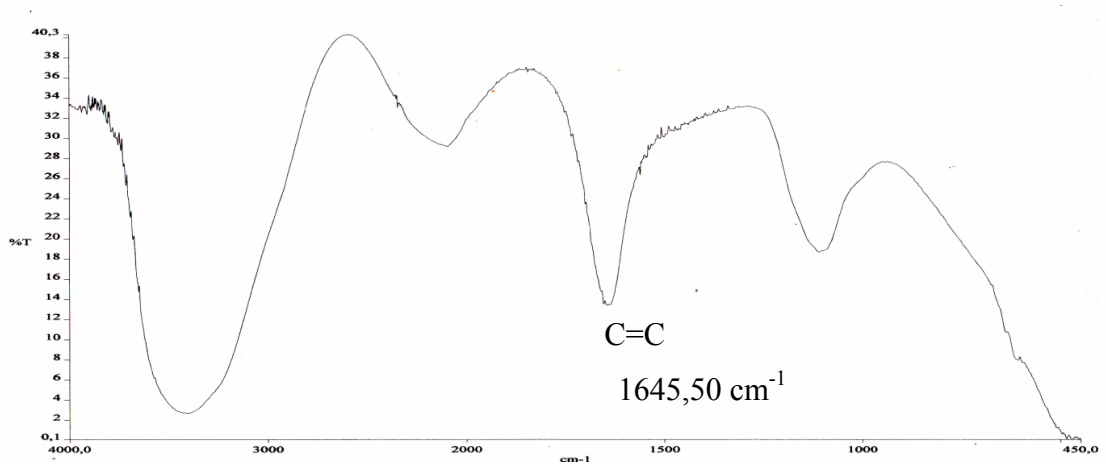


Figura 19. Espectro de infrarrojo representativo de los productos de la deshidratación del 1-pentanol: A: 1-pentanol deshidratado utilizando zeolita activada con NH_4NO_3 .

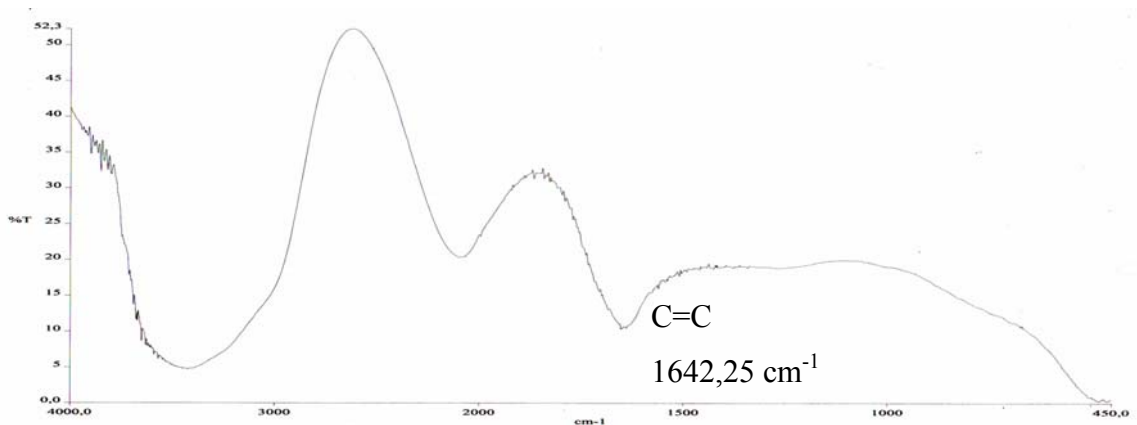


Figura 20. Espectro de infrarrojo representativo de los productos de la deshidratación del isopropanol: B: Isopropanol deshidratado utilizando zeolita activada con NH_4NO_3 .

Estos resultados sugieren que los productos formados en las diferentes reacciones fueron, 1-penteno e isopropeno respectivamente. La presencia de las bandas de alcohol, sugiere que alguna infinita parte quedó sin reaccionar. Los resultados tanto de cromatografía como de espectroscopia indican que los materiales activados actúan como excelentes catalizadores ácidos en reacciones de deshidratación y que poseen una alta efectividad. Los espectros infrarrojos de los alcoholes utilizados se muestran en el apéndice B.

CONCLUSIONES

La zeolita natural es del tipo clinoptilolita, la cual esta constituida por sodio, potasio, impurezas entre otros; ella representa reflexiones características.

Los análisis de rayos X de este mineral activado y no activado, revelaron que los mismos preservan parcialmente su estructura, mostrando en la activada con ácido un desorden molecular aunque todas son térmicamente estables a altas temperaturas.

La capacidad de intercambio cationico disminuye gradualmente con la zeolita activada con ácido, producto de la remoción de iones tetraédricos de la estructura.

Los análisis de FTIR mostraron las bandas características de este mineral y las variaciones de la misma al activarlas.

Los materiales activados actúan como excelentes catalizadores en la deshidratación de alcoholes. La conversión del 1-pentanol se da sin aparente preferencia de los catalizadores utilizados. Sin embargo, la conversión del isopropanol aumenta solo con la activada con ácido.

La actividad catalítica para la conversión del 1-pentanol es independiente del área superficial que posee la zeolita natural. Sin embargo, la conversión del isopropanol aumenta con la disminución del área superficial de los sólidos empleados.

En el análisis de cromatografía de gases se corroboró que los materiales activados y no activados presentan actividad catalítica pero los mismos no son selectivos.

LISTA DE ABREVIATURAS

Capacidad de intercambio iónico.....	CII
Intercambio iónico.....	II
Difracción de Rayos X.....	DRX
Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier.....	FTIR
Microscopía electrónica de transmisión.....	MET
Capacidad de intercambio cationico.....	CIC
Cromatografía de gases.....	CG
Diámetro de poros.....	Ø

BIBLIOGRAFÍA

1. Choudhary, V. y Akolekan, D. 1989. Introduction to zeolite science and catalysis. *Zeolites*, 119:525-529.
2. Vanughan, D. 1988. *The synthesis and manufacture of zeolites*. Chemical engineering progress.
3. Smith, J. 1984. Zeolite: chemistry and catalysis. *Zeolites*, 4: 309-312.
4. Machado, F. 1993. *Tamices moleculares*. CYTED. Ediciones técnicas INTEVEP, Los Teques.
5. Wisniesswki, K. E. y Wojsz, R. 1992. Description of water vapor adsorption on various forms of zeolite. *Zeolites*, 12:13-41.
6. Gionnetto, G. 1990. *Zeolitas: características, propiedades y aplicaciones industriales*. Eds. Editorial Innovación Tecnológica. Caracas, Venezuela
7. Nuffield, F. 1974. *Química avanzada: intercambio iónico*. Tomo XII. Editorial Reverte, S.A. Barcelona, España
8. Breck, D. W. 1974. *Zeolites molecular sieves structure, chemistry and use*. Jhon Wiley and son, New York.
9. Cardoso, D. 1993. *Catálisis sobre zeolitas con selectividad de formas*. CYTED. Ediciones técnicas INTEVEP. Los Teques.
10. Ecurra, L. y Domínguez, C. 1989. *Zeolitas: El mineral del siglo. Sus usos agropecuarios*. CIDA. (Centro de Información y Documentación Agropecuaria.) La Habana.
11. Barrer, R. 1978. *Zeolites and clay minerals sorbets and molecular sieves* academic Press London.

12. Erdem, E.; Karpina, N. y Donat, R. 2004. The removal of heavy metal cations by natural zeolite. *J. of C. interf.*, 280: 309-314.
13. Papp, J.; Heinzl, K. y Adams, S. 1995. Natural zeolites, occurrence, properties and use. *Int. Comm. Natural Zeolites, Brockport N. Y.*, 3: 415-510.
14. Chen, N.Y. 1989. Shape selective catalysis industrial applications. Marcel Dekker. New York.
15. Smirnov, K. y Bougeard, D. 1994. A molecular dynamics computer study of window fluctuations in zeolites. *Zeolites*, 3: 129-207.
16. Baerlocher, Ch. 1986. Microporous material. *Zeolites*, 6: 325-344.
17. Xu, S. y Boyd, S. 1995. Science and technology. *Zeolites*: 29:312-320.
18. Germain, J. 1980. *Conversión catalítica de hidrocarburos*. Editorial Trillas, Mexico.
19. Ione, K.; Stepanov, V.; Shubin, A. y Paukshtis, E. 1984. Study of nature of the factors determining activity, stability and selectivity.
20. Jacobs, P.; Martens, J.; Weitkamp, J. y Beyer, K. 1981. Shape-selectivity changes in high-silica zeolites. *Trans. Faraday Soc.*, 72: 353 – 369.
21. Ione, K.; Stepanov, V.; Shubin, A. y Paukshtis, E. 1984. Study of nature of the factors determining activity, stability and selectivity of zeolite catalysts. *Zeolites*, 4: 115 – 119.
22. Coughlan, B. y Keane, M. 1990. A. Catalytic and characterization study of the surface acidity generated on the reduction of copper exchanged y zeolites. *Catal. Lett.* 5: 113 – 126.
23. Mavrodinova, V.; Penchev, V.; Lohse, U. y Stach, H. 1989. Factors influencing the conversions of alkylaromatic hydrocarbon on high-silica zeolites: Part I. Structure and density of the active centers. *Zeolites*, 9: 197 -202.
24. Giannetto, G. 1990. *Zeolitas: características, propiedades y aplicaciones industriales*. Eds. Editorial Innovación tecnológica. Caracas, Venezuela.

25. Machado, F. 1993. *Tamices moleculares. En: 1er. Curso Iberoamericano sobre Tamices Moleculares.* Machado, F. y López, C.M. (eds.), Cytod-D, Subprograma V, Ediciones Técnicas Intevep, Caracas, Venezuela.
26. Cardoso, D. 1993. *Catálise sobre zeolitas con selectividad de forma.* En: 1er. Curso Iberoamericano sobre Tamices Moleculares. Machado, F. y López, C. M. (eds.), Cytod-D, Subprograma V, Ediciones Técnicas Intevep, Caracas, Venezuela.
27. Corma, A. 1991. *Química fina.* En: 1er Curso Iberoamericano sobre Tamices Moleculares. Cytod-D, Subprograma V, Ediciones Intevep. Caracas, Venezuela.
28. Chen, Z.; Ma, L. y Wang, J. 1995. Study of the surface properties of zeolite using positron annihilation technique. *Phys. Chem. Sol.*, 43: 221 – 225.
29. Beran, S. 1982. Quantum Chemical study of Li-, Na- and K- faujasites. *J. Phys. Chem. Sol.*, 43: 221 – 225.
30. Jacobs, P. y Von Ballmoos, R. 1982. Framework hydroxyl groups of H-ZSM-5 zeolites. *J. Phys Chem.*, 86: 3050 – 3052.
31. Topsse, N., Pedersen, K. y Derouane, E. 1981. Infrared and temperature-programmed desorption study of the acidic properties of ZSM-5 – type zeolites. *J. Catal.*, 70: 41 – 45.
32. Gricus, T., Gorte, R. y Farneth, W. 1988. Stoichiometric adsorption complexes in H-ZSM-5. *J. Catal.*, 114: 34 -45.
33. Anderson, A., Shepelev, Y. y Smolin, Y. 1990. Structural study of Mg-exchanged NaX and CaX Zeolites in hydrated (25°C) and dehydrated (400°C) states. *Zeolites*, 10: 32 – 37.
34. Schröder, K. y Saver, J. 1993. Preferred stability of Al-O-Si-O-Al linkages in high-silica zeolite catalysts. *Theoretical predictions contrary to Dempsey's rule.* *J. Phys. Chem.*, 97: 6579 – 6581.
35. Garrolón, G., Corma, A. y Fornés, V. 1989. Evidence for the presence of superacid nonframework hydroxyl groups in dealuminated HY Zeolites. *Zeolites*, 9: 84 – 86.

36. Iyer, K. y Singer, S. 1994. Local-mode analysis of complex zeolite vibrations: Sodalite. *J. Phys. Chem.*, 98: 12670 – 12678.
37. Janssens, G., Baekelandt, B., Toufar, H., Mortier, W. y Schoonheydt, R. 1995. Comparison of cluster and infinite crystal calculations on zeolites with the electronegativity equalization method (EEM). *J. Phys. Chem.*, 99: 3251 – 3258.
38. Gruse, W y Steven, D. 1964. *Tecnología química del petróleo*. Ediciones Omega, S.A., Barcelona, España.
39. Cotton, F y Wilkinson, G. 1988. *Química inorgánica avanzada*. Cuarta edición. Editorial Limusa, México.
40. Meier, W. 1962. “*Molecular Sieves*”. Ediciones Técnicas Intavep Caracas, Venezuela.
41. Breck, D. 1971. *Properties and applications of zeolites*. Wiley Interscience, New York.
42. Abbot, J y Wojciechowski, B. 1989. The mechanism of paraffin reactions on zeolite. *J. Catal*; 115: 1-15.
43. Barrer, R. 1978. “*Zeolites and Clay Minerals as Sorbents and Molecular Sieves*”. Academic Press, London.
44. Nuffield, F. 1974. Química avanzada: intercambio iónico. Tomo XII. Editorial Reverté, S.A. Barcelona, España.
45. Manning, D. 1995. *Introduction to industrial mineral*. Chapman y Hall, London.
46. Badosz, T.; Gómez, S.; Puyera, K. y Schwar, J. 1994. Pore structures of carbón. *Microporous Mat.*, 3: 177-184.
47. Grim, R. 1962. *Applied clay minerals*. McGraw-Hill, New York.
48. Fuentes, G. 1993. *1^{er} curso iberoamericano sobre tamices moleculares*. Caracas, Venezuela.

49. Corma, A y Melo, F.1992. Intercambio, activación y optimización de zeolitas. En: *desarrollo de catalizadores para el proceso de craqueo catalítico en lecho fluidizado*. Ediciones Técnicas Intevep, Caracas, Venezuela.
50. Blanco, J. 1979. *Zeolitas, fundamento y aplicaciones industriales*. Editorial Trillas, México.
51. Walton, H.; y Reyes, J. 1978. *Análisis químico e instrumental moderno*. Editorial Reverté, S.A. Barcelona, España.
52. Corma, A. 1991. Química fina. En: 1^{er} curso iberoamericano sobre tamices moleculares. Cyted-D, sudprograma V, Ediciones Intevep. Caracas, Venezuela.
53. Jenkis, R y Snyder, R. 1996. *Introduction to X-ray power diffractometry* . V.138. J. Wiley y Sons, inc New York.
54. Gregg, S y Sing, K.1982. *Adsorption, Surface area and porosity*. Second edition. Academic Press. Londres.
55. Conley, R. 1980. *Espectroscopia infrarrojo*. Editorial Alhambra.
56. Goldstein, J.; Newbury, D. y Echiln, D. 1984. *Scanning electron microscopy and microanalysis*. Second edition, Plenum press. New York.
57. Brito, J. 1987. Caracterización de catalizadores a base de molibdeno mediante el estudio de su reproducibilidad. Tesis de Ph. Sc. Centro de química IVIC. Los Teques. Venezuela.
58. Skoog, D. y Learny, J. 1998. *Análisis instrumental*. Cuarta edición. McGraw-Hill interamericana, México.

APÉNDICES

Apéndice A

Tabla A1. Lista de materiales, gases y reactivos utilizados en el desarrollo de este trabajo de investigación.

Reactivos	Materiales
Ácido clorhídrico	Agitadores de vidrio y magnéticos
Ácido nítrico	Balanza
Ácido sulfúrico	Balones aforados
1-pentanol	Beakers
Isopropanol	Cilindros graduados
Cloroformo	Cocinillas
Glicerina	Embudos Büchner y Hirsch
Hidróxido de sodio	Equipo de absorción atómica
Sulfato de magnesio	Erlenmeyers
	Espátulas
	Kitasatos
	Mufla
	Papel de Filtro
	Pipetas
	Pro-pipetas
	Soportes
	Termómetros
	Viales
	Vidrios de reloj

Apéndice B

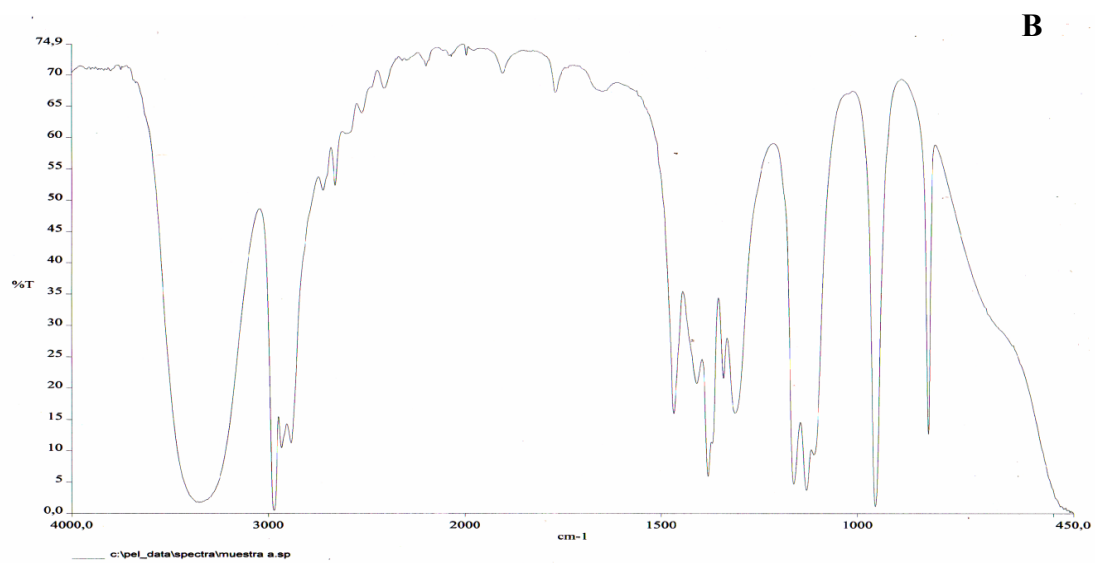
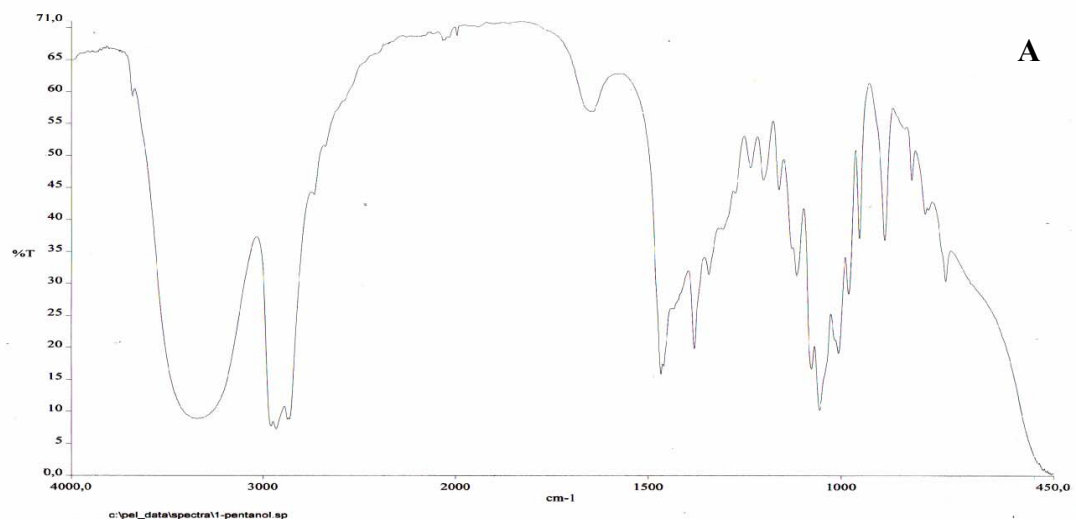


Figura B1. Espectro de infrarrojo de los alcoholes utilizados en la deshidratación. A: 1-pentanol, B: isopropanol.

Apéndice C

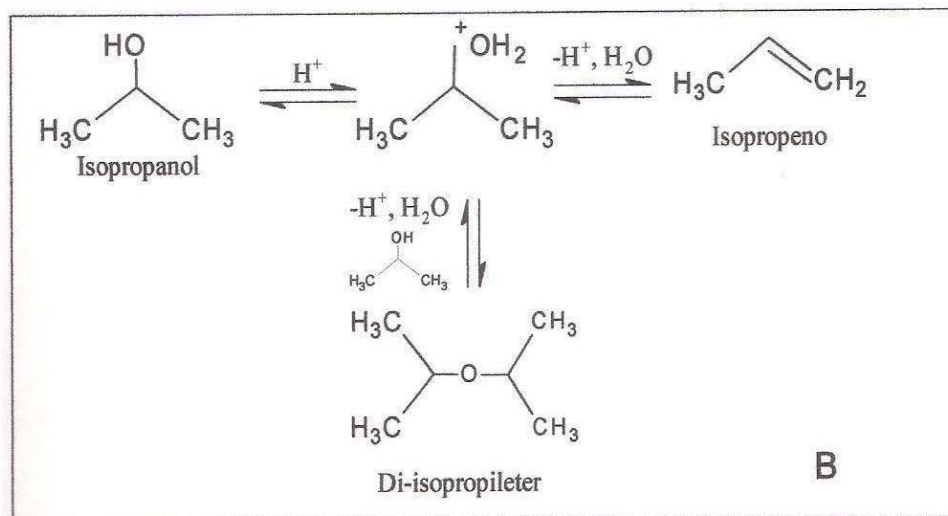
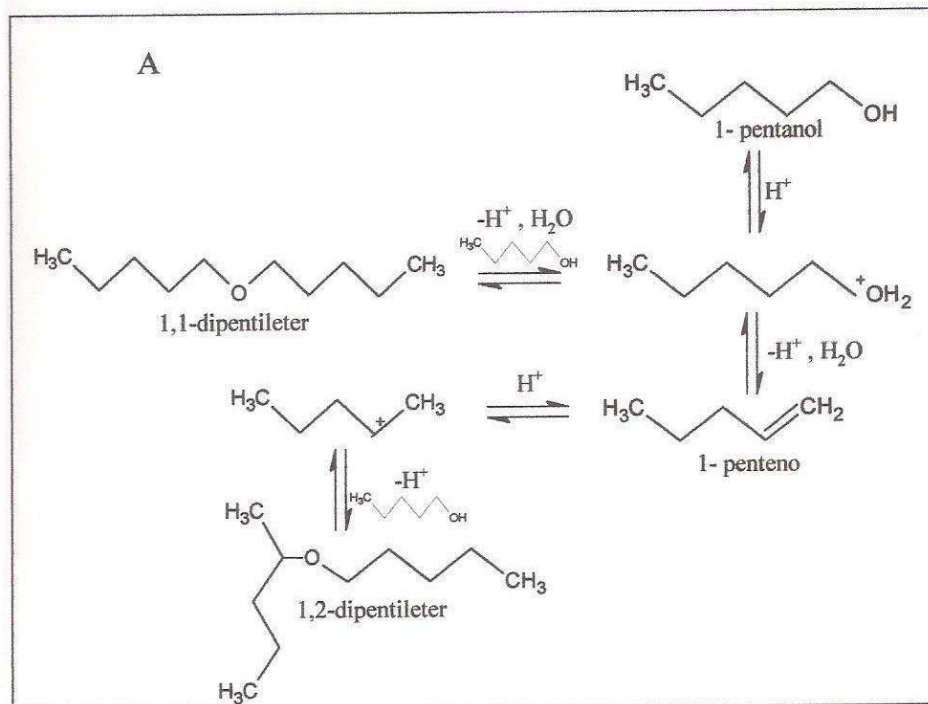


Figura C2. Mecanismo de Reacción Propuesto para la deshidratación del 1-pentanol (A) e isopropanol (B)

Hoja de Metadatos

Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 1/5

Título	ESTUDIO DE UNA ZEOLITA NATURAL DEL TIPO CLINOPTILOLITA ACTIVADA Y NO ACTIVADA Y SU ACTIVIDAD EN LA DESHIDRATACIÓN DE ALCOHOLES
Subtítulo	

Autor(es)

Apellidos y Nombres	Código CVLAC / e-mail	
Nuñez Nuñez Yesenia Emilia	CVLAC	15575346
	e-mail	nuneznunezyesenia@yahoo. es
	e-mail	
	CVLAC	
	e-mail	
	e-mail	

Palabras o frases claves:

clinoptilolita
zeolita
mesoposidad

Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 2/5

Líneas y sublíneas de investigación:

Área	Subárea
Ciencias Básicas	Química

Resumen (abstract):

La zeolita natural fue activada con amonio y ácido nítrico a una relación de 0,20 m/m (ácido/zeolita) con el objeto de modificar sus propiedades, ya que este tratamiento permite controlar el tamaño y la distribución en la estructura de los poros de la zeolita. Se determinó la capacidad de intercambio catiónico para el mineral clinoptilolita, sin activar y activada; obteniéndose que la misma disminuye con el tratamiento ácido, y es mayor con el tratamiento con amonio. Estos materiales fueron caracterizados por difracción de rayos X, Espectroscopia de infrarrojo con transformadas de Fourier, área superficial por el método de Langmuir y microscopia electrónica de transmisión. Los patrones de DRX mostraron reflexiones características de una zeolita natural del tipo clinoptilolita; aunque las reflexiones se notan menos marcada debido al desgaste que ocasionó la activación con ácido y amonio en la estructura del mineral. Los análisis de FTIR mostraron bandas características de la estructura sílices, simétricas, asimétricas y bandas del silanol la cuales disminuyen con la activación con ácido. Los materiales mostraron isoterma (tipo I) características de los minerales microporosos, con disminución del área superficial y aumento del tamaño de poros, debido a la activación a la que fue sometido el mineral. Por MET se corroboró la porosidad del sólido, aunque en la activada con ácido se mostró un desorden de poros, y una mesoporosidad extraestructural, dejando claro que hay ruptura o desgaste en la estructura del sólido. La conversión del 1-pentanol usando zeolita natural clinoptilolita y las activadas fue de un 99-100%, lo que indica que son eficaces para alcoholes lineales. Sin embargo, para el isopropanol la conversión dependió de las activaciones.

Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 3/5

Contribuidores:

Apellidos y Nombres	ROL / Código CVLAC / e-mail	
	ROL	CA <input checked="" type="checkbox"/> AS <input type="checkbox"/> TU <input type="checkbox"/> JU <input type="checkbox"/>
	CVLAC	
	e-mail	
	e-mail	
Ernesto Luis Bastardo González	ROL	CA <input type="checkbox"/> AS <input checked="" type="checkbox"/> TU <input type="checkbox"/> JU <input type="checkbox"/>
	CVLAC	10460755
	e-mail	ernestob@sucre.udo.edu.ve
	e-mail	
	ROL	CA <input type="checkbox"/> AS <input type="checkbox"/> TU <input type="checkbox"/> JU <input type="checkbox"/>
	CVLAC	
	e-mail	
	e-mail	

Fecha de discusión y aprobación:

Año	Mes	Día
2009	11	23

Lenguaje: SPA _____

Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 4/5

Archivo(s):

Nombre de archivo	Tipo MIME
Tesis_YN.doc	Aplication/word

Alcance:

Espacial: (Opcional)

Temporal: (Opcional)

Título o Grado asociado con el trabajo: **Licenciado (a) en Química**

Nivel Asociado con el Trabajo: **Licenciado**

Área de Estudio:

Ciencias Química

Institución(es) que garantiza(n) el Título o grado:

Universidad de Oriente Núcleo de Sucre Cumaná-Venezuela

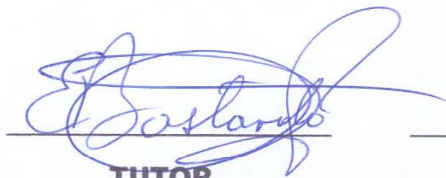
Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 5/5

Derechos:

Yo, Yesenia E. Núñez N., portador de la C.I. N° 15575346 , autorizo a
la biblioteca central de la UDO- Sucre la utilización de mi trabajo de grado,
para ser publicada en su totalidad.



AUTOR 1



TUTOR



JURADO 1



JURADO 2

POR LA SUBCOMISIÓN DE TESIS: