



**ESTUDIO DE SISTEMAS DE ADSORCIÓN DE 2-PROPANOL Y M-CRESOL
UTILIZANDO ZEOLITAS HY COMERCIAL Y HY TRATADA CON OCTADECIL
TRI-CLORO SILANO (OTS)**

JORGE ANDRES RUEDA ARDILA

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUIMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2012

**ESTUDIO DE SISTEMAS DE ADSORCIÓN DE 2-PROPANOL Y M-CRESOL
UTILIZANDO ZEOLITAS HY COMERCIAL Y HY TRATADA CON OCTADECIL
TRI-COLORO SILANO (OTS)**

JORGE ANDRES RUEDA ARDILA

**Trabajo de grado en modalidad pasantía de investigación presentado como
requisito parcial para optar por el título de Ingeniero Químico**

Director:

Dr. Daniel E. Resasco

Univerisity of Oklahoma (U.S.A)

Co-Directores

Dr. Gilles H. Gauthier

Qco. Jose Hernando Quintana

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUIMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2012

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, he de agradecer a mis padres y hermano Juan Pablo, María Isabel y Juan Daniel, quienes han sido apoyo académico, económico y afectivo durante 22 largos años: quienes me han visto caer y levantar, aprobar, y a veces no; y por tener confianza plena en que este pregrado se completaría tarde o temprano satisfactoriamente.

Al Dr. Daniel Resasco por el cordial recibimiento y la oportunidad de trabajar en su grupo de biocombustibles en University of Oklahoma, y quién facilitó los trámites para extender mi intercambio por año. Agradezco así mismo a esta institución que me permitió realizar el intercambio académico durante el 2011-2012. Con ella, agradezco a todos los departamentos que se involucraron directa o indirectamente con este proyecto: la CBME (escuela de ingeniería química, biológica y de materiales por sus siglas en Inglés) junto a los demás profesores que colaboraron con estos experimentos: el Dr. Crossley, Dr. Mallinson, Dr. Jentoft; los estudiantes de post-grado M.Sc. Paula Zapata Cardona encargada de mi proyecto, MSc. Hernando Delgado por invitarme a hacer parte del grupo de trabajo del Dr. Resasco, a Jimmy Faria, Tu Pham, y Miguel González, a los estudiantes de pregrado Felipe Anaya y Cristian Jiménez; el departamento de Education Abroad y su encargada Tina Henderson por facilitar los trámites de matrícula y extensión; a los estudiantes de intercambio del programa. También a todos mis amigos en la Universidad Industrial de Santander, quienes están más empapados de lo que este triunfo significa, junto a la oficina de relaciones exteriores, y la escuela de Ingeniería química con su equipo de profesores que han estado allí a la hora de completar mis estudios durante mi pregrado, a Gilles Gauthier, quien amablemente me guió a lo largo de la redacción de este documento (Merci encore. Étant donné la situation dans laquelle j'étais, je vous dois une fière chandelle), junto al estudiante Jose Quintana quien orientó mucho este trabajo, al Círculo K Barí, amigos del Colegio San Pedro Claver por hacer parte de varios acontecimientos ya vividos. A todos ellos y ellas, ¡Muchas gracias!

Tabla de contenido

1. INTRODUCCIÓN.....	12
2. CONCEPTUAL.....	15
2.1 Zeolita	15
2.1.1 Zeolita CBV 760 Tipo HY	16
2.2 Adsorción	18
3. EXPERIMENTAL.....	20
3.1 Funcionalización de la zeolita.....	20
3.2 Sistemas de estudio.....	20
3.3 Muestras para cromatografía	23
4. RESULTADOS Y ANÁLISIS	25
4.1 Primer sistema	25
4.2 Segundo sistema	26
4.3 Tercer Sistema.....	27
5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	33
REFERENCIAS	35
ANEXOS	38

Lista de Figuras

Figura 2.1 Representación de una zeolita HY	17
Figura 2.2 Estructura de enlaces entre los T átomos.....	17
Figura 3.1 Los 3 sistemas de estudio.	21
Figura 3.2 Esquema de un cromatógrafo de gas GC-FID	23
Figura 4.1 Muestra de soluciones acuosas con la zeolita tratada para el sistema I.....	26
Figura 4.2 Sistema bifásico con las zeolitas inmersas.....	28
Figura 4.3 Equilibrio del sistema bifásico antes-después de la adsorción.....	28
Figura 4.4 Caída de concentración de los adsorbatos en el sistema bifásico (zeolita comercial)	29
Figura 4.5 Caída de concentración de los adsorbatos en el sistema bifásico (zeolita tratada)	29
Figura 4.6 Caída de concentración del sistema global para ambas zeolitas.....	30
Figura 4.7 Emulsión estabilizada por ambas zeolitas	31
Figura A1 Ejemplo de un cromatograma	38
Figura A2 Curva de calibración elaborada para el 2-propanol/heptano	40

Lista de Tablas

Tabla 4.1 Velocidades de adsorción iniciales para el sistema I	24
Tabla 4.2 Velocidades de adsorción iniciales para el sistema II	26
Tabla 4.3 Velocidades de adsorción iniciales para el sistema III.....	30
Tabla 4.4 Cantidad adsorbida para el sistema III	32
Tabla A.1 Manejo de datos para la calibración ejemplo de 2-propanol/heptano.....	37

Lista de Anexos

Anexo A: Ejemplo de calibración y respuesta del cromatógrafo	36
--------------------------------------------------------------------	-----------

RESUMEN

TÍTULO: ESTUDIO DE SISTEMAS DE ADSORCIÓN DE 2-PROPANOL Y M-CRESOL UTILIZANDO ZEOLITAS HY COMERCIAL Y HY TRATADA CON OCTADECIL TRI-CLORO SILANO (OTS)*

AUTOR: JORGE ANDRÉS RUEDA ARDILA**

PALABRAS CLAVE: Zeolitas, adsorción, m-cresol, 2-propanol, decahidronaftaleno, funcionalización, hidrofobicidad

DESCRIPCIÓN:

Las zeolitas son tamices moleculares. Se parecen a una malla con poros diminutos por donde selectivamente pasan (o no) las moléculas para permitir su adsorción hacia el interior de sus paredes. Esta propiedad convierte los diferentes tipos de zeolita no solo en un material adsorbente selectivo a la hora de querer separar sustancias, sino también en un excelente catalizador para reacciones químicas.

Parte del desarrollo tecnológico de las zeolitas no solo es el hecho de buscar su síntesis, sino también la manipulación de sus propiedades. Una tecnología trabajada por parte del área de la catálisis heterogénea es la funcionalización de las zeolitas para desplazarlas a la interface de un sistema bifásico para las reacciones de alquilación. Este estudio corresponde al análisis de la capacidad de adsorción de tal nuevo catalizador en comparación con su versión comercial.

Se propuso hacer la comparación entre ambas zeolitas en sistemas que simulen la adsorción de m-cresol y 2-Propanol en fase acuosa y fase orgánica simulada con decahidronaftaleno en constante agitación a presión y temperatura de laboratorio dentro de viales tapados. Los resultados muestran la tendencia de dicha zeolita hidrofóbica a repeler la fase acuosa sin comprometer la adsorción de las moléculas dispersas en esta fase, siendo el material un adsorbente selectivo a los solutos. Asimismo se ve que un fenómeno llamado adsorción competitiva puede afectar la adsorción de un soluto cuando el catalizador encuentra más atracción por el solvente que por el mismo soluto. Esto último se observa en caso de la fase acuosa en contacto con la zeolita comercial.

* Proyecto de grado

** Universidad de Oklahoma, Escuela de Ingeniería Química, Biológica y de Materiales. Director: PhD. Daniel E. Resasco. Codirector: Dr. Gilles H. Gauthier, Qco. Jose Quintana

ABSTRACT

TÍTULO: STUDY OF 2-PROPANOL AND M-CRESOL ADSORPTION SYSTEMS USING HY COMERCIAL ZEOLITE AND HY ZEOLITE FUNCTIONALIZED WITH OCTADECYL TRI-CHLORO SYLENE ZEOLITE.^{1*}

AUTHOR: JORGE ANDRÉS RUEDA ARDILA**

KEYWORDS: Zeolites, adsorption, m-cresol, 2-propanol, decahydronaftalene, functionalization, hydrophobicity

DESCRIPTION:

Zeolites are molecular sieves. They look pretty similar to tiny pored nets where molecules are selectively chosen to go through the inside. This property turns different types of zeolites not only into an efficient selective adsorbing material or a mixture separator, but also into an excellent reaction catalyst.

Part of zeolite's technological development not only focuses on their synthesis, but also on their chemical properties manipulation. A research area developed in the field of heterogeneous catalysis is to functionalize the zeolites in order to shift the new catalyst right in a biphasic interface. The present study corresponds to the analysis of adsorption rates of such new catalyst in comparison with the commercial version one.

The comparison has been carried out between different environments that simulate adsorption of m-cresol and 2-propanol by both zeolites in an aqueous phase and an organic phase (decahydronaftalene) under constant stirring, at room temperature and standard pressure conditions.

The results show the hydrophobic zeolite tend to repel the aqueous phase without sacrificing the adsorption of molecules dispersed in it, declaring this adsorbent such a more selective adsorbing material for the adsorbates than for the solvent. Accordingly, we observed a phenomenon called competitive adsorption which can affect the solute adsorption rate when the catalyst finds it less attractive than the solvent. This latter can be figured out when the commercial zeolite is in contact with the aqueous phase.

* Bachelor degree project

** University of Oklahoma, School of Chemical, Biological and Materials Engineering. Director: PhD. Daniel E. Resasco, Codirector: PhD. Gilles H. Gauthier

1. INTRODUCCIÓN

Los biocombustibles son compuestos elaborados a partir de materias primas extraídas de la naturaleza para sustituir los combustibles fósiles debido a que estos últimos corren el riesgo de estarse agotando en un futuro. De las cualidades de la biomasa se conoce que su estructura molecular es altamente oxigenada, cuyas propiedades posteriores al tratamiento termoquímico, la hacen un blanco atractivo para trabajar reacciones en estado líquido [1,2]. La industria se encarga de producirlos a escalas de consumo masivo, mientras grupos de investigación hacen el trabajo a escala pequeña para buscar la manera más rápida, fácil, económica y limpia de generar dichas moléculas que posteriormente serán usadas para la generación de energía. Esto involucra la búsqueda de la fuente de los compuestos, las condiciones de operación, y el catalizador que optimice la reacción.

En el campo de la catálisis, se conoce que gran parte del aporte a la velocidad de reacción de un catalizador sobre una reacción química es dependiente inicialmente de la velocidad de adhesión de los reactivos sobre su superficie. Este fenómeno conocido como adsorción, estudiado a partir del deseo de implementar un nuevo catalizador a una reacción de alquilación estudiada por un grupo de biocombustibles, es el centro de este estudio de investigación.

La reacción enunciada, es la alquilación efectuada entre 2-propanol y m-cresol en sistema bifásico (Fase orgánica sobre fase acuosa) a 200°C y 700 psi. Los catalizadores comúnmente usados para este tipo de reacciones en fase líquida son zeolitas del tipo faujasita. Lamentablemente, debido a que la zeolita está sumergida en el agua y bajo dichas condiciones, la mayoría de estas redes colapsan y pierden su estructura cristalina, y por lo tanto, sus propiedades y actividad catalítica se anulan [1]. Un concepto importante que involucra la

estabilidad de la zeolita en dichas condiciones y que además aporta información acerca de la actividad catalítica es el de los sitios ácidos de Brønsted y de Lewis. En pocas palabras, reducir la cantidad de dichos sitios ácidos ayuda a la zeolita a tener más estabilidad debido principalmente al carácter hidrófobo que esta última adquiere al reducir su densidad de Al. Esto se puede lograr al aumentar la relación Si/Al reduciendo la presencia de aluminio [3, 4]. Sin embargo, al disminuir la proporción de aluminio en las zeolitas, se reducen también los sitios ácidos de la zeolita, que comprometerían sus propiedades para actuar sobre reacciones catalíticas de ácidos de Brønsted como la misma alquilación; y no conforme con esto, el proceso de reducción de aluminio exige el uso de un medio agresivo para el medio ambiente como lo es el ácido fluorhídrico (HF) [5].

Una solución alternativa para el proceso de aumentar la hidrofobicidad de la zeolita sin dañar o alterar significativamente su estructura ni sus sitios ácidos, es adicionar radicales *-Octadecil-* a la superficie externa de la faujasita. Dicha zeolita facilita las reacciones de alquilación entre compuestos fenólicos (solubles mayormente en una fase orgánica) y alcoholes de cadena (solubles mayormente en fase acuosa), no solo por el hecho de ubicarse en la interface líquido-líquido de un sistema bifásico, lo que le proporciona estabilidad a la emulsión generada, sino también por su repulsión por el agua. Esto evita que el solvente de la solución acuosa sea adsorbido por la zeolita, generando así espacios disponibles para los solutos reactivos en sus poros y asimismo, aumentando la conversión de la reacción. Se demuestra entonces que dicha nueva zeolita hidrofóbica se convierte no solo en un estabilizador de emulsiones en la interface líquido-líquido de un sistema con agua-solvente orgánico, sino que también es una zeolita selectiva, que por evitar el contacto con el agua, sus sitios no se dejan atacar o afectar por la presencia de agua caliente permitiendo así que su estructura quede casi intacta, aparte de facilitar su recuperación después de la reacción. Estas dos propiedades le atribuyen a dicha zeolita hidrofóbica tratada, las características

precisas para acoplarse a las reacciones de alquilación y a las condiciones termodinámicas descritas.

Este trabajo de investigación está enfocado en el estudio de la adsorción de dichas moléculas sobre los dos catalizadores en estudio: la zeolita de tipo CVB comercial, y la versión funcionalizada de ella misma. Los objetivos fueron medir la velocidad de adsorción inicial para los sistemas que se describirán posteriormente, cuyos resultados mostrarán que la zeolita hidrofóbica no deja de cumplir con su labor de adsorbente a pesar de repeler la fase acuosa. Se hace una breve introducción que explica el estado del arte en los laboratorios de la Universidad de Oklahoma, para pasar a un capítulo conceptual donde se explican los términos base para el entendimiento de este escrito. Posteriormente se trata a detalle el plano experimental que incluye materiales, procedimientos y métodos de análisis de muestras, para pasar a un capítulo de análisis de resultados y finalizar con las conclusiones y recomendaciones de dicho trabajo.

Como ya se mencionó, el trabajo ha sido desarrollado durante un intercambio académico realizado con la Universidad de Oklahoma en el campus de Norman, Oklahoma, Estados Unidos. Todo el trabajo ha sido elaborado con el departamento de CBME y en los respectivos laboratorios del grupo de biocombustibles bajo la supervisión y guía del Dr. Daniel E. Resasco, encargado de la sección de emulsiones, y con la gran ayuda de la M.Sc. Paula Zapata.

2. CONCEPTUAL

El principal objetivo de este estudio es cuantificar, comparar y discutir los resultados la **velocidad inicial** de adsorción de las zeolitas. El fenómeno de adsorción es definido como la adhesión de sustancias (llamadas adsorbatos) a la capa externa o superficie de un material (llamado adsorbente), diferente de la absorción que involucra el traspaso de moléculas al seno de un material. Para dar un margen conceptual se explican los conceptos principales que involucran este trabajo de investigación.

2.1 Zeolita

Una zeolita es un mineral. Se llama también tamiz molecular cristalino y está formado por tetraedros TO_4 altamente hidratados donde T es un catión como Al^{3+} , Si^{4+} , o P^{5+} , en el caso de las zeolitas naturales, o Zn^{2+} , Ge^{4+} , etc. en el caso de algunas zeolitas sintéticas, y en ambos casos, organizados de forma que se dejen cavidades o porosidades menores a los 2 nm. Se llaman cristalinos porque su estructura se repite ordenadamente a lo largo de toda su extensión.

Dicha estructura de forma general se escribe como $M_{x/n}[(AlO_2)_x(SiO_2)_y]_wH_2O$ donde w es el número de moléculas de agua y M un metal con valencia n , llamado metal de compensación de carga[6]. Comúnmente, este metal es monovalente o bivalente: con frecuencia se utiliza Na^+ , K^+ , Ca^{+2} , Mg^{+2} entre otros. Esta valencia junto al número de cationes aluminio presentes en la faujasita determinan el tipo de metal que debe estar enlazado al oxígeno vecino del aluminio [7,8]. La suma $x+y$ es entonces el número total de tetraedros en la celda unitaria. Gracias a esta estructura general, dichas zeolitas también son llamadas *aluminosilicatos*. Una definición más general dada por J.V. Smith sugiere que una zeolita es un aluminosilicato con una estructura que cubre amplias cavidades ocupadas por

iones grandes y moléculas de agua, ambas con alto nivel de libertad de movimiento que permite intercambio iónico y deshidratación reversible [9].

Es particular de cada zeolita tener diferentes denominaciones o categorías, discerniendo del tamaño de sus poros. Sin embargo, la gran mayoría de los poros de cada zeolita son idénticos a diferencia de otros compuestos como el carbón activado, o el gel de sílice. Dicho espaciamiento constante es el que le atribuye a estos compuestos la propiedad de selectividad, y por ende, es lo que le atribuye a las zeolitas cualidades para los usos en la industria química como adsorbentes, separadores de moléculas, catalizadores de reacciones, así como en otras industrias como la microelectrónica y la medicina [6,7]. De hecho, dicho control que ejercen las zeolitas sobre las moléculas que pueden confinar en su interior es campo de investigación para sintetizar tamices moleculares que requieran algún tamaño específico para ejercer alguna tarea determinada.

2.1.1 Zeolita HY Tipo CBV 760:

La zeolita CBV 760 de tipo HY es una especie de zeolita con tamaño de celda igual a 24,24 Å, y área superficial de 720 m²/g también llamada *Faujasita* (Fig.2.1). Las faujasitas pueden catalogarse como tipo X o tipo Y, dependiendo de la relación entre átomos de silicio y aluminio presentes. Ambas tienen una estructura similar formada por aproximadamente 192 tetraedros. La diferencia entre X y Y se remite al número de tetraedros con un aluminio en su centro: En las zeolitas X, varía de 96 a 77. En la zeolita Y, están entre 48 a 76, aproximadamente [8]. En este orden de ideas, la relación Si/Al de las zeolitas X está en el intervalo 1 y 1,5; y en las Y entre 1,5 y 3.

El término *HY* hace claridad en una zeolita de estructura tipo Y cuyos protones son átomos de hidrógeno. La relación de la zeolita HY que se utilizó está reportada como Si/Al = 30. Este producto ha sido parcialmente desaluminado por Zeolyst International [10].

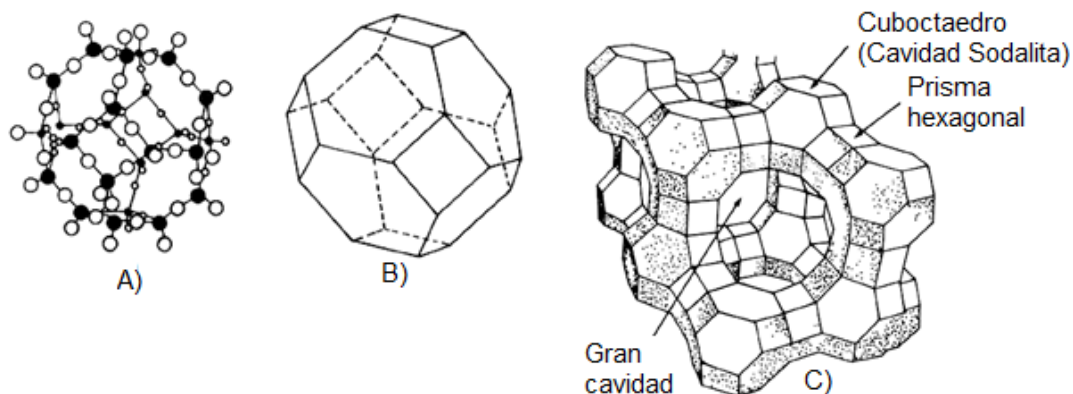


Fig. 2.1: (A) Representación completa del cuboctaedro, en el que aparecen los átomos de oxígeno (en blanco) y los de aluminio o silicio (en negro). (B) Representación simplificada del cuboctaedro formado de 24 tetraedros. (C) Estos cuboctaedros se unen entre sí por medio del enlace metal-oxígeno-metal definiendo prismas hexagonales que contienen átomos de Si y Al. [8]

El protón de estas zeolitas ácidas no está libre, sino que está unido por medio de un enlace covalente al oxígeno vecino del aluminio cargado negativamente (respecto al silicio) en una forma oxonio (Fig. 2.2):

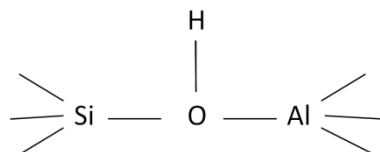


Fig. 2.2 Estructura de enlaces entre los T átomos, el oxígeno vecino a ellos, y el catión.

El catión ya nombrado da una clara idea de la carga y nivel de acidez de la zeolita. En resumen con lo anterior, los sitios ácidos de Brönsted que se definen como los elementos de la faujasita capaces de donar o ceder protones [11], son el total de cationes aluminio presentes en su estructura. El concepto de acidez es protagonista en la selección del tipo de zeolita para su fin (catalogada por su número Si/Al). En el caso de este estudio, se requiere una zeolita capaz de sostener su estructura frente al agua caliente y continuar siendo un catalizador activo para la reacción de alquilación. El uso de zeolitas menos ácidas que aumenten la hidrofobicidad [12] plantea una solución para la primera condición,

pero una catástrofe para la segunda: el uso de zeolitas de baja acidez no es recomendable para esta reacción que involucra el uso de dos sustancias con radicales OH, debido principalmente a que se necesitan sitios ácidos para confinar estas sustancias de modo que se ejecute la reacción de alquilación deseada.

2.2 Adsorción

Este fenómeno, que tiene que ver con la cinética de superficies, es el primer paso para hacer el proceso de catálisis: antes de que un interventor, como lo es el catalizador, haga intercambios acelerados en la estructura molecular de los reactivos, este debe confinar partículas en el interior de sus poros. Es evidente suponer que hay varios factores que alteran la capacidad de adsorción de un adsorbente:

El diámetro del poro, en primera instancia, es la primera restricción para que una molécula penetre o no la superficie sólida de un adsorbente. Si un adsorbato tiene un tamaño mucho mayor al del poro del adsorbente, sencillamente el adsorbato no será adherido al material. La IUPAC clasifica dichos tamaños como microporos (menores a 20 Å), mesoporos (entre 20 y 500 Å) y macroporos a las cavidades mayores de 500 Å [13].

Un segundo plano que afecta la capacidad de adsorción es la naturaleza química tanto de los adsorbatos como de la molécula adsorbente: tanto como para líquidos como para gases, las moléculas deben presentar cierta afinidad para que sea posible el proceso de confinación dentro de los poros. De aquí se derivan los conceptos de quimisorción y fisisorción [14]. La fisisorción es una atracción débil en la que intervienen fuerzas de Van Der Waals, entre otras. La quimisorción es un tipo de atracción más fuerte, donde intervienen reacciones entre la superficie y el adsorbato. Este es la razón de ser de la catálisis heterogénea: los compuestos logran reaccionar gracias a la interacción de compuestos intermedios generados en las superficies, que luego de generar un producto estable hayan un “escape” al

pozo químico generado por la superficie y por ende, el producto experimenta la desorción por parte de la superficie

La tercera condición es la superficie de contacto: más allá del gran área superficial que tienen los adsorbentes, debe haber un amplio contacto entre los adsorbentes y los adsorbatos. Un catalizador debe tener cierta afinidad con el solvente donde los adsorbatos estén residiendo, de modo que no haya limitaciones para la transferencia de masa. Parte del análisis de los resultados es explicado desde la teoría de la repulsión por el agua de la nueva zeolita funcionalizada.

En el caso de los experimentos que se expondrán a continuación, el diámetro de poro no es un obstáculo debido que las moléculas que queremos que sean adheridas a las zeolitas, todas cumplen con el requisito de tener menor tamaño que el poro de las zeolitas. La naturaleza tampoco es un impedimento: justamente se selecciona esta zeolita Y por su acidez, para hacer la posterior reacción de alquilación entre estos 2 alcoholes. Finalmente lo que marca la diferencia entre las 2 zeolitas utilizadas es la superficie de contacto: como se comentó en ese párrafo, la repulsión por el agua es parte de las propiedades fundamentales de la zeolita tratada, que ayudarán a explicar la mayoría de los resultados.

3. EXPERIMENTAL

3.1 Funcionalización de la zeolita

El objetivo principal del tratamiento de la zeolita HY consiste en darle propiedades hidrófobas, de modo que la repulsión por el agua lleve este material a la superficie de la fase acuosa donde se ubica la interface líquido-líquido. El tratamiento hecho a la zeolita se basó en la adhesión de una cola apolar a esta misma. El agente apolar que se adhirió a la estructura de la faujasita comercial es una cadena de 18 carbonos provenientes del octadecil-tricloro silano (OTS), compuesto de fórmula molecular $C_{18}H_{37}Cl_3Si$. La preparación de este agente se hizo del siguiente modo:

Para cada 5 gramos de zeolita HY se necesitaron 350 mL de tolueno y 1,905 mL de OTS. Una hora se dejó la zeolita suspendida en 100 mL de tolueno en un sonicador Horn Sonicator de Fisher Scientific 600 W, 20 kHz a 25% de amplitud para garantizar la homogenización de la solución. Una vez concluida la hora, la zeolita suspendida en tolueno se mezcló con una solución preparada con el OTS y 250 mL de tolueno en agitación durante 24 horas a 500 rpm a 30°C para adherir el agente apolar. A continuación se recolectó la zeolita con filtros de nylon de 0,22 μm con continuos baños de etanol. Finalmente se secó la zeolita en un horno a 100°C durante la noche.

3.2 Sistemas de estudio

La metodología seguida para el análisis de velocidad de adsorción fue medir la concentración de adsorbatos de los sistemas pasada media hora de estar la zeolita residiendo en ellos. También se hizo una comparación entre la cantidad adsorbida después de 3 horas de contacto de estas con las soluciones en constante agitación.

Los primeros sistemas de estudio constaban de soluciones de 5 mL por separado de cada una de las dos moléculas a ser adsorbidas: 2-propanol y m-cresol (en

concentraciones de 0,235 M y 0,1812 M respectivamente) en cada uno de los dos solventes usados para preparar las fases acuosa y orgánica (esta última simulada con decahidronaftaleno, (DHN) junto con 42,4 mg de zeolita.

El segundo sistema consistía en agregar ambos solutos a las mismas concentraciones anteriores, en el mismo solvente y la misma cantidad de zeolita. De nuevo, se estudió una fase acuosa y la fase orgánica en DHN.

Por último, el tercer sistema a estudiar consistía en una muestra bifásica, donde estaban las dos moléculas de adsorbatos, y los dos solventes en contacto. Esta vez las concentraciones en una base de 10 mL eran 0,65 M y 0,5 M de 2-propanol y m-cresol respectivamente, mientras el volumen restante para llegar a los 10 mL era distribuido entre los dos solventes, y el uso de la zeolita se aumentó a 234 mg. El estudio de la cantidad adsorbida a las 3 horas se realizó únicamente para este sistema. La Figura 3.1 muestra gráficamente los sistemas estudiados.

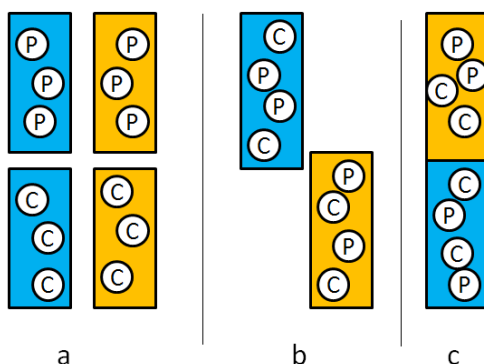


Fig. 3.1. Los 3 sistemas de estudio. La fase acuosa se muestra de color azul, la fase orgánica se muestra de color anaranjado, y los adsorbatos son el m-cresol (c) y el 2-propanol (p)

Las muestras bifásicas se diseñaron primero. Posterior a su estudio, se generó la necesidad de comparar ese sistema con otros de menos complejidad. Sin embargo, al momento de la preparar sistemas de m-cresol en agua se observó que el m-cresol tenía menos afinidad por el agua que por el DHN: es decir, su solubilidad era una limitante para el ensayo. Se decidió, por esto, hacer un cambio en la concentración de los adsorbatos en las muestras que no tenían las 2 fases presentes manteniendo la relación *concentración de adsorbatos - cantidad de*

adsorbente constante, de modo que también se redujo la cantidad de zeolita utilizada.

Asimismo, todos los sistemas se diseñaron para las mismas condiciones de presión y temperatura (1 atm, y 25°C respectivamente) mientras eran agitados a 350 rpm con un agitador magnético. Una vez culminado el tiempo de espera de cada sistema se procedía a separar las sustancias de los mismos para hacer el análisis de las muestras y la recuperación de los agitadores: todos los viales se pusieron en la centrifugadora durante 300 segundos a una velocidad de 3000 rpm. Posteriormente, se transfirió el líquido de estudio a un vial nuevo de dónde se tomaron las muestras para el cromatógrafo. Para las muestras del sistema bifásico, fue en este paso en el que se separaron las fases a 2 viales nuevos para evitar la interacción entre ellas.

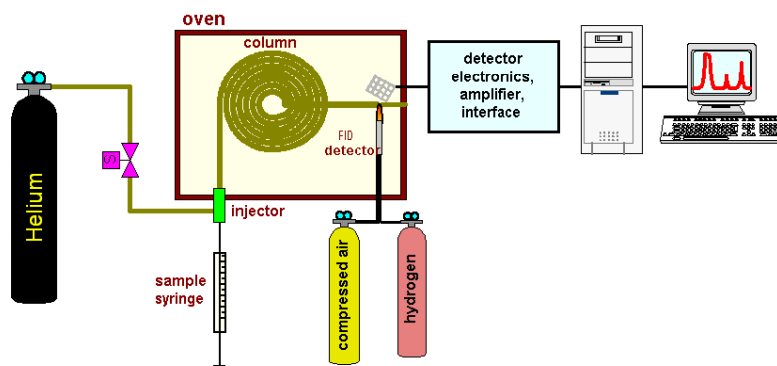


Fig 3.2. Esquema de un cromatógrafo de gas de detección de ionización de llama (GC-FID). El helio se usa como gas de arrastre para las muestras inyectadas. El hidrógeno y el aire se utilizan para crear la llama que quema las muestras antes de que pasen al detector (Según [15], modificado).

Todos los pesos fueron medidos con balanzas digitales METTLER TOLEDO ® Serie M204, y todo volumen fue medido con pipetas hidráulicas Eppendorf Research® plus, fixed-volume y VWR Signature™ Single-Channel Pipettors, Fixed Volume; el mezclador usado previo a la inclusión de las zeolitas fue un aparato Fisher Scientific ® Vortex Mixer, la maquina centrifugadora usada era un equipo Sorval ® GLC – 2 General laboratory centrifuge, El cromatógrafo usado durante todas las prácticas fue un cromatógrafo de gas de espectroscopia de

detección de ionización de llama AGILENT® GC/FID 6890A de inyección automática equipado con una columna HP-INNOWAX de poli etilenglicol (60,0 m x 0,32 mm x 0,25 µm) cuya labor era cuantificar la presencia del 2-propanol y del m-cresol en las muestras analizadas (Figura 3.2).

3.3 Muestras de cromatografía de gas

Para la muestra de cromatografía se extrajo solo 1 mL de la muestra por análisis, junto con 0,5 mL de un estándar interno. El estándar interno (I.S.) de la fase acuosa era metanol mientras que el I.S de la fase orgánica era heptano. El criterio para la selección de dicho I.S se basó en el tiempo de retención del mismo en el equipo, de modo que fuera diferente (y menor) al del 2-propanol, el m-cresol, y los isómeros del DHN; y también teniendo en cuenta la solubilidad con cada una de las fases con las que iba a ser inyectada la muestra.

La calibración del cromatógrafo se realizó con curvas de *Razón del área del soluto conocido y la del I.S de la muestra Vs. Concentración de muestras conocidas*. Un ejemplo de dicha curva se puede ver en los anexos [Anexo 1] donde se muestra la línea del 2-propanol sobre el factor de respuesta del heptano (I.S.) junto con la figura que ilustra un cromatograma impreso como ejemplo: viene también una descripción detallada del manejo de los datos obtenidos por el cromatógrafo.

Los resultados arrojados por el cromatógrafo fueron usados para medir la cantidad de soluto adsorbido por las zeolitas. La velocidad adsorbida se midió en términos de la concentración de adsorbatos en cada sistema:

$$\text{Velocidad inicial de adsorción} = \frac{1000 \times ([M]_i - [M]_{0.5h}) \times v[l]}{t \times g. zeol.}$$

Donde $[M]_i$ es la concentración inicial del compuesto en el sistema, $[M]_{0.5h}$ es la concentración del mismo pasados 30 minutos, v es el volumen de líquido en el

sistema, t el tiempo entre las 2 mediciones (0,5 horas para este caso), y g_{zeol} la masa de zeolita utilizada.

La anterior ecuación sugiere que la velocidad de adsorción del catalizador está dada en

$$V [=] \frac{mmol_{ads}}{h g_z}$$

4. RESULTADOS Y ANÁLISIS

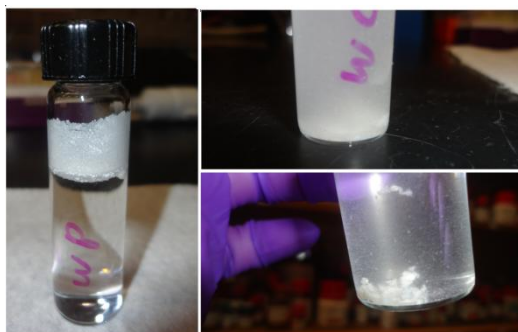
4.1 Primer Sistema

Se tienen para el primer sistema en análisis la Tabla 4.1 de resultados:

Tabla 4.1. Velocidades de adsorción iniciales para el primer sistema con un solo adsorbato en cada solvente en $[\text{mmol} \times \text{h}^{-1} \times \text{g}^{-1}]$.

	Fase Acuosa		Fase Orgánica	
	Funcionalizada	Comercial	Funcionalizada	Comercial
2-Propanol	2 ± 0.3	2.4 ± 0.4	10 ± 1.07	8.5 ± 1.2
m-Cresol	10.8 ± 2.2	3 ± 0.2	11 ± 1.5	4 ± 1.0

Se observa que en 3 de los 4 casos, la adsorción por parte de la zeolita funcionalizada es más rápida que la de la zeolita comercial, así como el solvente orgánico facilita el transporte del 2-propanol por parte de la zeolita hidrofóbica. Esto último se debe a la afinidad de las moléculas de DHN con la superficie hidrófoba de la zeolita tratada. Dos casos particulares hay para comentar: primero, para la zeolita hidrofóbica aparentemente es más difícil ejercer el transporte de masa del 2-propanol hacia su interior cuando este se encuentra en



solución acuosa. Esto se debe a que el transporte de masa está limitado por la repulsión de la cola hidrofóbica de la zeolita tratada y el solvente donde reside el propanol.

Fig 4.1. Muestra de soluciones acuosas con la zeolita tratada para el sistema I. (Izq) muestra de solución acuosa de propanol 0,235M y zeolita hidrofóbica. (Der) muestra de solución acuosa de m-cresol 0,181M con zeolita hidrofóbica sumergida en ella.

Esta hipótesis se confirma al observar el mismo soluto, el 2-propanol, en la fase orgánica, donde su adsorción es más rápida. Segundo, está claro que para el m-cresol, es mucho más efectiva la adsorción usando la zeolita tratada, incluso si el sistema es el de la solución acuosa. Se esperaría que para dicha fase el transporte de masa fuese limitado una vez más por la hidrofobicidad de la zeolita tratada. No obstante, como muestra la Figura 4.1, el m-cresol actúa bajo el mismo principio de un surfactante o un compuesto tensoactivo, lo que indica que rompe la tensión superficial del agua no solo haciendo solución con las moléculas de agua, sino también permitiendo que el sólido se sumerja aumentando el área de contacto entre el m-cresol y la zeolita, evento que no sucede con el propanol: eso facilita su transporte hacia el interior del adsorbente.

4.2 Segundo Sistema

El segundo sistema de estudio involucró a ambos compuestos al mismo tiempo: el m-cresol y el 2-propanol, a la vez disueltos en los 2 solventes; se analizó de la misma manera y sus resultados se muestran en la Tabla 4.2 a continuación:

Tabla 4.2. Velocidades de adsorción iniciales para cada solvente en el sistema con ambos adsorbatos en el mismo solvente. [$\text{mmol} \times \text{h}^{-1}\text{g}^{-1}$]

	Fase Acuosa		Fase Orgánica	
	Funcionalizada	Comercial	Funcionalizada	Comercial
2-Propanol	9.8 ± 0.2	4.7 ± 0.8	9.5 ± 0.5	5.6 ± 0.1
m-Cresol	6.1 ± 0.2	2.4 ± 0.3	5.5 ± 0.0	3.0 ± 0.0

Se espera que la zeolita al verse rodeada de 2 adsorbatos en vez de uno, además del solvente, tienda a reducir los niveles de adsorción que se observaron en el análisis del primer sistema permitiendo indiscriminadamente el ingreso de ambos tipos de moléculas por sus poros, tal como se observa en los resultados de la fase orgánica. Sin embargo, se obtuvo un resultado diferente en el caso de la fase acuosa. Para ambas zeolitas se evidencian incrementos en los niveles de adsorción del 2-propanol.

Por parte de la zeolita funcionalizada se debe a que la presencia del m-cresol una vez más facilita el hundimiento de la faujasita aumentando el contacto con la fase acuosa, que por más que sean discriminadas por la cola apolar de la zeolita, no obstaculizarán el ingreso de los 2 adsorbatos. De hecho, de este análisis se puede suponer que la inclusión de propanol al sistema en las cantidades dadas no compromete el nivel de adsorción del m-cresol significativamente.

Para el caso de la zeolita comercial un concepto termodinámico podría colaborar con el análisis de resultados. La cinética de una reacción sobre una superficie depende del potencial químico más que de la concentración [1, 16]. El potencial químico en una solución se puede escribir como:

$$\mu_{Sol} = \mu_p + RT \ln(a)$$

Donde μ_{Sol} es el potencial de un compuesto en la solución, μ_p es el potencial de la sustancia pura, R la constante universal de los gases, T la temperatura absoluta del sistema, y a el coeficiente de actividad multiplicado por una unidad de concentración [17]. El hecho de incluir el m-cresol al sistema proporciona interacciones entre las dos moléculas con radical OH⁻. Dichas interacciones podrían significar un aumento en el coeficiente de fugacidad del 2-propanol. De ser así, el aumento en la velocidad de adsorción del 2-propanol por parte de la zeolita comercial podría explicarse por el aumento de su potencial químico en esta solución.

4.3 Tercer Sistema

El ensayo con los sistemas bifásicos (Figura 4.2) es más complejo de interpretar, y por esto su análisis se hace de otra manera. Al involucrar los 2 compuestos inmiscibles como solventes, parte de la cantidad de cada uno de los 2 solutos de estudio se distribuirán parcialmente en ellos. Este fenómeno se llama partición. La

partición depende de la naturaleza de las moléculas, en cuanto involucre solubilidad, polaridad, potencial químico, etc.



Fig. 4.2. Sistema bifásico: (Izq.) zeolita comercial ubicada en la fase acuosa, (Der.) zeolita tratada suspendida en la interface líquido-líquido.

De este modo, analizar la cantidad adsorbida de una de las moléculas por parte de la zeolita, analizando la cantidad de soluto presente en cada fase representa un error: una vez la zeolita adsorbe cierta cantidad de soluto de cada una de las fases, estas últimas tienden a equilibrarse de nuevo, lo que significa hacer un intercambio de moléculas por medio de la transferencia de masa hasta llegar al equilibrio nuevamente. En este orden de ideas, tomar muestra independientes de cada una de las fases no mostrará la cantidad restante de cada soluto debido a la adsorción de la zeolita, sino que mostrará la cantidad que está en equilibrio con la otra fase. Por lo tanto, el análisis debe llevarse a cabo haciendo un balance global sumando la concentración de cada fase (Figura 4.3)

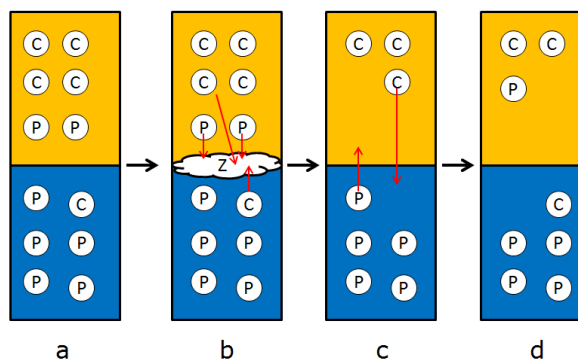


Fig 4.3. (a) Un sistema equilibrado. (b) Se agrega la zeolita que adsorbe 2 moléculas de 2-propanol y 1 de m-cresol desde la fase orgánica y 1 de m-cresol de la fase acuosa. (c) Reubicación de las partículas para llegar al estado estable. (d) Aparente adsorción de 1 molécula de 2-propanol y 2 de m-cresol desde la fase orgánica y 1 de propanol desde la fase acuosa.

Esto no tiene repercusiones matemáticas debido principalmente a que la cantidad de zeolita en relación con la cantidad de soluto se mantiene constante, y en segunda instancia, porque la velocidad que estamos calculando está dada por cantidad de zeolita $[\text{gr}^{-1}]$. Las caídas de concentración en las 2 fases se presentan en las gráficas de las Figuras. 4.4 y 4.5.

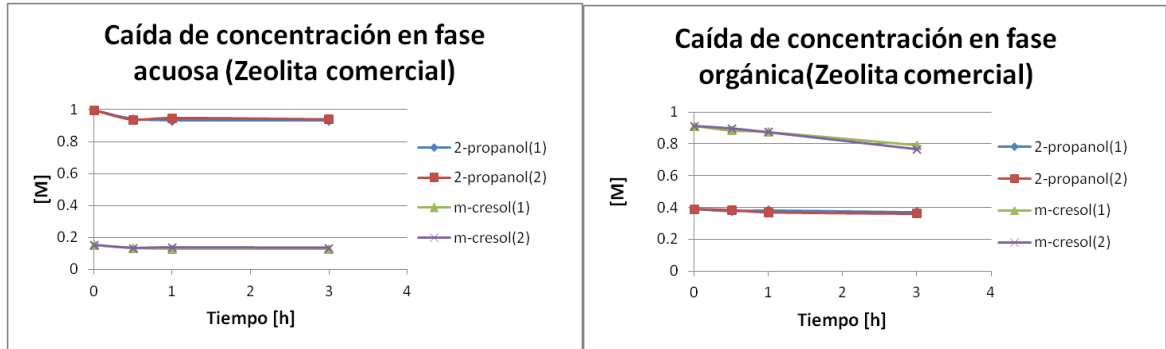


Figura 4.4.(Izq.) caída de concentración de los adsorbatos en la fase acuosa.(Der.) Caída de concentración de los adsorbatos en la fase orgánica, ambas en presencia de la zeolita comercial.

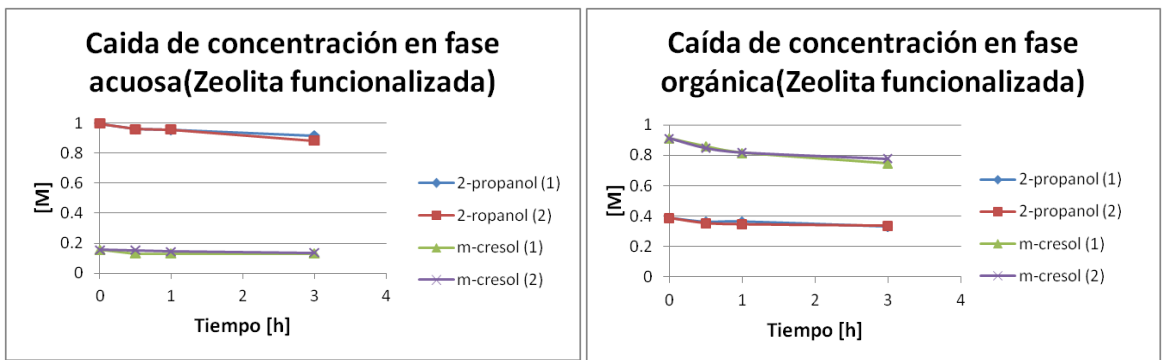


Figura 4.5. (Izq.) Caída de concentración de los adsorbatos en la fase acuosa. (Der.) Caída de concentración de los adsorbatos en la fase orgánica, ambas en presencia de la zeolita tratada

Cabe resaltar en estas Figuras puntos importantes. Primero, que cada dato que se tomó se hizo por repetición. Esto lo indican los numerales (1) y (2) en cada gráfica de las Figuras 4.4 y 4.5. Allí se puede observar la fuerte reproducibilidad de los resultados. Segundo, se ven diferentes concentraciones iniciales de los adsorbatos dependiendo de la fase en la que se encuentran. Esta es la evidencia del fenómeno de partición del que se hablaba más arriba. Se ve claramente una mayor afinidad por la fase acuosa que por la fase orgánica por parte del 2-

propanol, contrario a lo que sucede con el m-cresol. Por lo visto, en la gráfica de la Figura 4.4 la zeolita comercial en fase acuosa tiene a llegar a un equilibrio más rápidamente, sugiriendo que sus poros ya están alojando moléculas tanto de soluto como de solvente.

Cómo se sugirió antes, la caída de concentración debe ser analizada en conjunto de ambas fases para cada adsorbato, de modo que el balance sea global. Se presenta entonces la caída de concentración de cada molécula en conjunto con la fase acuosa y la fase orgánica en la Figura 4.6.

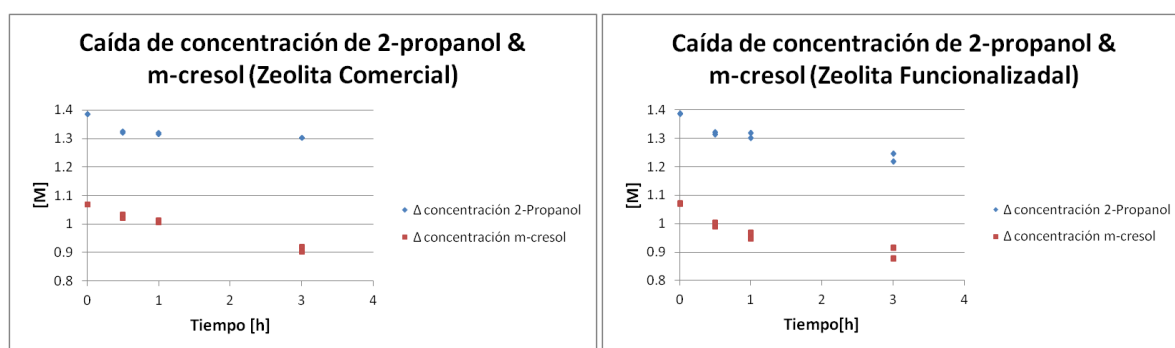


Fig. 4.6. (izq.) Caída de concentración de los adsorbatos en muestra bifásica usando la zeolita comercial, y (der.) Caída de concentración de los adsorbatos en muestra bifásica usando la zeolita tratada.

La caída de concentración para ambos compuestos tiende a mostrar el mismo comportamiento: no obstante, a las 3 horas se observa una caída mayor por parte del 2-propanol en la zeolita funcionalizada que por parte de la zeolita comercial. Los resultados de medidas de velocidad inicial de adsorción en la Tabla 4.3.

Tabla 4.3. Velocidades de adsorción iniciales para cada sistema bifásico con ambos adsorbatos presentes (en $\text{[mmol h}^{-1} \text{g}^{-1}]$)

	Funcionalizada	Comercial
2-Propanol	2.98 ± 0.2	2.7 ± 0.1
m-Cresol	3.7 ± 0.5	1.8 ± 0.3

Estos resultados muestran una disminución en la velocidad respecto a los anteriores estudios. La razón por la que el transporte se dificulta a estas

condiciones es principalmente debido a la inclusión de los 4 compuestos al sistema. Se muestra también la generación de una emulsión (Figura 4.7). Al tener los 2 solventes inmiscibles en el mismo recipiente, la zeolita trata de equilibrar la interface produciendo la emulsión. La zeolita hidrofóbica estabiliza dicha emulsión más rápidamente que la zeolita comercial. Además de equilibrar rápidamente las emulsiones, dicha zeolita tiende a mantener esa emulsión en equilibrio por más tiempo [1]. Respecto a cada molécula por independiente, la zeolita hidrofóbica muestra una velocidad más alta de adsorción de m-cresol que la zeolita comercial: se puede decir que el m-cresol se ve ligeramente discriminado por la zeolita comercial, ya que este compuesto reside en el DHN y la zeolita hace mucha más interacción con la fase acuosa; al contrario, la zeolita funcionalizada al estar en la interface no tiene preferencia por sumergirse en un solvente; pero la agitación ejerce movimiento desordenado de las moléculas que le ayuda a desplazar las partículas de adsorbatos constantemente a esa interface, además del hecho de haber generado una emulsión más estable que facilita el transporte de masa hacia la superficie de la zeolita.



Fig.4.7. Emulsión estabilizada por las zeolitas (Izq.) funcionalizada y (Der.) comercial

Adicionalmente a esos resultados se presenta a continuación el estudio de la cantidad adsorbida a las 3 horas de contacto de la zeolita con el sistema bifásico. De manera similar al cálculo de la velocidad de adsorción, se hicieron los cálculos para medir la cantidad de sustancia adsorbida por las zeolitas:

$$Cantidad\ Adsorbida = \frac{1000 \times ([M]_{inicial} - [M]_{3\ horas}) \times 5 \times 10^{-3} [l]}{g.\ zeolita}$$

De nuevo, $[M]_{inicial}$ es la concentración inicial del compuesto en el sistema, $[M]_{3\ horas}$ es la concentración del mismo después de 3 horas, y $g.\ zeolita$, la masa de zeolita utilizada.

Así, la Tabla 4.4 muestra la cantidad adsorbida de 2-propanol y m-cresol en sistema bifásico para ambas zeolitas.

Tabla 4.4. Cantidad adsorbida por parte de las zeolitas en el sistema bifásico, 3 horas después del contacto entre las fases, y cada muestra en constante agitación [mmol / g.zeolita].

	Funcionalizada	Comercial
2-Propanol	3.3 ± 0.4	1.8 ± 0.0
m-Cresol	3.7 ± 0.5	3.4 ± 0.3

Sería de esperarse que en tiempos de contacto muy altos la cantidad adsorbida en ambas zeolitas sea similar, ya que la estructura de la zeolita poco o nada se ha modificado. Así mismo, el transporte de moléculas polares hacia el interior de la zeolita tratada podría ser más lento debido a que la cola apolar es repulsiva al agua y con esto, podría esperarse que la adsorción de propanol se vea afectada. No obstante, el 2-propanol no se ve afectado por la zeolita tratada sino todo lo contrario: aunque el 2-propanol reside mayormente en la fase acuosa, la porción que está en esta fase no hace adsorción competitiva con su solvente por entrar a la zeolita, es decir, el agua no obstaculiza el paso de este alcohol a sus poros[18]; evento que sí sucede en la zeolita comercial, que por tener afinidad por el solvente, este compite con el 2- propanol por confinarse en el sólido.

5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

CONCLUSIONES

- La zeolita funcionalizada es un rápido estabilizador de emulsiones en la interface agua-DHN. Esto al parecer genera un equilibrio en la frontera de los solventes y genera una rápida interacción sólido-líquido que facilita la adsorción.
- La zeolita hidrofóbica presenta una repulsión por el agua. Sin embargo esta repulsión no compromete la adsorción de las moléculas que residen en este solvente. Este concepto se verifica al ver como el 2-propanol no es adsorbido en el primer sistema donde la zeolita flota sobre la solución de 2-propanol en agua, pero sí es adsorbido por la zeolita en el resto de los ensayos. Esto significa que se produjo una zeolita más selectiva hacia los solutos que al solvente. Este evento *a priori* también sugiere que el agua caliente no va a afectar su estructura a la hora de hacer la reacción en sistema bifásico.
- La adsorción competitiva es un evento que compromete la adhesión de moléculas dispersas en un solvente debido a una alta atracción entre este último y el adsorbente. Como se ve al final del III sistema (Fig. 4.4), la cantidad de de 2-propanol adsorbida por la zeolita comercial se ve limitada debido a que la faujasita también adsorbe agua, contrario a lo que sucede con la zeolita tratada, que no tiene afinidad por ninguna fase. Siempre se necesita un solvente con afinidad por el adsorbato y por la superficie del sólido para evitar obstáculos en la transferencia de masa; no obstante, la adsorción del solvente podría significar una reducción en el nivel de adsorción del compuesto deseado cuando se trata de líquidos.

RECOMENDACIONES:

- ✓ Un nuevo sistema que podría incorporarse al estudio de la adsorción sería usar los 2 solventes pero solo uno de los 2 adsorbatos, esto con fin de medir con más precisión la partición de las moléculas.
- ✓ La adsorción competitiva estudiada por medio del cambio del solvente: un nuevo solvente orgánico podría dar una idea acerca de cómo compiten las moléculas por los poros de la zeolita.
- ✓ Incorporar cambios de temperatura en el sistema también generaría un nuevo enfoque en la cinética de adsorción permitiendo saber si existe alguna barrera energética que deba superar la molécula para ingresar a la zeolita
- ✓ Se recomienda esta nueva zeolita para hacer ensayos de adsorción en el tratamiento de aguas residuales por su fuerte selectividad y afinidad por moléculas orgánicas y su estructura resistente al agua [19].

REFERENCIAS

[1] ZAPATA, Paula; FARIA Jimmy; Ruiz, Pilar; JENTOFT, Rolf E., RESASCO, Daniel. E. Hydrophobic Zeolites for Biofuel Upgrading Reactions at the Liquid–Liquid Interface in Water/Oil Emulsions. En : Journal of American Chemical Society, Vol. 134, (Mayo 2012); p. 8570-8578.

[2] CORMA, Avelino; HUBER, George W., IBORRA, Sara. Synthesis of Transportation Fuels from Biomass: Chemistry, Catalysts, and Engineering. En : Chemical Reviews. Vol. 106, (2006); p. 4044-4098.

[3] RABO, Jule A. : Zeolite chemistry and catalysis. Washington, D.C.: American Chemical Society Monograph 171, 1976. p. 7-24.

[4] NISHIMIYA, Koji; TSUTSUMI, Kazuo. Differential molar heats of adsorption of ammonia on silicious mordenites at high temperature. En : Thermochemica Acta, Vol. 143, (Mayo 1989); p. 299-309

[5] DAVIS, Mark. E., MOLINER, Manuel; ROMÁN-LESHKOV, Yuriy. Tin-containing zeolites are highly active catalysts for the isomerization of glucose in water. En : Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, Vol. 107, (Febrero 2010); p. 6161-6168

[6] BRECK, Donald W.: Zeolite Molecular sieves: structure, chemistry and use. Malabar, Florida: Robert Krieger Publishing Company, 1974. p. 1-14.

[7] CORMA, Avelino. Catálisis con zeolitas: Desde el laboratorio a su aplicación industrial. En: ARBOR Ciencia: Pensamiento y Cultura. Vol. 197 EXTRA, (2011); p. 83-102.

[8] BOSCH, Pedro; SCHIFTER Isaac. La zeolita: Una piedra que hierve. Biblioteca Digital [En línea] [Consultado el 12 de Septiembre de 2012] Disponible

en < <http://bibliotecadigital.ilce.edu.mx/sites/ciencia/volumen1/ciencia2/55/htm/zeolita.htm> >

[9] SMITH, J. V. Structural classification of zeolites. En: Mineralogical Society of America. Special Paper. 1, (1963), p. 282.

[10] Zeolyst International. Our Products catalogue. [Catálogo en línea]. [Consultado el 30 de Agosto de 2012]. Disponible en <http://www.zeolyst.com/our-products/standard-zeolite-powders/zeolite-y.aspx>

[11] PARSONS, Theran D. and SLABAUGH, Wendel H. Química General. Primera Edición. México D.F.: Limusa-Wiley, 1969. p. 213-217.

[12] HALASZ, Istvan; KIM, Song; MARCUS, Bonnie. Hydrophilic and hydrophobic adsorption on Y zeolites. En: Molecular Physics. Vol. 100, No. 19, (2002); p. 3123-3132

[13] SEADER, J.D., KEITH, D. and HENLEY, Ernest J. Adsorption, Ion Exchange, Chromatography, and Electrophoresis. En: Separation Process Principles. New York, USA. Wiley, 2011. p. 214-300.

[14] MASEL, Richard I. Principles of Adsorption and Reaction on Solid Surfaces. John Wiley & Sons, INC. New York, USA. 1996. p. 108 – 126

[15] KINARD, W. Frank. College of Charleston. College of Charleston, Department of Chemistry and Biochemistry. Quantitative Analysis Laboratory. [Sylabus en línea] [Consultado el 14 de Julio de 2012]. Disponible en <<http://kinardf.people.cofc.edu/221LabCHEM/CHEM221L%20Gas%20Chromatography%20of%20Methyl%20Salicylate.htm>>

[16] IGLESIA, Enrique; MADON, Rostam J. Catalytic reaction rates in thermodynamically non-ideal systems. En: Journal of Molecular Catalysis A: chemical, Vol. 163, (2000); p. 189-204

[17] CANDELA, Philip A., Department of Geology, University of Maryland. Chemical Potential. [Texto en línea] [Consultado el 12 de Octubre de 2012]. Disponible en <<http://www.geol.umd.edu/facilities/lmdr/chmpot.htm>>

[18] VIJAYAKUMAR, J., CHIKKALA, Suresh K., MANDAL, Sujata; MAYADEVI, S. Adsorption of Cresols on Zinc- Aluminium Hydroxides: A Comparison with Zeolite-X. En: Separation Science and Technology, Vol. 46:3, (Noviembre, 2011); p. 483-488

[19] NORTHOCOTTA, K. A., BACUS, J., TAYA, N., KOMATSU, Y., JILSKA. M. P., STEVENS, G. W. Synthesis and characterization of hydrophobic zeolite for the treatment of hydrocarbon contaminated ground water. En: Journal of Hazardous Materials, Vol. 183, (2010); p. 434–440

ANEXOS

ANEXO A: Ejemplo de calibración y respuesta del cromatógrafo

La calibración de un cromatógrafo se hace preparando muestras de concentración conocidas para conocer el factor de respuesta que muestra el cromatógrafo para el compuesto deseado y del I.S. seleccionado. Se prepararon soluciones de 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 y 1 [M] por duplicado para muestras de 2-propanol en DHN. Posterior a esto, se extrajo 1mL de cada muestra y se le adicionó 0.5 mL de I.S (heptano, para este caso); se inyectaron dichas muestras en el cromatógrafo. El detector del cromatógrafo envía una señal por cada compuesto que reconoce y el computador la traduce en picos cuyas áreas se pueden calcular fácilmente (Figura A1). Esté área se conoce como factor de respuesta.

Se obtiene primero un promedio del factor de respuesta del I.S para normalizar todas las muestras.

$$IS\ Prom = \frac{\sum_i^{10} Factor\ respuesta\ I.S_i}{10}$$

En este caso:

$$IS\ Prom = 74791.12$$

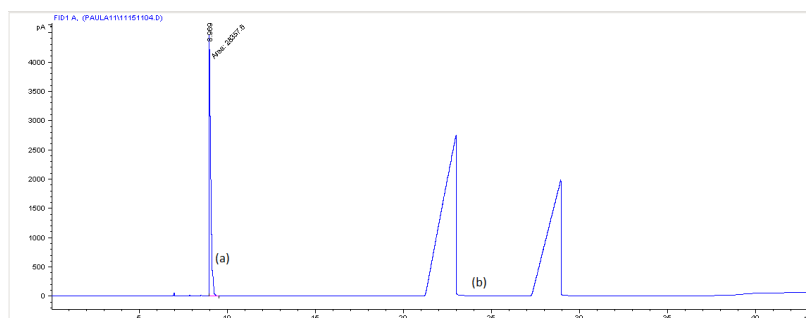


Fig A.1 Respuesta del cromatógrafo para el sistema de una fase con un solo compuesto. Arriba a) es el factor de respuesta para el heptano (como estándar interno) y un leve pico de 2-propanol y b) los 2 factores de respuesta para los isómeros Cis-Trans del DHN.

Después, el factor *área corregida* que es una corrección al factor de respuesta del 2-propanol, se obtiene multiplicando el valor del área reportada por el cromatógrafo para el 2-propanol por el promedio de los I.S y dividiendo por el área correspondiente del I.S de dicho dato.

$$Correc = dato_1 \times \frac{Factor\ respuesta\ IS_1}{IS\ Prom.}$$

$$Correc1 = 847.16455 \times \frac{74791.12}{75072.2} = 843.99$$

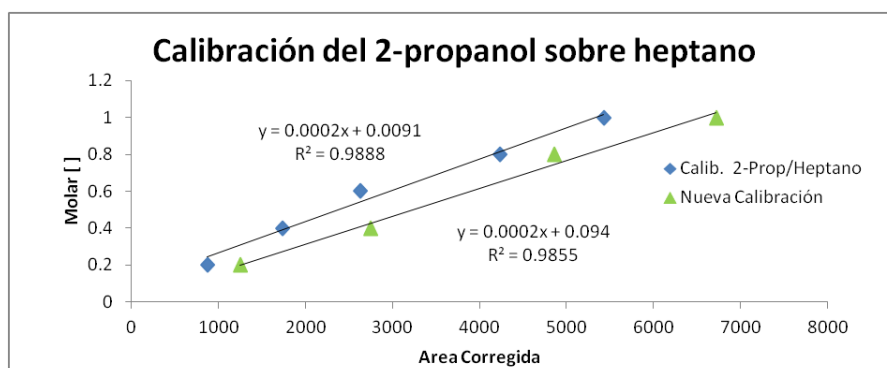
$$Correc.Prom = \frac{843.99 + 901.16}{2} = 872.5766$$

Se hace lo mismo para todas las muestras y sus duplicados. Una vez hecho esto se promedia las correcciones de cada concentración junto con sus duplicados, y con esto se tienen los valores de área corregida correspondiendo a cada concentración. Los resultados (obtenidos como área de la señal para cada compuesto) se anexaron en la Tabla A1 mostrada a continuación.

Tabla A.1 Manejo de datos obtenidos para la calibración del 2-propanol sobre heptano. Las primeras 4 columnas son usadas para los cálculos de la preparación de dichas muestras. “dato 1” y “dato 2” son los valores de respuesta reportados por el cromatógrafo, “correc1.” y “correc2” son los valores corregidos. La última columna muestra los promedios calculados: arriba del factor de respuesta del I.S y abajo los promedios de los valores corregidos para hacer la pareja ordenada de datos.

Calibración con el Heptano				5 ml	60 gr/mol	0.876 gr/ml		IS Prom
		Internal Stand	2-Propanol					74791.12759
M	moles	vol	vol DHN	dato1	dato 2	correc1	correc2	Average Prom
0.2	0.001005025 mol	68.84881026 micro LI	4931.15119 micro LI	75072.2 847.16455	74927.1 902.79883	843.992742	901.1604944	872.5766183
0.4	0.00201005 mol	137.6976205 micro LI	4862.30238 micro LI	74913.9 1731.0653	75056.8 1740.46924	1728.22835	1734.308643	1731.268496
0.6	0.003015075 mol	206.5464308 micro LI	4793.45357 micro LI	73211.4 2440.57764	73321.2 2717.85913	2493.23949	2772.346183	2632.792837
0.8	0.004020101 mol	275.395241 micro LI	4724.60476 micro LI	71812.06 4158.69287	75293.77 4170.35	4331.21302	4142.509784	4236.861401
1	0.005025126 mol	344.2440513 micro LI	4655.75595 micro LI	77781.06 5602.5737	75134.1617 5482.858	5387.20872	5457.825348	5422.517032

Esta pareja de datos es la que se utilizó para construir la gráfica de *concentración conocida Vs. Área corregida* que se muestra a continuación. (Ver Figura A2)



Molar []	Area
0.2	872.576618
0.4	1731.2685
0.6	2632.79284
0.8	4236.8614
1	5422.51703

Fig. A2. Pareja de datos y curva de calibración del 2-propanol sobre heptano para analizar las muestras de los ensayos de adsorción. Los datos en verde corresponden a una nueva calibración hecha por cuestiones de cambio de la columna.

El procedimiento anterior se hizo de igual forma para el 2-propanol sobre metanol, y para el m-cresol sobre ambos I.S también.