

DETERMINACIÓN DE LA FUERZA BÁSICA Y SU DISTRIBUCIÓN EN
ZEOLITAS TIPO FAUJASITAS (X; Y) POR MEDIO DE
INDICADORES TIPO HAMMETT

JANSSEN JEFFREYS GÓMEZ GUALDRÓN

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA
CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN CATÁLISIS
BUCARAMANGA
2007

DETERMINACIÓN DE LA FUERZA BÁSICA Y SU DISTRIBUCIÓN EN
ZEOLITAS TIPO FAUJASITAS (X; Y) POR MEDIO DE
INDICADORES TIPO HAMMETT

JANSSEN JEFFREYS GÓMEZ GUALDRÓN

Trabajo de grado presentado como requisito
para optar el título de
QUÍMICO (A)

Directores
EDGAR A. PÁEZ MOZO
PHD.

FERNANDO MARTÍNEZ ORTEGA
Dr. En Química.

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA
CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN CATÁLISIS
BUCARAMANGA
2007

DEDICATORIA

El presente trabajo se lo dedico a mi papá **Ciro Alfonso Gómez**, mi mamá **Elvira Gualdrón** y mis hermanos **Wendell Franz**, **Alwin Serguey**, **Roy Stephen** y **Max Bradley**, quienes me dieron toda mi educación y formación como persona y profesional.

Además quiero agradecer de manera especial a mi hermanito **Max Bradley Gómez Gualdrón**, ya que me colaboro muchísimo en la Logística del proceso de obtención de mi título de Químico puro.

También quiero dedicarle el presente trabajo a las siguientes personas que en todo el proceso de realización de mi tesis me tendieron fortaleza y ayuda, las cuales son **Oscar Javier Zambrano Martínez**, **Magíster Adriana Becerra** y una gran amiga como lo es **Diana Angarita**.

AGRADECIMIENTOS

El autor expresa sus agradecimientos a:

Al doctor Fernando Martínez Ortega y al PhD. Edgar Páez Mozo, directores de este proyecto, por su colaboración y aportes.

Al doctor José Antonio Henao y al químico José Carlos Gutiérrez, por aceptar evaluar este estudio, sus recomendaciones y contribuciones.

Al profesor Jaime Castellanos, por su apoyo durante mi formación profesional.

A la Magíster Adriana Becerra, por sus oportunas recomendaciones y orientación.

A la doctora Aidé Perea y la profesora María Mercedes González, por su apoyo incondicional y motivación durante mi carrera.

A mis Compañeros del Centro de Investigación en Catálisis, por su apoyo.

A todo el cuerpo docente de la Escuela de Química y demás docentes que participaron en mi desarrollo intelectual y personal.

A las personas más allegadas de la Universidad, Melbimbris, Nestum, Pechan, Fredo, Ronalito, Ederson, Dianis y Sarita, por su apoyo en las arduas jornadas académicas, culturales y extracurriculares.

TABLA DE CONTENIDO

INTRODUCCIÓN	17
1. MARCO TEÓRICO	19
1.1 LAS ZEOLITAS	19
1.1.1 Tipo de estructura	22
1.1.2 Composición química:	24
1.1.3 Propiedades básicas de las zeolitas	26
1.1.3.1 Basicidad intrínseca	26
1.1.3.2 Otros centros básicos en las zeolitas	27
1.1.4 Aplicaciones de las zeolitas	29
1.1.5 Estudio de la basicidad de las zeolitas	32
1.2 INDICADORES ÁCIDO-BASE SINTÉTICOS.	33
1.3 MÉTODO DE LOS INDICADORES COLOREADOS.	35
1.4 FUNCIÓN DE HAMMETT	36
1.4.1 Problemas en el uso de los indicadores tipo Hammett	39
2. PARTE EXPERIMENTAL	40
2.1 REACTIVOS	40
2.2 MEDICIÓN DE LA FUERZA Y DISTRIBUCIÓN BÁSICA	41
2.2.1 Tratamiento de los sólidos	41

2.2.2 Fuerza básica	41
2.2.3 Distribución de la fuerza básica	42
3. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN	43
3.1 ENSAYOS PRELIMINARES	43
3.2 ENSAYOS FINALES	47
4. CONCLUSIONES	59
5. RECOMENDACIONES	61
6. BIBLIOGRAFÍA	61

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Escala de acido-basicidad de zeolitas X e Y intercambiadas con cationes alcalinos	25
Tabla 2. Indicadores sintéticos y sus correspondientes cambios de color.	34
Tabla 3. Indicadores utilizados en la medición de la fuerza básica	35
Tabla 4. Indicadores de Hammett	38
Tabla 5. Reactivos utilizados en este trabajo.	40

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estructura primaria de las zeolitas	20
Figura 2. Celda unidad faujasita	21
Figura 3. Distribución de ángulos y longitudes de enlace para los enlaces TOT en las zeolitas	23
Figura 4. Sitio activo de la zeolita faujasita	27
Figura 5. Montaje empleado en las mediciones	42
Figura 6. Valores de Hammett obtenidos para el CaO y el MgO con un tiempo de calcinación de 2 horas, empleando como indicador la p-nitroanilina.	43
Figura 7. Valores de Hammett obtenidos para el CaO y el MgO con un tiempo de calcinación de 2 horas, empleando como indicador la p-cloroanilina.	44

Figura 8. Valores de Hammett obtenidos para el CaO y el MgO con un tiempo de calcinación de 3 horas, empleando como indicador la p-nitroanilina. 45

Figura 9. Valores de Hammett obtenidos para el CaO y el MgO con un tiempo de calcinación de 3 horas, empleando como indicador la p-cloroanilina. 45

Figura 10. Valores de Hammett obtenidos para el MgO con un tiempo de calcinación de 2 y 3 horas, empleando como indicadores la p-nitroanilina y p-cloroanilina. 46

Figura 11. Valores de Hammett obtenidos para el CaO con un tiempo de calcinación de 2 y 3 horas, empleando como indicadores la p-nitroanilina y p-cloroanilina. 47

Figura 12. Valores de Hammett obtenidos para la zeolita X intercambiada con cesio a diferentes temperaturas y tiempo de exposición del intercambio, empleando como indicador la p-nitroanilina. 49

Figura 13. Valores de Hammett obtenidos para la zeolita X intercambiada con cesio a diferentes temperaturas y tiempo de exposición del intercambio, empleando como indicador la p-cloroanilina. 49

Figura 14. Valores de Hammett para la zeolita X intercambiada con cesio y potasio a una temperatura de intercambio de 50°C. 51

Figura 15. Valores de Hammett para la PcCoX y la PcCoY, a una temperatura de intercambio de 50°C, utilizando como indicador la p-nitroanilina. 52

Figura 16. Valores de Hammett para la PcCoX y la PcCoY, a una temperatura de intercambio de 50°C, utilizando como indicador la p-cloroanilina. 53

Figura 17. Valores de Hammett para la zeolita X y la PcCoX intercambiada con cesio a una temperatura de intercambio de 50°C, utilizando como indicador la p-nitroanilina. 54

Figura 18. Valores de Hammett para la zeolita X y la PcCoX intercambiada con cesio a una temperatura de intercambio de 50°C, utilizando como indicador la p-cloroanilina. 55

Figura 19. Valores de Hammett para la PcCoNaX y la PcCo sintetizada en zeolita X intercambiada con magnesio, potasio y cesio a una temperatura de intercambio de 50°C y un tiempo de exposición de 48 horas, utilizando como indicador la p-nitroanilina. 56

Figura 20. Valores de Hammett para la PcCoNaX y la PcCo sintetizada en zeolita X intercambiada con magnesio, potasio y cesio a una temperatura de intercambio de 50°C y un tiempo de exposición de 48 horas, utilizando como indicador la p-nitroanilina. 57

LISTA DE ANEXOS

- ANEXO A.** Relación de intercambio catiónico en la zeolita X para los tiempos y temperaturas de intercambio empleados. 69
- ANEXO B.** Intercambio obtenido con cobalto en zeolitas X y en un tiempo de 70 horas utilizados para la síntesis de las ftalocianina metálicas. 70

SUMMARY

Title: DETERMINATION OF THE BASIC STRENGTH AND THEIR DISTRIBUTION IN (X; Y) ZEOLITES TYPE FAUJASITES BY MEANS OF HAMMETT INDICATORS*

AUTHOR: Janssen Jeffreys Gómez Gualdrón.**

KEYWORDS: X and Y zeolites, phthalocyanine in zeolites, Hammett indicators

CONTENT

The present study I am made to determine the basic force of the different interchanged zeolites, beginning with the measurement of the basic force for magnesium and calcium oxide, being observed that in the conditions of work the method of the indicators of Hammett provides reliable values.

Later, the method I am applied in the pure and interchanged zeolites with the purpose of analyzing the modifications that can be done to the basicity of the solid, tube in account parameters like: time of retention and temperature of the cationic interchange, the interchanged metal and the effect that the formation of the phthalocyanine of cobalt in interchanged zeolites X with metals has.

I am observed that the calcium oxide presents/displays values of Hammett greater than magnesium oxide, as well a greater basicity due to the difference of electronegative between both metals, also appeared an increase in the values of Hammett when the cocooning the phthalocyanine of cobalt in zeolites X interchanged with metals and this was observed that the force basic varies in the Cs order $> K > Na > Mg$, I determine an increase in the basicity when making the interchange with less electronegative metals.

With this study it was possible to be established that the basicity of zeolites X is favored when increasing the temperature and the time of retention in the interchange since an increase is generated in the number of atoms interchanged in the zeolites, also could be verified that in oxides like in the worked zeolites, I am observed an increase in the basicity when making the cationic interchange with less electronegative metals.

The method of the indicators of Hammett can be used for the study of the basicity of faujasitas Xs and interchanged zeolites type and without modifying.

* Degree work.

** Facultad de ciencias. Escuela de Química. Edgar Páez y Fernando Martínez.

RESUMEN

TÍTULO: DETERMINACIÓN DE LA FUERZA BÁSICA Y SU DISTRIBUCIÓN EN ZEOLITAS TIPO FAUJASITAS (X; Y) POR MEDIO DE INDICADORES TIPO HAMMETT.*

AUTOR: Janssen Jeffrey Gómez Gualdrón.**

PALABRAS CLAVES: Zeolitas X y Y, ftalocianinas en zeolitas, indicadores de Hammett

CONTENIDO

El presente estudio se realizó para determinar la fuerza básica de las diferentes zeolitas intercambiadas, se inició con la medición de la fuerza básica para el óxido de calcio y de magnesio, observándose que en las condiciones de trabajo el método de los indicadores de Hammett proporciona valores confiables.

Posteriormente, el método se aplicó en las zeolitas puras e intercambiadas con el fin de analizar las modificaciones que se pueden hacer a la basicidad del sólido, se tuvieron en cuenta parámetros como: tiempo de retención y temperatura del intercambio catiónico, el metal intercambiado y el efecto que tiene la formación de la ftalocianina de cobalto en zeolitas X intercambiadas con metales.

Se observó que el óxido de calcio presenta valores de Hammett mayores que el óxido de magnesio, a su vez una mayor basicidad debido a la diferencia de electronegatividad entre los dos metales, también se presentó un aumento en los valores de Hammett al encapsular la ftalocianina de cobalto en zeolitas X intercambiada con metales y se observó que la fuerza básica varía en el orden $Cs > K > Na > Mg$, esto determinó un incremento en la basicidad al realizar el intercambio con metales menos electronegativos.

Con este estudio se pudo establecer que la basicidad de la zeolita X se ve favorecida al incrementar la temperatura y el tiempo de retención en el intercambio ya que se genera un incremento en el número de átomos intercambiados en la zeolita, asimismo se pudo comprobar que en los óxidos como en las zeolitas trabajadas, se observó un incremento en la basicidad al realizar el intercambio catiónico con metales menos electronegativos.

El método de los indicadores de Hammett puede ser utilizado para el estudio de la basicidad de zeolitas tipo faujasitas X y Y intercambiadas y sin modificar.

* Trabajo de grado.

** Facultad de ciencias. Escuela de Química. Edgar Páez y Fernando Martínez.

INTRODUCCIÓN

Las zeolitas son empleadas en diferentes industrias, pero en los últimos años se ha incrementado el interés por éstas debido a sus propiedades ácido – base, además, con el fin de minimizar el impacto ambiental en los procesos químicos, se han intensificado los estudios de las zeolitas como catalizadores básicos que pueden reemplazar compuestos como el hidróxido de sodio (NaOH), contribuyendo así, a desarrollar procesos ambientalmente amigables. En este sentido es importante medir la basicidad de las zeolitas y analizar los factores que modifican dicha propiedad.

El presente estudio muestra la metodología a seguir para determinar la fuerza básica de las diferentes zeolitas intercambiadas.

El estudio inicia con la medición de la fuerza básica para el óxido de calcio y de magnesio, con el fin de observar que en las condiciones de trabajo el método de los indicadores de Hammett proporciona valores confiables. Posteriormente, el método se aplicará en las zeolitas puras e intercambiadas. Para analizar las modificaciones que se pueden hacer a la basicidad del sólido, se tendrán en cuenta parámetros como:

tiempo de retención y temperatura del intercambio catiónico, el metal intercambiado y el efecto que tiene la formación de la ftalocianina de cobalto en zeolitas X intercambiadas con metales.

1. MARCO TEÓRICO

1.2 LAS ZEOLITAS

Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos de fórmula general $Me_{x/n}(AlO_2)_x(SiO_2)_y \cdot mH_2O$, donde “x”, “y” y “n” son números enteros correspondientes a la celdilla unidad y Me es un catión metálico de valencia n.^{1,2} La estructura tiene una relación de oxígeno a metal de 2, con octaedros de composición neta $[SiO_2]$ y/o $[AlO_2]$ y una carga negativa igual al número de átomos de aluminio en posiciones estructurales.¹

La estructura consiste en una red tridimensional de tetraedros SiO_4 , los átomos de silicio o aluminio en el centro (átomos T), los oxígenos (O) en los vértices. Estos tetraedros se enlazan por sus átomos de oxígeno formando una estructura poliédrica que constituye la estructura secundaria. Finalmente, estos poliedros se unen entre sí para formar la estructura terciaria compleja. Las diferentes formas de coordinación de los tetraedros, así como la relación de silicio/aluminio son los que originan los diferentes tipos de zeolitas, en este proceso se van formando cavidades de diferentes tamaños, donde se alojan los cationes y las moléculas de agua, que están conectados entre sí por

medio de aberturas o poros de dimensiones constantes, cada átomo de aluminio que sustituye a cada átomo de silicio de forma isofórmica proporciona al complejo una carga negativa, la cual es neutralizada por las cargas positivas aportadas por los cationes.

La estructura de la zeolita X y de la Y son similares: estructura cúbica compuesta por celdas elementales de cerca de 192 tetraedros de un silicio o de un aluminio combinados con cuatro oxígenos (Fig. 1).³

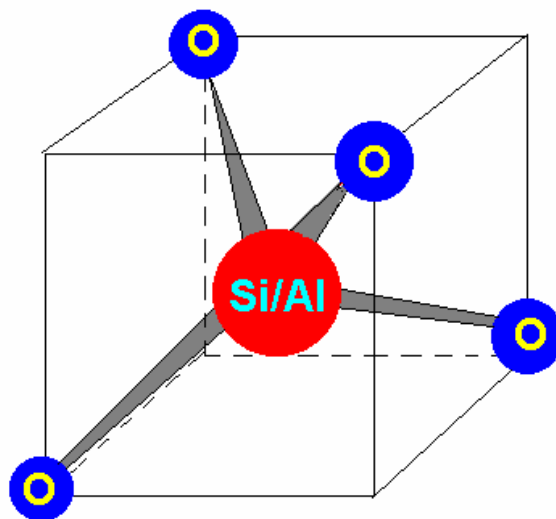


Fig. 1 Estructura primaria de las zeolitas³

La estructura es sorprendentemente estable y rígida. De hecho, son las zeolitas mas “huecas” de todas puesto que cerca del 50% del volumen de los cristales deshidratados de las zeolitas faujasitas es espacio vacío; este espacio es el que se llena de agua cuando la zeolita se encuentra al aire.³ (Fig. 2)

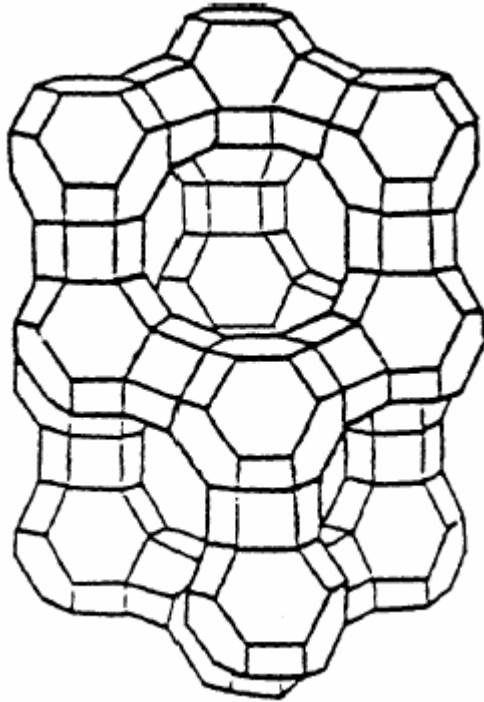
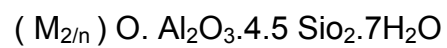
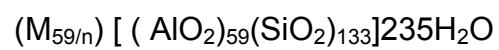


Fig. 2 Celda unidad faujasita³

La composición química de las faujasitas esta dada por:



En donde M es un catión de valencia n, o lo que es lo mismo:



En esta última fórmula se pone de relieve los tetraedros AlO_2 y SiO_2 . Aquí hay 59 átomos de Al para 133 de Si. El número x de tetraedros con un aluminio en su centro, en la zeolita X, varía de 96 a 77. En la zeolita Y, x es de alrededor de 76 a 48.⁴

1.1.1 Tipo de estructura

La estructura de una zeolita es el resultado de una determinada unión de los tetraedros TO_4 , que afecta a los ángulos de enlace de sus átomos, a sus longitudes de enlace, a la distribución espacial de la carga, localización de cationes, etc.

Los ángulos TOT pueden variar desde 130° a 170° , este valor residirá de la estructura considerada y para una estructura dada de la localización del átomo de oxígeno. Así, en la estructura FAUJASITA hay 4 tipos distintos de oxígenos; que dan diferentes ángulos de enlace y por tanto diferentes basicidades.⁵

El ángulo TOT también depende de la distancia de enlace (T-O), que a su vez varía con la naturaleza de los átomos T (Fig. 3). De esta forma, en las zeolitas que sólo se diferencian en el contenido de Al, los valores de los ángulos TOT variarán según la relación silicio/aluminio, ya que el enlace Al-O (0,174 nm) es más largo que el enlace Si-O (0,160 nm).

Del mismo modo la sustitución de Si y/o Al por otros átomos (Ga y/o Ge, P,...) con distintos tamaños pueden modificar la basicidad de las estructuras, de modo que afectan al ángulo TOT y la distancia T-O.^{6,7} En general, se cree que disminuyendo el ángulo TOT y aumentando la longitud del enlace T-O se consigue aumentar la basicidad de la zeolita.⁸

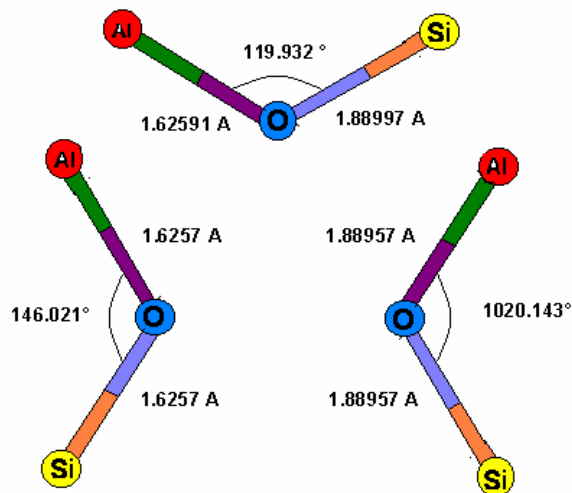


Fig. 3 Distribución de ángulos y longitudes de enlace para los enlaces TOT en las zeolitas⁹

La localización de los cationes que compensan las cargas negativas de la red también puede afectar la basicidad de la zeolita. Estos cationes ocupan unas posiciones determinadas para cada estructura, pero bajo ciertas condiciones (tratamientos térmicos, adsorción de moléculas,

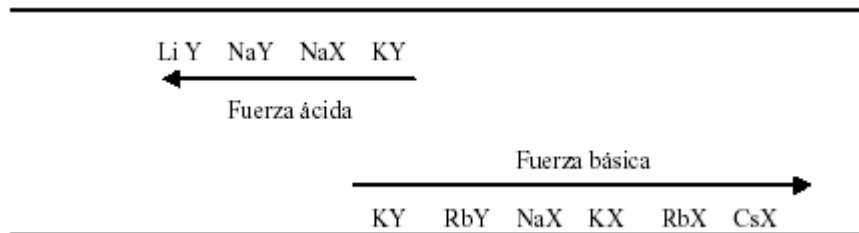
etc.) pueden moverse de un centro a otro variando la distribución de las cargas en la red y por lo tanto la basicidad.¹⁰

1.1.2 Composición química:

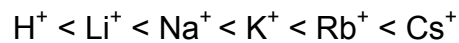
Variando el contenido en aluminio o la naturaleza del catión que compensa la carga negativa que estos átomos de aluminio generan, puede modificarse la basicidad de una zeolita. Así, para un catión determinado, la carga en el oxígeno incrementa al aumentar el contenido en Al, debido a la menor electronegatividad del aluminio comparada con la del silicio. Esta menor electronegatividad hace que los electrones del oxígeno más cercanos a la estructura sean menos atraídos por el aluminio, es decir, los átomos de oxígeno del tetraedro AlO_4 presentan una mayor densidad de carga negativa.¹¹

En las formas catiónicas de las zeolitas existen pares ácido-base conjugado, permitiendo prevalecer el carácter ácido o el básico de la zeolita que depende de la electronegatividad y movilidad de los cationes compensando las cargas negativas de la estructura. Resultando que algunas zeolitas como KY y NaX muestran carácter anfótero, se comportan como ácidos o bases dependiendo de las propiedades de las moléculas adsorbidas en sus cavidades¹² (Tabla 1).

Tabla 1. Escala de acido-basicidad de zeolitas X y Y intercambiadas con cationes alcalinos¹³



Se observa que la zeolita X presenta mayor basicidad que la zeolita Y, por lo tanto para un contenido en Al determinado la basicidad en las zeolitas intercambiadas con metales alcalinos es:



Esto aumenta con la presencia de cationes débilmente electronegativos.¹³

Otra de las características de las zeolitas es la existencia en las cajas y canales de campos electroestáticos, creados por la distribución de estas cargas sobre las paredes de las cavidades.¹⁴ Al modificar la distribución de estas cargas se alteran las propiedades ácido – Base; Por ejemplo, al variar el contenido de Al, el tipo de catión o métodos de

activación se modifican estos campos, los cuales afectan la reactividad de los sitios de intercambio hallados sobre estos.⁹

La estructura de oxígeno está relacionada con la carga negativa de la red y con los sitios básicos estructurales. En muchas estructuras los átomos de oxígeno son accesibles para los adsorbatos, y en algunas estructuras menos abiertas algunos de sus oxígenos hacen parte de las celdas, y se deduce que no son accesibles, como es el caso en las estructuras de las zeolitas tipo faujasita (X; Y) donde solo una parte de los oxígenos básicos pueden interactuar.³

1.1.3 Propiedades básicas de las zeolitas

1.1.3.1 Basicidad intrínseca

La sustitución en la estructura cristalina de una zeolita de un átomo por otro de menor valencia (Si^{4+} por Al^{3+} , P^{5+} por Si^{4+}), da lugar a la aparición de una carga negativa en la estructura que debe ser neutralizada por un protón o un catión metálico¹⁵. Las cargas positiva y negativa generan el carácter ácido-base de las zeolitas, siendo los átomos de oxígeno cargados negativamente los centros básicos, mientras que el catión que compensa esta carga negativa de la estructura actúa como un ácido de Lewis. En las zeolitas básicas no

protónicas, por definición, las cargas negativas de la red están compensadas por cationes metálicos, generalmente monovalentes.³

(fig. 4)

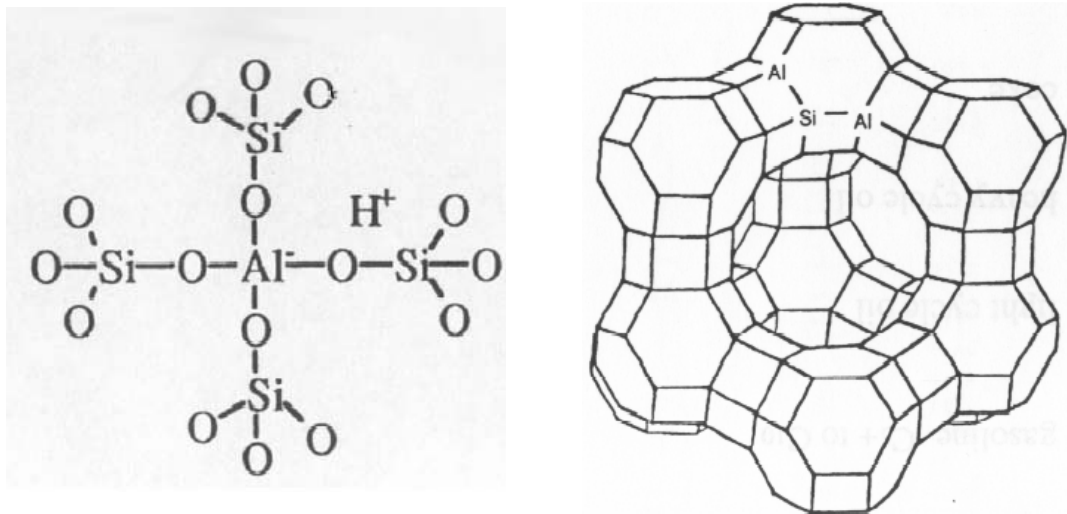


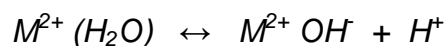
Fig. 4 Sitio activo de la zeolita faujasita⁹

1.1.3.2 Otros centros básicos en las zeolitas

El problema del uso de zeolitas en catálisis básica es que los centros activos, generados por disminución de la relación silicio/aluminio o por el intercambio con cationes alcalinos, son relativamente débiles. Para aumentar la fuerza básica de estos catalizadores se encapsulan en su estructura porosa compuestos metálicos o iónicos (óxidos, sales, etc.) de metales alcalinos como sodio y potasio principalmente. Estos compuestos encapsulados, a los que se denomina “*clusters*” actúan como catalizadores aumentando la actividad total de los materiales zeolíticos.^{16,17,18,19}

Centros Brønsted

La red de las zeolitas cargada negativamente no permite la existencia de grupos OH⁻. Los grupos OH⁻ que pueden existir están asociados a especies extra red, principalmente partículas de óxidos (MgO o CaO), originados en la reacción³:



Agregados de óxidos o hidróxidos

Algunos de los óxidos que se conocen como catalizadores básicos (MgO, CaO, ZnO) pueden dispersarse en las cavidades de las zeolitas y actuar como centros básicos. Se han descrito diferentes formas de preparación de estos agregados, denominados “*clusters*”. Se pueden formar por deshidroxilación mediante tratamiento térmico de óxidos de magnesio (MgO) y de calcio (CaO) en MgY o CaY, mostrándose que los iones pueden abandonar sus centros de intercambio para formar agregados de óxidos básicos²⁰. Otra forma, es someter a la zeolita a etapas de impregnación con disoluciones de sales o hidróxidos. Con estos materiales se consiguen centros básicos más fuertes que los propios de la zeolita pero tienen el inconveniente de que se pueden carbonatar fácilmente con el dióxido de carbono (CO₂) atmosférico.³

Agregados iónicos y/o neutros de metales alcalinos.

La exposición de la zeolita a vapores de metales alcalinos o por la descomposición del nitrato correspondiente da lugar a la formación de agregados metálicos en el interior de las cavidades. Se conoce la formación de agregados iónicos de metales alcalinos Na_6^{5+} , Na_5^{4+} , Na_4^{3+} , K_3^{2+} y de agregados neutros de Na, K, Rb y Cs en zeolitas A, X e γ .^{21,22,23}

En estos materiales los centros activos en catálisis básica son los oxígenos de la red próximos a los agregados neutros atrapados en las cavidades, mientras que los agregados iónicos no tienen actividad en catálisis básica. Para aumentar la basicidad se debe evitar la formación de estos agregados iónicos y favorecerse la formación de partículas neutras de metales alcalinos.¹³

1.1.4 Aplicaciones de las zeolitas

Las aplicaciones industriales de las zeolitas son consecuencia de sus propiedades físico-químicas. Muchas de estas propiedades resultan tan ventajosas que han motivado la sustitución de otros productos convencionales por zeolitas en numerosos procesos industriales.

De estas propiedades, podemos distinguir como más importantes la actividad catalítica, absorción y el intercambio iónico.

- **Catálisis:** Zeolitas son extremadamente útiles como catalizadores para muchas reacciones importantes con moléculas orgánicas. Las más importantes son craqueo, isomerización y síntesis de hidrocarburos. Las zeolitas pueden promover una serie de reacciones catalíticas incluyendo ácido-base y reacciones de metal inducido. Las zeolitas también pueden ser catalizadores de ácidos y/o básicos, y pueden usarse como soporte para metales activos o reactivos.

Las zeolitas pueden ser catalizadores selectivos en cuanto a la forma, tanto por la selectividad del estado de transición o por exclusión de reactivos competidores en base al diámetro de la molécula. También se han utilizado como catalizadores de oxidación. Las reacciones tienen lugar dentro de los poros de la zeolita, que permite un mayor grado de control del producto.

Las principales aplicaciones industriales son: refinamiento del petróleo, producción de combustible e industria petroquímica. Las zeolitas sintéticas son los catalizadores más importantes en las refinerías petroquímicas.^{24,25}

- **Absorción:** Las zeolitas se usan para la absorción de una gran variedad de materiales. Esto incluye aplicaciones en secado,^{26,27} purificación y separación.²⁸ Pueden remover agua a presiones parciales muy bajas y son unos desinfectantes muy efectivos, con capacidad de más de un 25% en peso con agua. Pueden extraer químicos orgánicos volátiles de las corrientes de aire, separar isómeros y mezclar gases.

Una propiedad de las zeolitas es su capacidad para la separación de gases. La estructura porosa de las zeolitas puede utilizarse como "tamiz" para moléculas con un cierto tamaño permitiendo su entrada en los poros. Esta propiedad puede cambiarse variando la estructura y así cambiando el tamaño y el número de cationes alrededor de los poros.²⁶

Otras aplicaciones que pueden tener lugar dentro del poro incluyen la polimerización de materiales semi conductores y polímeros conductores para producir materiales con propiedades físicas y eléctricas.

- **Intercambio de iones:** Los cationes hidratados dentro de los poros de la zeolita están unidos débilmente y preparados para

intercambiarse con otros cationes cuando se encuentran en un medio acuoso. Esta propiedad permiten su aplicación como ablandadores de agua, y el uso de zeolitas en detergentes y jabones. Los mayores volúmenes de uso de zeolitas es en la formulación de detergentes donde se reemplazan fosfatos como agentes ablandadores del agua. Esto se realiza mediante el intercambio de Na en la zeolita por Ca y Mg presente en el agua. Es incluso posible remover iones reactivos del agua contaminada.³

1.1.5 Estudio de la basicidad de las zeolitas

Como se mencionó anteriormente, las zeolitas pueden ser utilizadas como catalizadores en diversas reacciones tales como: deshidrogenación de alcoholes, condensación entre grupos carbonilo y compuestos con hidrógeno activo, isomerización del doble enlace de alquenos, alquilación de compuestos aromáticos, entre otras,^{29,30,31} por ende, se ha incrementado el interés por estudiar como modificar la basicidad de las zeolitas, en este campo, Hernández analizó el efecto que tiene sobre esta propiedad el intercambio con cationes de baja electronegatividad en la zeolita X, aparte que sintetizó ftalocianina de cobalto sobre zeolitas X intercambiadas con diferentes metales; utilizando la técnica de medición de yodo adsorbido en sólidos básicos por reflectancia difusa por espectroscopia de UV-VIS para las

mediciones de la basicidad, y observó que al realizar el intercambio, se obtiene un mayor número de átomos intercambiados en la zeolita a medida que se incrementa la temperatura y el tiempo de retención, y este hecho genera un aumento en la basicidad del sólido; con respecto a la ftalocianina de cobalto (PcCo), obtuvo un mayor intercambio de cobalto para la zeolita X con respecto a la zeolita Y, y por tanto, un mayor porcentaje de PcCo formada en la zeolita X (PcCoX), presentando mayor basicidad que la ftalocianina de cobalto sintetizada en zeolita Y (PcCoY); por último, observó un incremento de la basicidad al formar la ftalocianina de cobalto en zeolita X intercambiada con diferentes metales, obteniendo un orden de basicidad como se indica: $Cs > K > Mg > Na$.⁹

1.2 INDICADORES ÁCIDO-BASE SINTÉTICOS.

Los indicadores por lo general se suelen emplear en forma de sales sódicas por ser solubles en agua, en caso contrario, se disolverían en etanol.

Dado que se conocen los distintos pK, en los equilibrios tautoméricos entre las formas con distinto color el viraje se produce aproximadamente entre una unidad menos y otra más del pK, y se pueden comprobar los distintos cambios de color. Muchas veces el

color esperado no es el que aparece, pues se trata de formas en equilibrio; la combinación de colores produce el que se aprecia.³²

La tabla 2 muestra los indicadores sintéticos y sus cambios de color en función del pH, señalándose las regiones del viraje.

Tabla 2. Indicadores sintéticos y sus correspondientes cambios de color.

	pH																
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	pK	
VIOLETA DE METILO	← amar azul		violeta				→										1,7
ROJO DE METILO	←				rojo		amarillo				→						5,4
ANARANJADO DE METILO	← rosa		anaranj		amarillo				→						3,8		
ROJO CONGO	← violeta		marrón		anaranj				→								
FENOLFTALEÍNA	←						incoloro		rojo		→						9,2
VERDE DE METILO	← verde azul		malva										→				
AZUL DE BROMOTIMOL	←		amarillo		verde		azul		→						6,8		
ROJO NEUTRO	←				rojo				amarillo		→				6,4		
VERDE BRILLANTE	← amar. verde		→														
FUCSINA	← púrpura		rojo				amarillo				→						

1.3 MÉTODO DE LOS INDICADORES COLOREADOS.

Uno de los métodos para caracterizar la basicidad de los sólidos es la valoración de la superficie con ácido benzoico en presencia de un indicador coloreado.^{33,34}

Cuando un indicador se adsorbe sobre un sólido básico a partir de una solución apolar, el color del indicador cambia hacia el color de su base conjugada, debido a que el sólido tiene la suficiente fuerza básica para proporcionar electrones al ácido. Por tanto, observando los cambios de colores de los indicadores, es posible determinar la fuerza básica de un sólido.³⁵

En la tabla 3 se muestran algunos de los indicadores que suelen emplearse para cuantificar el número de centros básicos.

Tabla 3. Indicadores utilizados en la medición de la fuerza básica³⁴

Indicador	Color		Función Hammett (H_0)/pK _a
	Ácido	Básico	
Azul de bromotímol	Amarillo	Azul	7.2
Fenolftaleína	Incoloro	Rojo	9.3
2,4,6-Trinitroanilina	Amarillo	Naranja	12.2
2,4-dinitroanilina	Amarillo	Violeta	15
4-cloro-2-nitroanilina	Amarillo	Naranja	17.2
4-nitroanilina	Amarillo	Naranja	18.4
4-cloroanilina	Incoloro	Rosa	26.5

La cantidad de centros básicos se mide valorando una suspensión del sólido en un solvente apolar (benceno, tolueno, etc.), en el que se ha adsorbido el indicador en su base conjugada, con ácido benzoico disuelto en el mismo solvente apolar. La cantidad de ácido valorante es una medida de la cantidad de centros básicos del sólido, con una fuerza básica equivalente al valor de pKa del indicador usado.³⁵

1.4 FUNCIÓN DE HAMMETT

El Profesor L.P. Hammett y colaboradores desarrollaron una serie de 17 indicadores básicos simples por medio de los cuales se determina la acidez en cualquier solvente (Tabla 4), así como el grado de acidez en la gama de soluciones acuosas diluidas en ácido sulfúrico puro, puede ser determinada.

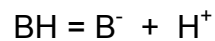
La fuerza básica de un sólido, esta definida como la habilidad de la superficie, de convertir un ácido neutro adsorbido dentro de una base conjugada. La reacción procede en un medio de transferencia de protones, desde la superficie del adsorbato.³⁴

La fuerza ácida esta expresada por la función básica de Hammett Ho

$$H_o = Pk_{BH} - \text{Log} [B] / [BH^+]$$

Donde [B] y [BH⁺] son respectivamente las concentraciones de la base neutra (indicador básico) y el ácido conjugado.^{33,36}

Recordando el concepto de Brønsted, que la fuerza básica de una superficie sólida esta definida como la habilidad de aceptar un protón y es cuantitativamente expresada por la función de Hammett y Deyrup. De manera análoga se puede utilizar la ecuación de Hammett para determinar la fuerza básica de un sólido de la siguiente forma:



$$H_- = -\log a_H \cdot f_{B^-} / f_{BH}$$

$$H_- = Pk_{BH} - \log C_{BH} / C_{B^-}$$

$$H_o = Pk_{BH} - \text{Log} [BH] / [B^-]$$

Donde [BH] y [B⁻] son, respectivamente las concentraciones del ácido neutro y de la base conjugada (indicador básico).³⁴

El valor aproximado de la fuerza básica sobre la superficie del sólido esta dado por el valor del Pk_{BH} del indicador usado, es decir, el adsorbido por el oxido durante el proceso de titulación, que nos permite

observar el equilibrio tautomerico o conocer el punto de equilibrio en el que se lleva a cabo cambio del estado básico a el estado ácido.³⁵

Tabla 4. Indicadores de Hammett

No.	Indicator	Strength Basic
1	4-Phenylazoaniline	+2.8
2	4-(Phenylazo)diphenylamine	+1.5
3	4-Nitroaniline	+1.1
4	2-Nitroaniline	-0.2
5	4-Chloro-2-nitroaniline	-0.9
6	4-Nitrodiphenylamine	-2.4
7	2,4-Dichloro-6-nitroaniline	-3.2
8	4-Nitroazobenzene	-3.3
9	2,6-Dinitro-4-methylaniline	-4.3
10	2,4-Dinitroaniline	-4.4
11	<i>N,N</i> -Dimethyl-2,4,6-trinitroaniline solution in conc. H ₂ SO ₄	-4.7
12	Chalcone	-5.6
13	2-Benzoylnaphthalene	-5.9
14	4-Benzoylbiphenyl	-6.2
15	2-Bromo-4,6-dinitroaniline	-6.6
16	Anthraquinone	-8.1
17	2,4,6-Trinitroaniline, solution in conc. H ₂ SO ₄	-9.3

En principio, la fuerza básica de una zeolita puede ser determinada por la reacción con esta serie de anilinas básicas, por que ocurre un cambio de color en el proceso durante la interacción con un ácido de cierta fuerza.

La aplicabilidad de este método puede ser fuertemente limitada por las moléculas del indicador. El indicador supera en tamaño al poro de la zeolita, y estas moléculas no pueden entrar, reaccionando solamente con los sitios de la superficie externa y la región de la entrada de la cavidad.

1.4.1 Problemas en el uso de los indicadores tipo Hammett

Aunque el método de titulación ácido – base sobre sólido es una técnica que nos permite obtener un valor aproximado de la fuerza básica y su distribución, esta presenta algunas dificultades en su implementación:

1. Al realizar la titulación ácido – base, raras veces no se consigue obtener el punto de equilibrio del ácido o la base analizada.
2. Debido a que la prueba es muy subjetiva, se puede llegar a tener errores en la determinación del punto de equilibrio.
3. El método permite determinar los sitios básicos o ácidos de un óxido, pero no permite diferenciar los sitios de Lewis de los sitios Brønsted.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 REACTIVOS

Todos los reactivos utilizados fueron grado analítico, los cuales son mostrados en la Tabla 5.

Tabla 5. Reactivos utilizados en este trabajo.

Reactivos	Fórmula
Benceno	C₆H₆
Acido benzoico	C₆H₅COOH
Ciclohexano	C₆H₁₂
p-nitroanilina	C₆H₆N₂O₂
p-cloroanilina	C₆H₆ClN
Oxido de calcio	CaO
Oxido de magnesio	MgO
Zeolita X	Na₈₆[(AlO₂)₈₆(SiO₂)₁₀₆].264H₂O
Zeolita Y	Na₅₆[(AlO₂)₅₆(SiO₂)₁₃₆].264H₂O

2.2 MEDICIÓN DE LA FUERZA Y DISTRIBUCIÓN BÁSICA

El presente estudio se dividió en dos secciones: los ensayos preliminares, en los que se trabajaron los óxidos de calcio y magnesio; y las pruebas finales con las zeolitas de interés. En las dos secciones se siguió el mismo procedimiento, a causa de la cantidad disponible de las zeolitas, la concentración de la solución dispersante utilizada fue reducida a un 10%. Todas las pruebas se realizaron por triplicado.

2.2.1 Tratamiento de los sólidos

Para los ensayos preliminares se pesaron 0.10 g de los óxidos a trabajar (CaO y MgO) y se calcinaron a una temperatura de 450°C durante dos y tres horas, puesto que se deseaba observar si el tiempo de calcinación tiene algún efecto sobre la fuerza básica.

Para las pruebas finales se tomaron 0.005 g de las zeolitas y se calcinaron a 450°C durante dos horas.

2.2.2 Fuerza básica

A los sólidos tratados anteriormente, se le adicionaron 10 mL de ciclohexano puro y unas gotas del indicador y se titularon con ácido benzoico, bajo una atmósfera controlada de nitrógeno, el cambio de color es observado a simple vista (Fig. 5).^{33,34}

2.2.3 Distribución de la fuerza básica

Una solución dispersante 0.1 M (benceno + indicador) es adicionada al sólido previamente calcinado y puesto en agitación constante a 800 rpm durante 3 horas, posteriormente, con una agitación más suave se lleva a cabo la titulación con una solución de ácido benzoico y ciclohexano, bajo una atmósfera controlada de nitrógeno (Fig. 5).



Fig. 5 Montaje empleado en las mediciones

3. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN

3.1 ENSAYOS PRELIMINARES

El propósito de los ensayos realizados en esta sección con el óxido de calcio y de magnesio, fue estudiar la relación entre la concentración del ácido benzoico utilizado y los valores de Hammett y observar si el tiempo de calcinación presentaba algún efecto sobre éstos valores.

Los resultados obtenidos para el CaO y el MgO con un tiempo de calcinación de 2 horas, utilizando como indicadores la p-nitroanilina y p-cloroanilina, se presentan en las figuras 6 y 7 respectivamente.

Figura 6. Valores de Hammett obtenidos para el CaO y el MgO con un tiempo de calcinación de 2 horas, empleando como indicador la p-nitroanilina.

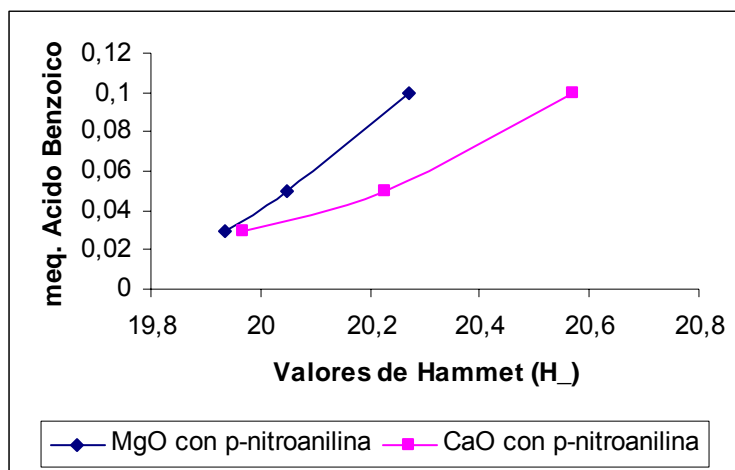
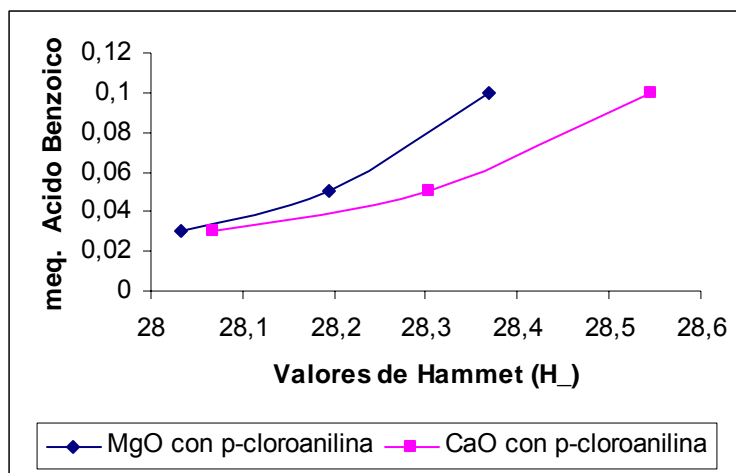


Figura 7. Valores de Hammett obtenidos para el CaO y el MgO con un tiempo de calcinación de 2 horas, empleando como indicador la p-cloroanilina.



Como se observa en la figura 6 y 7, la relación que existe entre los meq del ácido benzoico y el valor de Hammett es proporcional, es decir, a medida que aumentan los meq de ácido benzoico, el valor de Hammett aumenta también.³⁴ Se observa que la distribución para el CaO es mayor que la obtenida para el MgO, puesto que entre estos dos metales existe una diferencia de electronegatividad (Mg = 1.2, Ca = 1.0) así, en el óxido de calcio se presenta una mayor densidad de carga negativa, por tanto, una mayor fuerza básica.^{3,13,34}

Los resultados obtenidos para el CaO y el MgO con un tiempo de calcinación de 3 horas, utilizando como indicadores la p-nitroanilina y p-cloroanilina, se presentan en las figuras 8 y 9 respectivamente.

Figura 8. Valores de Hammett obtenidos para el CaO y el MgO con un tiempo de calcinación de 3 horas, empleando como indicador la p-nitroanilina.

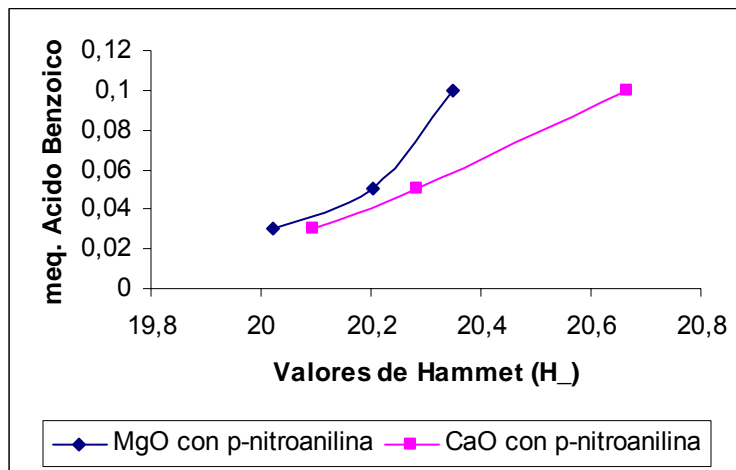
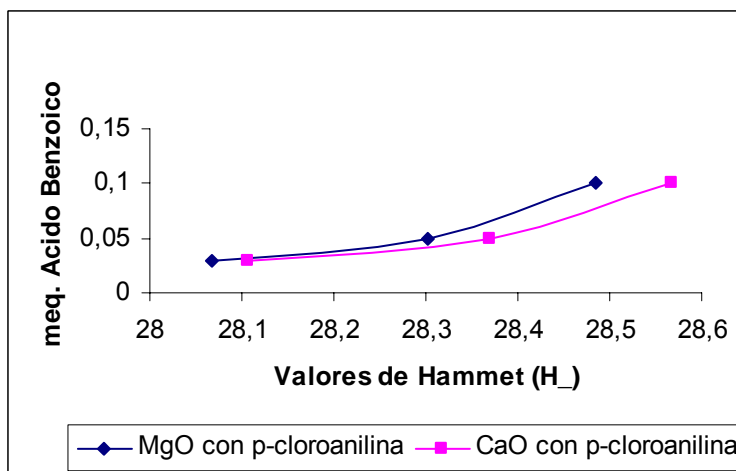


Figura 9. Valores de Hammett obtenidos para el CaO y el MgO con un tiempo de calcinación de 3 horas, empleando como indicador la p-cloroanilina.



En las figuras 8 y 9 se observa un comportamiento similar al presentado con los óxidos a un tiempo de calcinación de 2 horas, mostrando también una relación proporcional entre los meq de ácido benzoico y los valores de Hammett; como se había observado anteriormente, los valores para el CaO son mayores con respecto a los del MgO, debido a la menor electronegatividad del calcio, lo que genera que el oxígeno presente una mayor capacidad donadora de electrones.³⁴

En las figuras 10 y 11 se muestra la comparación de los valores de Hammett obtenidos con los dos indicadores para el MgO y el CaO respectivamente

Figura 10. Valores de Hammett obtenidos para el MgO con un tiempo de calcinación de 2 y 3 horas, empleando como indicadores la p-nitroanilina y p-cloroanilina.

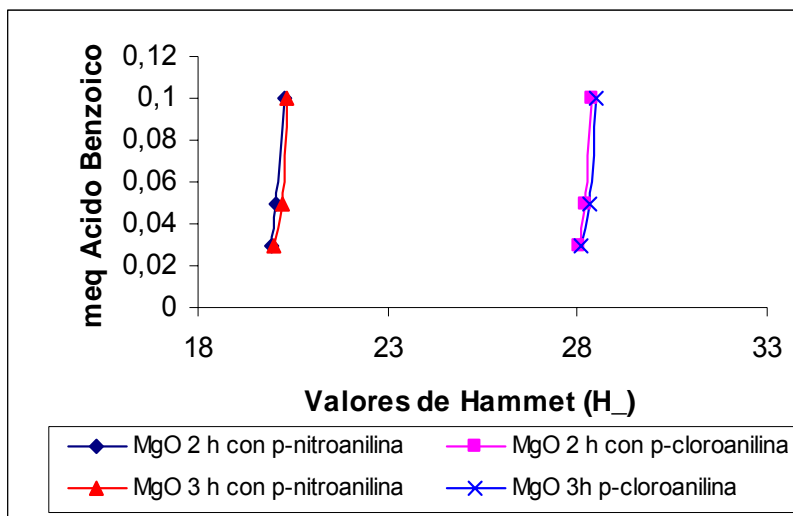
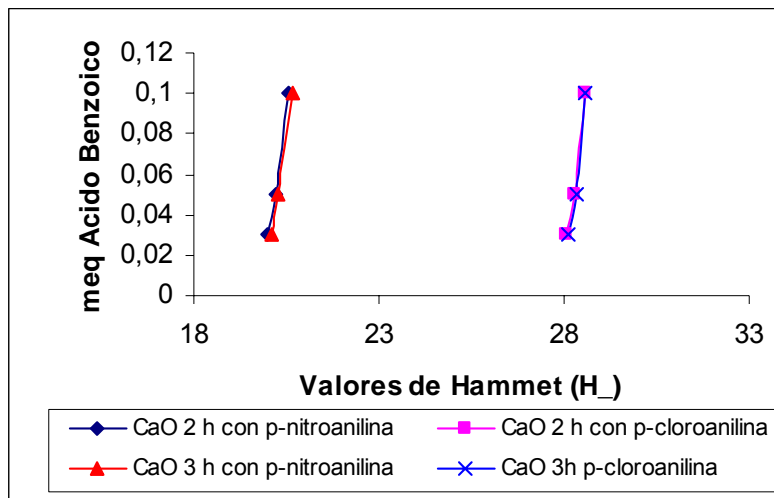


Figura 11. Valores de Hammett obtenidos para el CaO con un tiempo de calcinación de 2 y 3 horas, empleando como indicadores la p-nitroanilina y p-cloroanilina.



Como se observa en las figuras 10 y 11 se presenta un ligero aumento en los valores de Hammett cuando los óxidos han sido sometidos a un tiempo de calcinación de 3 horas, pero este incremento no es significativo, por lo cual, para los ensayos finales con las zeolitas se trabajo un tiempo de calcinación de 2 horas.

3.2 ENSAYOS FINALES

Una vez comprobado que en las condiciones de trabajo, el método de los indicadores de Hammett presenta valores concordantes con los

encontrados en la literatura,³⁴ se procedió a utilizar este método con las zeolitas de interés*, con el fin de observar como los parámetros del intercambio iónico como temperatura y tiempo de exposición afectan la basicidad del sólido; además, de la naturaleza del ión intercambiado.

Para analizar los diferentes efectos sobre la basicidad, se trabajó con zeolita X intercambiada con metales como cesio y potasio, con ftalocianina de cobalto anclada en zeolita X (PcCoX) y Y (PcCoY) y finalmente, con ftalocianina de cobalto formada en zeolita X intercambiada con diferentes metales.

Los valores de Hammett obtenidos para la zeolita X intercambiada con cesio se muestran en las figuras 12 y 13 empleando como indicador la p-nitroanilina y p-cloroanilina respectivamente.

* Las zeolitas trabajadas, fueron las empleadas por Hernández en su estudio.

Figura 12. Valores de Hammett obtenidos para la zeolita X intercambiada con cesio a diferentes temperaturas y tiempo de exposición del intercambio, empleando como indicador la p-nitroanilina.

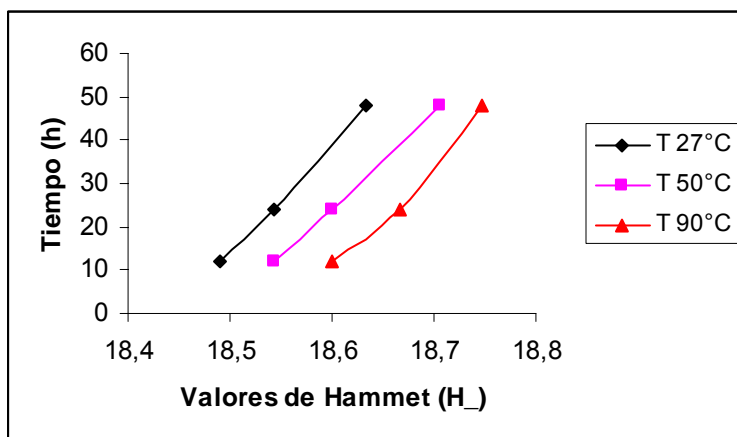
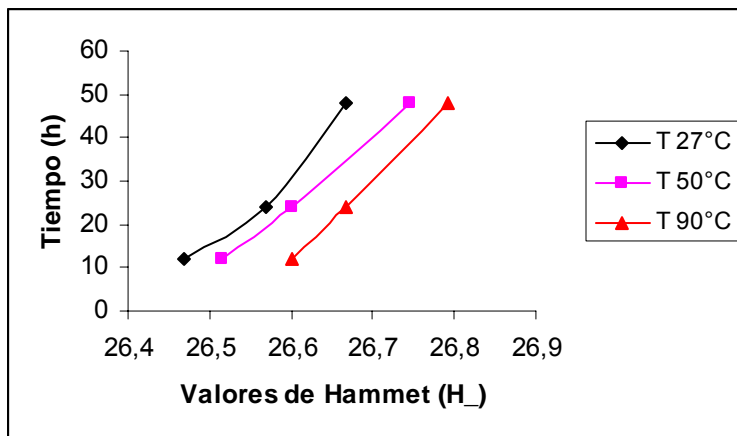


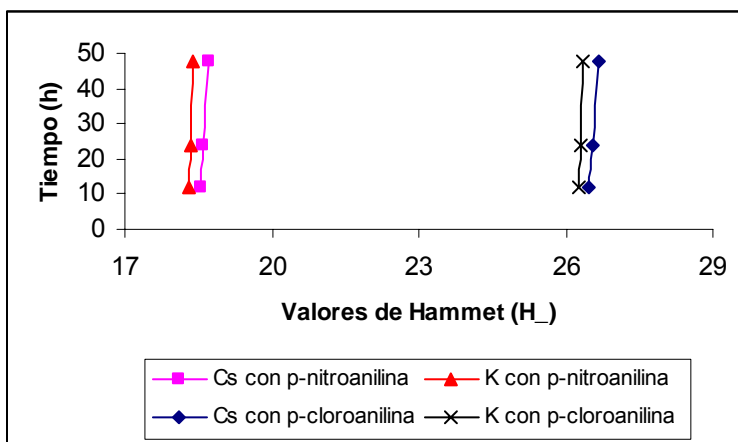
Figura 13. Valores de Hammett obtenidos para la zeolita X intercambiada con cesio a diferentes temperaturas y tiempo de exposición del intercambio, empleando como indicador la p-cloroanilina.



Las zeolitas X intercambiadas con cesio empleadas, fueron preparadas utilizando temperaturas de intercambio de 27, 50 y 90°C, y tiempos de exposición de 12, 24 y 48 horas como se muestra en las figuras 12 y 13, se observa en éstas que a una temperatura determinada, a medida que se incrementa el tiempo de exposición, los valores de Hammett (H_{-}) son mayores, teniendo en cuenta, que a mayores tiempos, el intercambio iónico aumenta (ver anexo A),^{9,37,38} y con este la basicidad, pues se introducen en la estructura de la zeolita metales de menor electronegatividad que el sodio (elemento que se esta intercambiando), de esta manera, se incrementa la densidad de carga negativa sobre los oxígenos de la zeolita, los cuales determinan la basicidad del sólido. Para la zeolita X sin modificar se tiene un valor de Hammett de 18.09 empleando la p-nitroanilina y de 26.08 con p-cloroanilina, y para las zeolitas intercambiadas con cesio se tienen valores que inician en 18.49 y 26.47 respectivamente, mostrando como el intercambio iónico incrementa la basicidad de la zeolita; se observa también que a mayores temperaturas de intercambio, los valores de Hammett son mayores, se tiene entonces que a temperaturas más altas, el intercambio es más efectivo (ver anexo A),^{9,37,38} incrementando la basicidad del sólido, concordando con lo reportado por Hernández.⁹

En la figura 14 se muestra una comparación de los valores de Hammett para la zeolita X intercambiada con cesio y con potasio a una temperatura de intercambio de 50°C.

Figura 14. Valores de Hammett para la zeolita X intercambiada con cesio y potasio a una temperatura de intercambio de 50°C.



En la figura 14 se observa que para los dos indicadores trabajados, se obtienen valores de Hammett mayores para la zeolita X intercambiada con cesio con respecto a los que presenta cuando es intercambiada con potasio, porque este tiene una electronegatividad de 0.8, mayor que la del cesio que es 0.7; la basicidad es mayor a medida que se intercambian los átomos de sodio por cationes de compensación menos electronegativos, ya que así, los oxígenos de la estructura zeolítica presentan una mayor densidad de carga negativa.^{3,9,10,13,34}

En este estudio se trabajó con ftalocianina de cobalto intercalada en zeolita X y Y, con esto se buscaba determinar el efecto que tenía el complejo ftalocianínico sobre la basicidad del sólido. En las figuras 15 y 16 se muestran los valores de Hammett obtenidos para la PcCoX y la PcCoY utilizando como indicador la p-nitroanilina y p-cloroanilina respectivamente.

Figura 15. Valores de Hammett para la PcCoX y la PcCoY, a una temperatura de intercambio de 50°C, utilizando como indicador la p-nitroanilina.

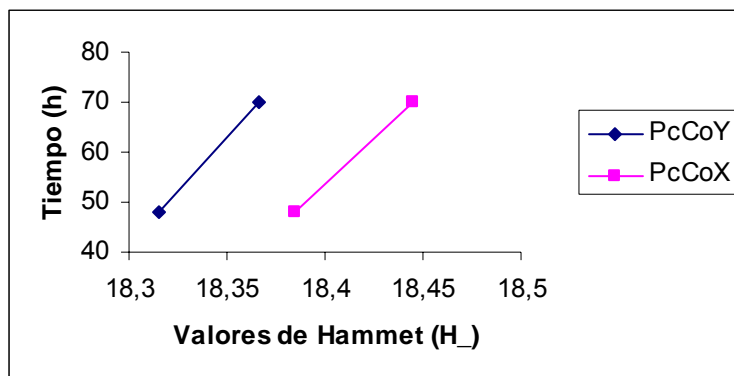
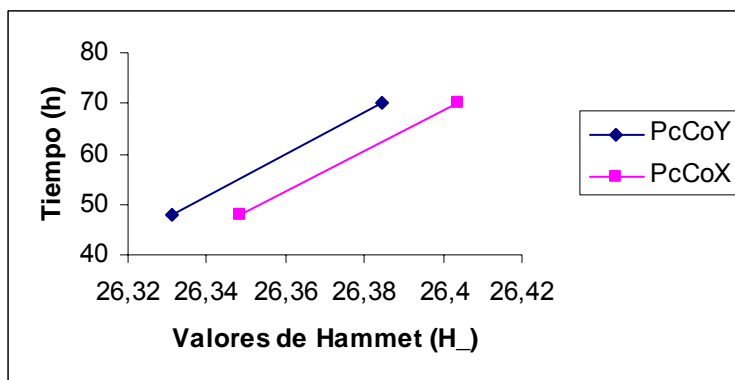


Figura 16. Valores de Hammett para la PcCoX y la PcCoY, a una temperatura de intercambio de 50°C, utilizando como indicador la p-cloroanilina.



Se observa que al intercalar el complejo ftalocianínico se obtienen valores de Hammett mayores que para las zeolitas sin modificar ($H_{\text{zeolita X}} = 18.09$ y 26.08 ; $H_{\text{zeolita Y}} = 18.07$ y 26.06 con p-nitroanilina y p-cloroanilina respectivamente), puesto que en el complejo ftalocianínico se tiene un sistema π conjugado que incrementa la basicidad de la zeolita. Las figuras 15 y 16 muestran valores de Hammett mayores para la PcCoX con respecto a la PcCoY para los dos indicadores trabajados, debido a que en la zeolita X se presentó un mayor intercambio de cobalto (ver anexo B),⁹ por consiguiente, un mayor porcentaje de ftalocianina formada y una mayor basicidad.

Con el fin de observar en conjunto el efecto que tiene el intercambio catiónico y la formación de la ftalocianina sobre la zeolita intercambiada, se muestran en las figuras 17 y 18 una comparación de los valores de Hammett obtenidos para la zeolita X y la PcCoX intercambiada con cesio a una temperatura de intercambio de 50°C, con p-nitroanilina y p-cloroanilina como indicadores respectivamente.

Figura 17. Valores de Hammett para la zeolita X y la PcCoX intercambiada con cesio a una temperatura de intercambio de 50°C, utilizando como indicador la p-nitroanilina.

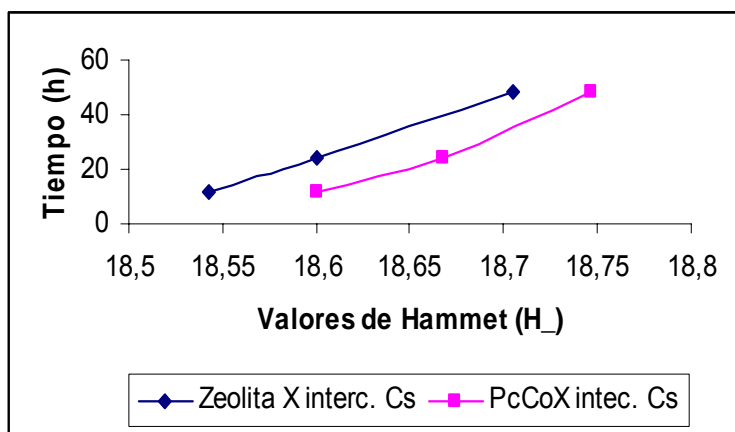
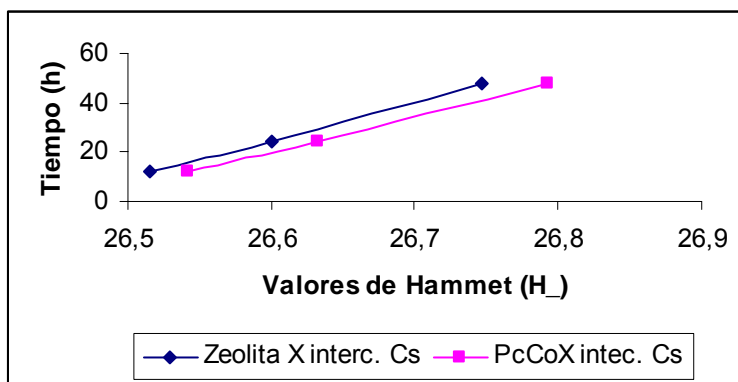


Figura 18. Valores de Hammett para la zeolita X y la PcCoX intercambiada con cesio a una temperatura de intercambio de 50°C, utilizando como indicador la p-cloroanilina.



Se observa en las figuras 17 y 18 que se presenta un incremento de la basicidad del sólido al formar la ftalocianina de cobalto en la zeolita X intercambiada con cesio, se tiene entonces que al realizar el intercambio con cesio en la zeolita X se incrementa la basicidad, debido a que se introducen cationes de compensación menos electronegativos, con lo cual se genera una mayor densidad de carga negativa en los átomos de oxígeno;^{3,10,34} y al sintetizar sobre este sólido la ftalocianina de cobalto se obtienen valores de Hammett mayores debido al sistema π conjugado presente en el macrociclo, estos resultados de basicidad presentan similitud con lo reportado por Hernández.⁹

Finalmente, se estudio como las propiedades del catión de compensación afectan la basicidad del sólido, al sintetizar la ftalocianina de cobalto en zeolita X intercambiada con magnesio, potasio y cesio, en las figuras 19 y 20 se muestran los valores de Hammett obtenidos empleando p-nitroanilina y p-cloroanilina respectivamente.

Figura 19. Valores de Hammett para la PcCoNaX y la PcCo sintetizada en zeolita X intercambiada con magnesio, potasio y cesio a una temperatura de intercambio de 50°C y un tiempo de exposición de 48 horas, utilizando como indicador la p-nitroanilina.

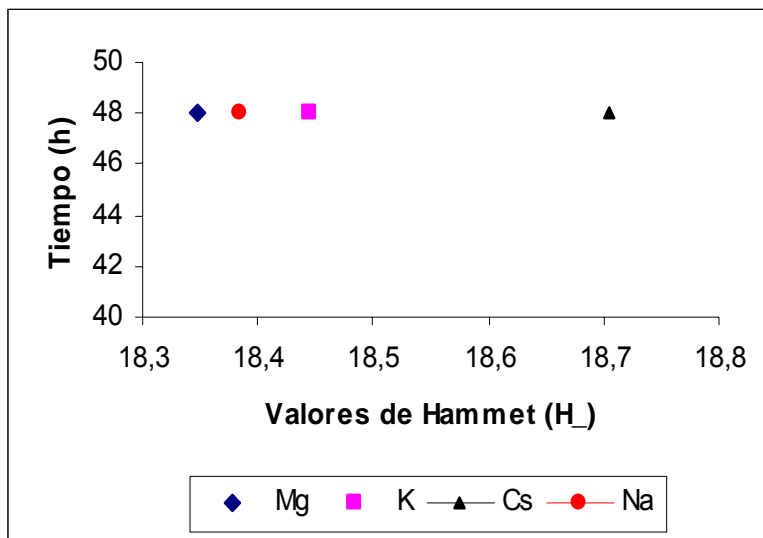
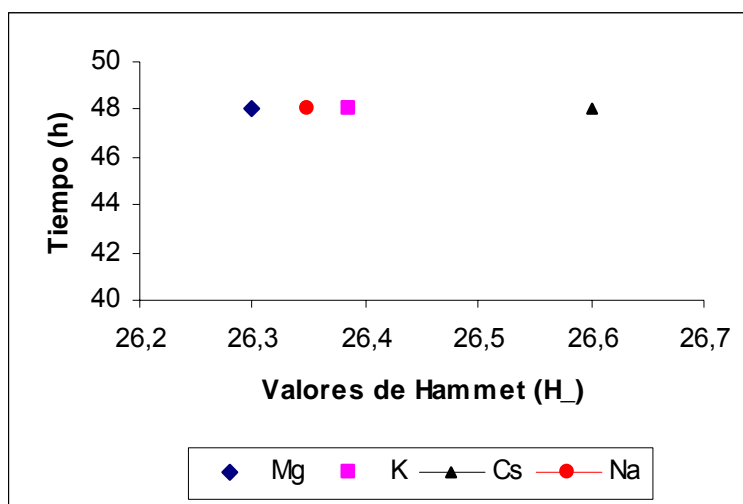
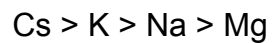


Figura 20. Valores de Hammett para la PcCoNaX y la PcCo sintetizada en zeolita X intercambiada con magnesio, potasio y cesio a una temperatura de intercambio de 50°C y un tiempo de exposición de 48 horas, utilizando como indicador la p-nitroanilina.



Teniendo en cuenta que la cantidad de ftalocianina de cobalto sintetizada en la zeolita intercambiada con K, Cs y Mg es semejante a la de Na,⁹ el comportamiento observado en las figuras 19 y 20 se atribuye a la naturaleza del catión intercambiado, entre éstos se observa una diferencia de electronegatividad como se indica a continuación: $Mg > Na > K > Cs$, de acuerdo con la literatura el intercambio catiónico con metales de baja electronegatividad favorece el incremento de la fuerza básica del sólido,^{3,10,13,34} lo cual se refleja en

los valores de Hammett obtenidos (fig. 19 y 20), acorde con lo anterior, se encuentra un orden de basicidad para los metales trabajados de:



Además, de la diferencia de electronegatividad que se presenta entre el sodio y el magnesio, se tiene que al reemplazar en la estructura de una zeolita un átomo por otro de valencia mayor (Na^+ por Mg^{2+}) se genera una carga positiva en la estructura, la cual debe ser neutralizada,¹⁵ disminuyendo de esta manera la basicidad del sólido.

4. CONCLUSIONES

El óxido de calcio presenta valores de Hammett mayores que el óxido de magnesio, por tanto, una mayor basicidad debida a la diferencia de electronegatividad entre los dos metales.

Variando los meq de ácido benzoico utilizado con los óxidos de calcio y magnesio, fue posible confirmar que existe una relación proporcional entre los meq de ácido y los valores de Hammett.

La basicidad de la zeolita X se ve favorecida al incrementar la temperatura y el tiempo de retención en el intercambio, pues se genera un incremento en el número de átomos intercambiados en la zeolita.

La zeolita X intercambiada con cesio presenta mayor basicidad que la zeolita X intercambiada con potasio.

La PcCoX presenta valores de Hammett mayores que la PcCoY, debido a que en la zeolita X el intercambio de cobalto fue mayor generando que el porcentaje de ftalocianina formada también fuese mayor.

En las ftalocianinas de cobalto ancladas en zeolitas intercambiadas con metales, se presenta un orden de basicidad de $Cs > K > Na > Mg$.

Tanto en los óxidos como en las zeolitas trabajadas, se observa un incremento en la basicidad al realizar el intercambio catiónico con metales menos electronegativos.

El método de los indicadores de Hammett puede ser utilizado para el estudio de la basicidad de zeolitas tipo faujasitas X y Y intercambiadas y sin modificar.

5. RECOMENDACIONES

El anterior trabajo permitió tener una perspectiva mas clara con respecto a la posibilidad de nuevos procedimientos para mejorar un proceso industrial ampliamente eficiente, aunque es un estudio que aún debe presentar profundización. El principal aspecto de este trabajo era poder determinar cual cation intercambiado permitiría obtener un valor de la fuerza básica mayor para así obtener una caracterización de ellos; aunque el método es aplicable presenta como inconveniente la determinación de cuantos cationes interaccionan con los sitios de Lewis y cuantos con los sitios Brønsted por lo que recomiendo el uso de una técnica espectroscópica (IR-FT) que permitiría un estudio más completo de la basicidad intrínseca de los sólidos de interés.

6. BIBLIOGRAFÍA

1. BRECK, D.; Molecular Sieves, Society of Chemical Industry, Londres 1968
2. BARRER, R.; REES, L. and SHAMSUZZOHA, J. Comparison of the ion-exchange properties of zeolite X and Y. J. Inorg. Nuclear Chem., 1969, 31, 2599
3. GOMEZ, M. Síntesis, caracterización y aplicaciones catalíticas de zeolitas básicas. Tesis doctoral. Universidad Complutense de Madrid, Madrid : España, 2001, 276p
4. BRECK, D. Zeolita molecular sieves: structure, chemistry and use, John Wiley, London, 1974
5. VAN GENECHTEN, K.A. and MORTIE, W.J. Influence of the structure type on the intrinsic framework electronegativity and the charge distribution in zeolites with SiO₂ composition. Zeolites, 1988, 8, 273

6. CORMA, A.; MARTÍN-ARANDA, R. and SÁNCHEZ, F. Zeolites as base catalysts: condensation of benzaldehyde derivatives with activated methylenic compounds on germanium-substituted faujasite. *J. Catal.*, 1990a, 126, 192-198
7. YANG, C.; HE, N. and XU, Q. Effect of trivalent elements in the framework on the basicity of zeolitas. *Stud. Surf. Sci. Cat.*, 1999, 125, 457-464
8. BARTHOMEUF, D. Zeolites as adsorbents and catalysts. The interactive system engaged molecule/zeolite framework. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 1998, 105, 1677
9. HERNANDEZ, F. Estudio de la oxidación de mercaptanos con ftalocianinas metálicas encapsuladas en zeolitas básicas. Tesis de maestría. Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga : Colombia, 2005, 128p
10. DAVIDOVA, N. and VALCHEVA-TRAYKORVA, M. Effect of the allocation of álcali cations on the basicity of zeolitas. 12th International Zeolite Conference. Materials Research Society, 1999

11. WALLAU, M. and SCHUCHARDT, U. Catalysis by Metal Containing Zeolites. I: Basic Sites. J. Braz. Hem. Soc., 1995, 6 (4), 393-403
12. BARTHOMEUF, D. Basicity in Zeolites"; Acidity and Basicity of Solids. 1994, 181-187
13. _____. Basic Zeolites: Characterization and Uses in Adsorption and Catálisis. Catal. Rev., 1996, 38 (4), 521
14. RABO J. Catal. Rev., 31, 385, 1991. En : BARTHOMEUF, D. Basic zeolitas: characterization and uses in adsorption and catálisis. Catal. Rev., 1996, 64 (9), 521-610
15. HUTSON, D. *Et all.* Silver Íon-Exchanged Zeolites Y, X, and Low-Silical X : observations of Thermally Induced Catíon/ Cluster Migration and the resulting Effects on the equilibrium Adsorption of Nitrogen. Chem. Master., 2000, 12, 3020-3031
16. MALINOWSKI, S. and SZCZEPANSKA, S. Studies on solid catalyst with a Basic character I. J. Catal., 1963, 2, 310

17. TSUJI, H.; YAGI, F. and HATTORI, H. Basic Sites on Alkali Ion-added Zeolite. *Chem. Lett.*, 1991, 1881-1884
18. YAGI, F. *Et al.* Preparation of Basic Zeolite. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 1994, 90, 349-354
19. KIM, J. *Et al.* Base catalysis by intrazeolitic cesium oxides. *Microporous Materials*, 1994, 2, 413-423
20. MIRODATOS, C.; PICHAT, P. and BARTHOMEUF, D. Generation of Catalytically Active Acidic OH Groups upon CO₂ Neutralization of Basic Sites in Mg- and Ca-Y Zeolites. *J. Phys. Chem.*, 1976, 80 (12) 1335-1342
21. MARTENS, L.; GROBET, P. and JACOBS, P. Preparation and Catalytic Properties of Ionic Sodium Clusters in Zeolites. *Nature*, 1985, 315, 568-570
22. SUN, T. *Et al.* A Cationic Cesium Continuum in Zeolite X. *Science*, 1993, 259, 495-497

23. SHIBATA, W. and SEFF, K. Structure of the linear Na_3^{2+} cluster in zeolite X. Stud. Surf. Sci. Cat., Progress in Zeolite and Microporous Materials, 1997, 105, 2251-2258
24. HÖLDERICH, W.; HESSE, M. and NÄUMANN, F. Zeolites: Catalysts of organic síntesis. Angew. Chem. Int. Ed. Encl., 1988, 27, 226
25. TANABE, K. and HÖLDERICH, W. Industrial application of solid acid-base catalysts. Applied Catalysis A: General, 1999, 181, 399-434
26. HERSHS, C. Molecular sieves (Reinhold publising Corp.), New York, 1961
27. HALES, G. Drying reactive fluids with molecular sieves. Chem. Eng. Prog., 1971, 67 (11), 49
28. METHIVIER, A. Influence of oxygenated contaminats on the separation of C8 aromatics by adsorption on faujasite zeolitas. Ind. Eng. Chem. Res., 1998, 37, 604-608

29. CHEN, N. and DEGNAN, T. Industrial catalytic applications of zeolites. Catalytic processes that use zeolites continue to grow rapidly because zeolites are more stable and gasoline-selective than silica-alumina. Chem. Eng. Prog., 1988, 32
30. WEITKAMP, J. Catalysis and Adsorption by zeolites” (g. Öhlmann et al.,Eds.), Elsevier Science Publishers, B.V. Ámsterdam, 1991
31. CASTELLANOS, E.; MELO, F. and PEREZ, J. Craqueo catalítico de fracciones desasfaltadas de petróleo. Preparación y caracterización de zeolitas como catalizadores. Ing. Quím., 1992, 107
32. TANABE, K.; MISONO, K. and HATTORI, H. New solid acid and bases their catalytic properties. 51, 2, 5-26
33. BENESI, H. Acidity of catalyst surfaces. II Amine titration using Hammett indicators. J. Phys. Chem., 1957, 61, 970
34. TAKE, J.; KIKUCHI, N. and YONEDA, Y. Base-strength distribution studies of solid-base surfaces. 1970, 164-170

35. HATTORI, H. Heterogeneous Basic Catalysis. Chem. Rev., 1995, 95, 537-558
36. BOWDEN, K. Acidity functions for strongly Basic solutions. Chem. Rev., 1966, 66 (2), 119-131
37. KADUK, J. Cristal structure of zeolita Y as a function of ion exchange. The Rigaku J., 1995, 12 (2), 14-34
38. RYEAN, M. and MICKEY, E. Na- and Cs-exchange in a dinoptilolite-rich: analisis of the outgoing cations in solution. AMER. Meral., 2001, 86, 424-430

ANEXO A

Tabla A1. Relación de intercambio catiónico en la zeolita X para los tiempos y temperaturas de intercambio empleados.⁹

T(°C)	Tiempo (h)	K	Cs
27	12	44	32
	24	45	38
	48	46	42
50	12	52	39
	24	57	43
	48	66	48
90	12	53	42
	24	56	48
	48	63	50

ANEXO B

Tabla B1. Intercambio obtenido con cobalto en zeolitas X y Y en un tiempo de 70 horas utilizados para la síntesis de las ftalocianina metálicas.⁹

Zeolita	Catión de Intercambio	Porcentaje de Intercambio
Zeolita X	Cobalto	58
Zeolita Y		57