

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

MONTAJE Y PUESTA A PUNTO DE UNA MICROBALANZA CAHN 1000 PARA LA MEDICIÓN DE SUPERFICIE ESPECÍFICA DE SÓLIDOS MICROPOROSOS

Trabajo Especial de Grado presentado ante
la Ilustre Universidad Central de Venezuela
por los Brs. Grimán M. Jesús M. y
Pamelá A. Maryoska C.

Caracas, Noviembre de 2009

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

MONTAJE Y PUESTA A PUNTO DE UNA MICROBALANZA CAHN 1000 PARA LA MEDICIÓN DE SUPERFICIE ESPECÍFICA DE SÓLIDOS MICROPOROSOS

TUTOR ACADÉMICO: Prof. Luis V. García Berfón.

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela
por los Brs. Grimán M. Jesús M. y
Pamelá A. Maryoska C.
Para optar al Título
de Ingeniero Químico.

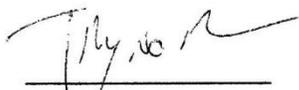
Caracas, Noviembre de 2009

Caracas, Noviembre de 2009.

Los abajo firmantes, miembros del jurado designado por el consejo de Escuela de Ingeniería Química, para evaluar el Trabajo Especial de Grado presentado por los bachilleres: Grimán M. Jesús M. y Pamelá A. Maryoska C., titulado:

**“MONTAJE Y PUESTA A PUNTO DE UNA MICROBALANZA CAHN 1000
PARA LA MEDICIÓN DE SUPERFICIE ESPECÍFICA DE SÓLIDOS
MICROPOROSOS”**

Considerando que el mismo cumple con los requisitos exigidos por el plan de estudio conducente al Título de Ingeniero Químico, y sin que ello signifique que se hacen solidarios con las ideas expuestas por los autores, lo declaran APROBADO.



Prof. Trino Romero.
(Jurado)



Profa. Adriana García.
(Jurado)



Prof. Luis V. García B.
(Tutor académico)



Facultad de Ingeniería



Universidad Central de Venezuela

ACTA MENCIÓN HONORÍFICA

Los abajo firmantes, miembros del Jurado Examinador del Trabajo Especial de Grado de los Bachilleres: **Maryoska C. Pamelá A. CI: 13.646.309** y **Jesús M. Grimán M., CI: 16.309.736**, cuyo título es "MONTAJE Y PUESTA A PUNTO DE UNA MICROBALANZA CAHN 1000 PARA LA MEDICIÓN DE SUPERFICIE ESPECÍFICA DE SÓLIDOS MICROPOROSOS", queremos dejar constancia del excelente nivel del trabajo realizado, ya que el mismo en cuanto a su ejecución, presentación y utilidad de los resultados ameritó que se le asignara la nota máxima obtenible en estos casos: Veinte puntos (20).

Así mismo, hemos decidido concederle **Mención Honorífica** como un reconocimiento a la excelencia del trabajo realizado, el cual permitió el montaje y la puesta a punto de una Micro Balanza Cahn 1000 en condiciones de severas restricciones tanto económicas, como para la importación de instrumentos y partes necesarias para lograr los objetivos planteados, lo cual ameritó la gestión por parte de los autores de la participación de profesionales de diferentes áreas del conocimiento y la utilización de alternativas novedosas que permitieron el ensamblaje de un sistema para la caracterización textural de sólidos microporosos.

Dado en Caracas, a los dieciséis días del mes de noviembre de dos mil nueve.

Profesora Adrijana García
Jurado Principal

Profesor Trino Romero
Jurado Principal

Profesor Luis V. García B.
Tutor

"Hacia los 50° Aniversario del Aula Magna de la UCV"

DEDICATORIA

Dedicatoria de Jesús Grimán

*A Dios, Absoluto.
A mi madre Silenia, infinito amor.
A mi Padre Juan,
ejemplo de superación.
A mi hermano José, Padre y Maestro.
A mi hermana Ivette,
entrega incondicional.
A mi sobrino Luis Alejandro,
primer hijo.
A mis tíos, padres desde siempre.
A mi familia entera, amor puro.
A la Vida.*

Dedicatoria de Maryoska Pamelá

*A Luz y Oscar, lo mejor de mi vida,
por su infinito amor,
comprensión y dedicación.
A Julieta, Ana Irma, Demetrio y Julio,
por su apoyo, cariño,
ejemplo de lucha y trabajo.
A mi Pachi con amor y cariño.
A los que se fueron antes...
Siempre los tengo presente.
Para ti, no dejes de cumplir tus sueños
y metas, nunca es tarde
para terminar lo que empezaste.*

AGRADECIMIENTOS

- A Dios por sobre todas las cosas.
- A la Ilustre Universidad Central de Venezuela, a la Facultad de Ingeniería, a la Escuela de Ingeniería Química, al núcleo de Ingeniería Cagua y a cada uno de sus miembros por permitirme ser *UCEVISTA* y brindarme una formación integral.
- Al Profesor Luis García Berfón, por ser excelente Maestro, Tutor, Profesor, Amigo y ejemplo a seguir. Gracias por la enseñanza, disposición y oportunidad brindada.
- A mis Padres, gracias por hacer de mí lo que soy hoy en día.
- Al Sr. Armando Martínez, por su excelente trabajo, oportuna ayuda, buenos consejos y divertidas anécdotas que hicieron más agradable cada día, es un privilegio haber compartido este período de tiempo.
- Al Profesor Carmelo Bolívar de la Facultad de Ciencias por toda la ayuda y asesoría prestada durante el desarrollo del Trabajo Especial de Grado.
- A los Profesores Trino Romero, Jhonny Vásquez, Humberto Kum y Adriana García, por su apoyo y colaboración.
- A los Maestros Nelson MacQuhae y Marta Serpa, por sus enseñanzas.
- A Raymond Gosling y Oswaldo Guedez, por su vital ayuda en la compra y traslado del equipo unidad de control de la Microbalanza Cahn 1000 y rollo de hilo de sujeción de Niquel-Cromo.
- A las Profesoras Tamara Pérez y Mercedes Arocha, de la Escuela de Ingeniería Eléctrica por su valiosa colaboración.
- A David Useche, por su contribución y sugerencias.
- A los estudiantes de la Escuela de Ingeniería Eléctrica Jonathan, Mario, Leonel, Liu, por su tiempo, conocimientos y ayuda.
- A la Profesora Marta Mediavilla, por su oportuna ayuda y colaboración.
- A nuestros compañeros de Laboratorio de Refinación y Petroquímica, los tesisistas Ricardo Olejnik y Sergio Castillo, por su incondicional apoyo y ayuda.
- Al Ing Guandis Mesones por su incondicional ayuda.

- A Jesús Grimán por ser un gran compañero de Tesis.
- A Julio, Leudith e Iraida, por su presta colaboración.
- A mi tía Mary, mis primas Pachi y Daniela, por los años compartidos.
- A Francisco García por su apoyo y cariño.
- A la Sra. Gerónima Hernández y familia, por ser mi segundo hogar en los años de estudio.
- A la Sra. Margarita Rangel, Sr. Manuel Ruí, Ronald, Nai y Sebastián, por sus atenciones y cariño.
- A cada uno de mis amigos del colegio, universidad, trabajo, fiestas, juegos, paseos, de paso o de por vida, gracias por ser y estar en cada momento. En especial, a Alejandra Linares, Yarubí Fajardo, Rogers Rodríguez.
- A nuestras familias por ser tan inmensas en cantidad, calidad, solidaridad, comprensión, cariño, amor y unión, infinitas gracias.
- A todos los que de una u otra forma colaboraron en el desarrollo y culminación exitosa de esta investigación, mil gracias.

Grimán M. Jesús M., Pamelá A. Maryoska C.

**MONTAJE Y PUESTA A PUNTO DE UNA MICROBALANZA
CAHN 1000 PARA LA MEDICIÓN DE SUPERFICIE
ESPECÍFICA DE SÓLIDOS MICROPOROSOS**

**Tutor Académico: Prof. Luis V. García Berfón. Tesis. Caracas, U.C.V. Facultad
de Ingeniería. Escuela de Ingeniería Química. 2009, 74p.**

Palabras Claves: Sólidos microporosos, Zeolitas, Superficie Específica, Microbalanza.

En el presente trabajo se realizó el montaje y puesta a punto de una Micro Balanza Cahn 1000 acoplada a un sistema de alto vacío, la cual es empleada para la caracterización de sólidos microporosos. El trabajo consistió en la instalación de una mesa de acero al carbono y la construcción de una estructura que sirvió de soporte a todo el sistema, una bomba mecánica marca Leybold, una bomba difusora de aceite de silicona, un sistema de enfriamiento que opera a 15 °C para condensar el aceite de silicona en la bomba difusora, válvulas de cierre rápido y válvulas de aguja para alto vacío, un sistema digital al cual se acoplaron medidores de bajo vacío y de alto vacío, se instaló la Micro Balanza Cahn 1000 y el sistema analógico de control, la salida del sistema analógico se conectó a un multímetro digital, con salida RS232 marca Protek 506. La salida RS232 del multímetro se acopló al puerto serial de una computadora de escritorio Pentium IV donde se registró la señal proveniente del multímetro.

Una vez instalado el sistema se procedió a calibrar la Micro Balanza Cahn 1000 para lo cual, se procedió a ajustar el cero de la misma colocando pesas para tarar la diferencia entre las masas de las canastas de tara y de medida. Luego de lo cual se colocaron pesas de diferente valor y se procedió a registrar la salida en mili-voltios correspondiente mediante el multímetro digital y construyó la curva de calibración de la microbalanza. Para la puesta a punto del sistema se le determinó la superficie específica de una zeolita HY patrón. Los resultados indicaron que la diferencia entre la superficie específica medida fue inferior al 2%, este resultado permite concluir que el montaje y la puesta a punto de la Micro Balanza Cahn 1000 fue exitoso.

ÍNDICE

CONTENIDO	Pág.
ÍNDICE DE FIGURAS _____	xii
ÍNDICE DE TABLAS _____	xiii
SÍMBOLOS _____	xiv
INTRODUCCIÓN _____	1
CAPÍTULO I _____	3
FUNDAMENTOS DE LA INVESTIGACIÓN _____	3
1.1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA _____	3
1.2. ANTECEDENTES _____	5
1.3. OBJETIVOS _____	8
1.3.1. OBJETIVO GENERAL _____	8
1.3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS _____	8
CAPÍTULO II _____	9
MARCO TEÓRICO _____	9
2.1. SÓLIDOS POROSOS _____	9
2.1.1. DESCRIPCIÓN CUALITATIVA _____	9
2.1.2. ORIGEN DE LAS ESTRUCTURAS DE PORO _____	10
2.1.3. DESCRIPCIÓN CUANTITATIVA _____	11
2.1.4. CLASIFICACIÓN DEL TAMAÑO DE POROS _____	12
2.2. SÓLIDOS POROSOS: ZEOLITAS _____	13
2.2.1. DEFINICIÓN _____	13
2.2.2. CLASIFICACIÓN _____	15
2.2.3. CARACTERÍSTICAS GENERALES _____	16
2.2.4. APLICACIÓN INDUSTRIAL _____	17
2.2.5. ZEOLITA OBJETO DE ESTUDIO _____	20
2.2.5.1. Zeolita Y _____	20
2.2.5.2. Zeolita ZSM-5 _____	21
2.3. EQUILIBRIO DE ADSORCIÓN _____	23

2.3.1. RELACIONES DE EQUILIBRIO _____	24
2.3.2. ISOTERMAS DE ADSORCIÓN _____	26
2.3.2.1. Clasificación _____	26
2.3.2.2. Método del punto A _____	28
2.3.2.3. Isoterma de Langmuir _____	30
2.3.2.4. Isoterma de Dubinin _____	31
2.4. DIFUSIÓN EN PARTÍCULAS POROSAS _____	33
2.4.1. COEFICIENTE DE DIFUSIÓN _____	34
2.4.1.1. Determinación de coeficientes de difusión _____	36
2.4.1.1.1. Método de aproximación a tiempos cortos _____	36
2.4.1.1.1. Método de aproximación a tiempos largos _____	36
2.5. MICROBALANZA CAHN 1000 _____	38
2.5.1. PRINCIPIO DE MEDIDA _____	38
2.5.2. DESCRIPCIÓN DEL EQUIPO _____	38
CAPÍTULO III _____	41
METODOLOGÍA _____	41
3.1 DISEÑO Y MONTAJE DE LA MICROBALANZA _____	41
3.1.1 DISEÑO DEL SISTEMA DE LA MICROBALANZA _____	41
3.1.2 MONTAJE DE LA MICROBALANZA _____	41
3.2. CALIBRACIÓN DE LA MICROBALANZA CAHN 1000 _____	42
3.3 DETERMINACIÓN DE LA ZONA ISOTÉRMICA DEL HORNO _____	43
3.4 PUESTA A PUNTO DE LA MICROBALANZA _____	44
CAPÍTULO IV _____	45
PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS _____	45
4.1. MONTAJE DEL SISTEMA _____	45
4.2. CALIBRACIÓN DE LA MICROBALANZA _____	52
4.3. DETERMINACIÓN DE LA ZONA ISOTÉRMICA DEL HORNO _____	53
4.4. PUESTA A PUNTO DE LA MICROBALANZA CAHN 1000 _____	53
4.4.1 Adsorción de la Zeolita HY con nitrógeno _____	55
4.4.2 Adsorción de la Zeolita HZSM-5 con nitrógeno _____	59
CAPÍTULO V _____	63

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	63
5.1. CONCLUSIONES	63
5.2. RECOMENDACIONES	64
CAPÍTULO VI	65
BIBLIOGRAFÍA	65
APÉNDICES	67
APÉNDICE A	67
CÁLCULO TIPO DE LA SUPERFICIE ESPECÍFICA DE LA ZEOLITA HY	67
APÉNDICE B	68
REQUIRIMIENTOS DEL SISTEMA	68
APÉNDICE C	69
MANUAL DE OPERACIÓN DE LA MICROBALANZA CAHN 1000	69

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA	Pág.
<i>Figura N°1: Corte transversal esquemático de un sólido poroso</i> _____	10
<i>(IUPAC, 1994).</i> _____	10
<i>Figura N°2: Representación esquemática de una zeolita Y</i> _____	21
<i>Figura N°3: Unidades de construcción de las estructuras de las zeolitas</i> _____	22
<i>ZSM-5 y ZSM-11</i> _____	22
<i>Figura N°4: Micrografía de la zeolita ZSM-5</i> _____	22
<i>Figura N°5: Sistema poroso de la zeolita ZSM-5.</i> _____	23
<i>Figura N°6: Isotermas de adsorción</i> _____	25
<i>Figura N°7: Isostéresis de adsorción</i> _____	25
<i>Figura N°8: Los seis tipos de isotermas de adsorción según la clasificación del</i> <i>IUPAC de 1985</i> _____	27
<i>Figura N°9: Isoterma de adsorción de un sólido microporoso.</i> _____	29
<i>Método del Punto A</i> _____	29
<i>Figura N°10: Esquema de la unidad de pesado de la microbalanza</i> _____	40
<i>Figura N°11 (a) Mesa de soporte. (b) Estructura metálica. (c) Mesa y estructura</i> <i>acoplada.</i> _____	45
<i>Figura N°12 Sistema de vacío</i> _____	46
<i>Figura N° 13 Sensor de bajo vacío</i> _____	46
<i>Figura N°14 Sistema de enfriamiento</i> _____	47
<i>Figura N°15 (a) Trampa de nitrógeno, (b) sensor de alto vacío, (c) indicador de</i> <i>vacío</i> _____	48
<i>Figura N°16 (a) Conjunto de válvulas, (b) Manómetro (M1), (c) Toma Muestra (TM).</i> _____	49
<i>Figura N° 17 (a) Sistema de pesado, (b) Canasta tara, (c) Bulbo, Tubo y Pinza</i> ____	49
<i>Figura N°18 (a) Horno tubular (H1), (b) Controlar de temperatura (C1),</i> _____	50
<i>(c) Sección de tratamiento térmico.</i> _____	50
<i>Figura N°19 (a) Módulo de control, (b) Multímetro Protek 506,</i> _____	51
<i>(c) Computador Personal.</i> _____	51
<i>Figura N°20 Microbalanza Cahn 1000 (a) parte frontal, (b) parte posterior</i> _____	51
<i>Figura N°21 Curva de Calibración Microbalanza Cahn 1000</i> _____	52
<i>Figura N°22 Zona isotérmica del horno tubular</i> _____	53
<i>Figura N°23 (a) Termo con nitrógeno líquido, (b) Proceso de Adsorción de</i> <i>Nitrógeno</i> _____	54
<i>Figura N° 24 Isoterma de adsorción Zeolita HY</i> _____	56
<i>Figura N° 25 Isoterma de adsorción Zeolita HZSM-5</i> _____	60
<i>Figura N°26 Diagrama del sistema de adsorción</i> _____	74

ÍNDICE DE TABLAS

TABLA	Pág.
<i>Tabla N°1: Clasificación del tamaño de poros</i> _____	13
<i>Tabla N°2: Clasificación de las zeolitas de acuerdo al número de átomos de oxígeno en la abertura y de acuerdo al diámetro de poro</i> _____	16
<i>Tabla N°3: Características generales de las zeolitas</i> _____	16
<i>Tabla N°4: Aplicación industrial de las zeolitas</i> _____	19
<i>Tabla N° 5 Condiciones de operación del nitrógeno</i> _____	54
<i>Tabla N° 6 Resultados de la adsorción con nitrógeno de la Zeolita HY</i> _____	55
<i>Tabla N° 7 Datos para la isoterma de adsorción Zeolita HY</i> _____	56
<i>Tabla N° 8 Área de Superficie Específica de la Zeolita HY</i> _____	57
<i>Tabla N° 9 Resultados de la validación de la Microbalanza para la Zeolita HY</i> ____	58
<i>Tabla N° 10 Resultados de la adsorción con nitrógeno de la Zeolita HZSM-5</i> ____	59
<i>Tabla N° 11 Datos para la isoterma de adsorción Zeolita HZSM-5</i> _____	60
<i>Tabla N° 12 Área de Superficie Específica de la Zeolita HYZSM-5</i> _____	61
<i>Tabla N° 13 Resultados de la validación de la Microbalanza para la Zeolita HZSM-5</i> _____	62
<i>Tabla N°14 Requerimientos del Sistema</i> _____	68

SÍMBOLOS

a, a _p , s: área superficial específica	(L ² /M)
A _M : área de la molécula de nitrógeno	(L ²)
D: coeficiente de difusión	(L ² /t)
d: densidad del adsorbato	(M/L ³)
D _i /r _o ² : razón entre el coeficiente de difusión y el radio de los cristales	(t ⁻¹)
E: potencial de adsorción	(FL/mol)
J: densidad de corriente de partículas	(mol/L ² t ²)
K: coeficiente de adsorción	(-)
m: masa del adsorbato	(M)
M _∞ : masa adsorbida cuando se alcanza el equilibrio	(M)
M _t : masa adsorbida para un tiempo t	(M)
N _A : número de avogadro	(moléculas, átomos, iones/mol)
P: presión	(F/L ²)
P _o : presión de saturación del adsorbato	(F/L ²)
PM: peso molecular	(M/mol)
q: masa adsorbida por unidad de masa de zeolita activada	(M)
q _m : cantidad de masa máxima adsorbida	(M)
R: constante universal de los gases	(FL/Tmol)
r _o : radio del cristal de zeolita	(L)
T: temperatura	(T)
t: tiempo	(t)
T _c : temperatura crítica	(T)
V: Volumen	(L ³)
V _a : Volumen de gas adsorbido por gramo de sólido en el punto A	(L ³)

SÍMBOLOS (Continuación)

V _p : Volumen de poro	(L ³)
W: masa de la muestra para cada P	(M)
W _a : masa adsorbida de la muestra	(M)
W _o : masa inicial de la muestra	(M)
ε: porosidad	(-)
ρ: densidad	(M/L ³)
θ: diámetro de poro	(L)

INTRODUCCIÓN

La construcción de isotermas de adsorción empleando análisis termogravimétricos es un método frecuentemente utilizado en la caracterización de sólidos microporos; la cual hace posible la determinación de ciertas propiedades adsorptivas y de tamiz molecular como área superficial, volumen de microporo, superficie activa, dimensiones de microporo, coeficiente de difusividad, entre otros; que cuantifican el grado de actividad catalítica de los sólidos microporosos.

Empleando la microbalanza Cahn 1000, pueden caracterizarse sólidos microporosos por termogravimetría; con el fin de proporcionar mejoras en los procesos de adsorción y separación de gases, procesos catalíticos e intercambio iónico. Por tal razón, se ha planteado como objetivo general del presente Trabajo Especial de Grado el montaje y puesta a punto de una microbalanza Cahn 1000 para la medición de superficie específica de sólidos microporosos, mediante la construcción de isotermas de adsorción por termogravimetría.

Los objetivos específicos trazados para dar cumplimiento con el objetivo general, fueron: i) la instalación de una microbalanza Cahn 1000 en el Laboratorio de Refinación y Petroquímica en la Escuela de Ingeniería Química de la Universidad Central de Venezuela, ii) la instalación de un sistema de alto vacío conectado a la microbalanza Cahn 1000, iii) la instalación de un horno tubular para el tratamiento térmico de las muestras a ser empleadas en la microbalanza Cahn 1000 y iv) la puesta a punto de la microbalanza Cahn 1000, mediante la evaluación del área superficial específica de una zeolita HY y HZSM-5.

El Trabajo Especial de Grado es presentado bajo la siguiente estructura: En el Capítulo I se exponen los fundamentos de la investigación, en el mismo se plantea el problema explicando la importancia del montaje y puesta a punto de la microbalanza Cahn 1000 en el Laboratorio de Refinación y Petroquímica de la Universidad Central de Venezuela; además se resumen las más destacadas investigaciones y trabajos realizados que sirven de antecedentes de la investigación y por último los objetivos

planteados, tanto el general como los específicos; en el Capítulo II se concentra el marco teórico que sustenta la investigación; allí se dan a conocer los aspectos más significativos relacionados con los sólidos porosos, la características de la zeolita objeto de estudio (HY y HZSM-5), el equilibrio en el proceso de adsorción, la difusión en partículas porosas y finalmente la descripción de las partes y funcionamiento de la microbalanza Cahn 1000; en el Capítulo III se expone la metodología seguida a fin de alcanzar los objetivos propuestos; en el Capítulo IV son presentados los resultados del estudio y sus respectivos análisis; en el Capítulo V se sintetizan las conclusiones y las recomendaciones derivadas del análisis de los resultados obtenidos y finalmente en el Capítulo VI son presentadas las referencias bibliográficas utilizadas en la construcción del basamento teórico.

CAPÍTULO I

FUNDAMENTOS DE LA INVESTIGACIÓN

A continuación se exponen las bases sobre las cuales se sustenta la investigación:

1.1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

En el mundo de la ingeniería ocurren constantes cambios en los diversos procesos que conforman la línea de producción, de manera que cada cambio va orientado a cumplir las exigencias del mercado; es por ello que la industria petrolera y la química se han avocado al mejoramiento de sus procesos y desarrollo de nuevas tecnologías con el fin de mejorar sus productos. Tal es el caso de los procesos de adsorción de gases, intercambio iónico y en procesos catalíticos, que mediante la utilización de materiales microporosos, como los carbones activados, alúminas, sílice y zeolitas han optimizado los procesos debido a las propiedades y características predominantes de este tipo de sólidos, entre las cuales se pueden citar: elevada capacidad de adsorción, facilidad de intercambio iónico y elevada área de superficie activa.

La capacidad de adsorción y actividad catalítica de este tipo de materiales está fuertemente determinada por las propiedades de su textura tales como su superficie interna, geometría de poro, distribución de tamaño de poro e irregularidad de superficie.

La microestructura de los materiales microporosos puede ser inferida a partir de la adsorción física de gases y vapores de diferentes tamaños y polaridades, mediante la construcción de la isoterma de adsorción. Actualmente, el modelo de Dubinin y sus modificaciones (Dubinin-Radushkevich, Dubinin-Astakhov), son aceptados como los únicos capaces de reproducir el proceso de adsorción en sólidos microporosos. La isoterma de adsorción es generalmente determinada a través de dos

métodos, el método volumétrico, el cual determina la cantidad de gas presente en el sistema mediante la medición de la presión, volumen y temperatura. En este sistema el adsorbente es sometido en un sistema cerrado a una cierta cantidad de gas, para luego determinar manométricamente el volumen de gas adsorbido cuando el equilibrio es alcanzado. El método gravimétrico, que consiste en medir la cantidad de gas o vapor adsorbido, por medio del pesado de la muestra en un sistema cerrado, para lo cual se emplea una microbalanza tipo McBain (Breck, 1974 y Giannetto et al, 2000).

De allí el interés de realizar caracterizaciones de los materiales microporosos, a través de estudios termogravimétricos, que permitan determinar ciertas propiedades adsorptivas y de tamiz molecular como área superficial, volumen de microporo, superficie activa, dimensiones de microporo, coeficiente de difusividad, entre otros, que indican el grado de actividad catalítica de los sólidos microporosos; es decir, se puede determinar si un sólido microporoso presenta un bloqueo de la microporosidad, que impida o dificulte el acceso de las moléculas de reactivos a los sitios activos del sólido microporoso (catalizador) que se encuentran mayormente en el interior de los microporos.

En la actualidad la Escuela de Ingeniería Química de la Universidad Central de Venezuela, disponía de una microbalanza Cahn 1000 en desuso, mediante la cual se pueden realizar análisis termogravimétricos de sólidos microporosos que permitan la caracterización de los mismos con la finalidad de proporcionar mejoras en los procesos de adsorción y separación de gases, procesos catalíticos e intercambio iónico. Por las razones arriba indicadas, el objetivo general del presente Trabajo Especial de Grado es el montaje y puesta a punto de la microbalanza Cahn 1000 en el Laboratorio de Refinación y Petroquímica.

1.2. ANTECEDENTES

Es ampliamente conocido que un sólido poroso, puede tomar volúmenes relativamente grandes de gas condensable. En 1777 Fontana notó que carbón recientemente calcinado, enfriado con mercurio, fue capaz de tomar varias veces su propio volumen de diversos gases; el mismo año Scheele, registró que “aire” expelido por carbón en calentamiento es tomado nuevamente en enfriamiento.

Tempranamente se observó que los volúmenes de gas tomados variaban de un carbón a otro y de un gas a otro. Al respecto, de Saussure en 1814 se anticipó a los estudios actuales sobre la materia, sugiriendo que la eficiencia del sólido dependía del área de la superficie expuesta. Por otra parte, Mitscherlich en 1843, enfatizó el rol de los poros en el carbón y estimó sus diámetros promedio en 1/2400 pulgadas. Estos dos factores, área superficial y porosidad son reconocidos actualmente como partes complementarias en el fenómeno de adsorción, no sólo sobre carbones sino también sobre un amplio rango de otros sólidos (Gregg et al, 1982).

El término adsorción propuesto por Kayser en 1881, se utilizaba inicialmente para caracterizar la condensación de gases en superficies de alta accesibilidad (superficie externa). Actualmente la adsorción es un concepto internacionalmente aceptado, a través del cual se indica el enriquecimiento (adsorción positiva o simplemente adsorción) o empobrecimiento (adsorción negativa) de uno o más componentes en la capa superficial de los sólidos. En 1909, McBain propuso utilizar el término sorción, común para la adsorción sobre la superficie externa, en referencia a la adsorción (penetración de las moléculas hacia el interior del cuerpo sólido) y por último para la condensación capilar de los poros. Sin embargo, tal término (sorción) no encontró gran difusión, en tanto que por adsorción se entiende la retención (fijación) ya sea que ésta se efectúe tanto por el mecanismo de la condensación capilar, como por el de la adsorción superficial (Hernández, 1994).

Dubinin y sus colaboradores en 1958, trataron el problema de los microporos empleando la teoría del potencial, formulada originalmente por Polanyi en 1914. De

acuerdo con el tratamiento de Polanyi, el “espacio de adsorción” en la vecindad de la superficie de un sólido, está caracterizado por una serie de superficies equipotenciales.

El trabajo de Dubinin, fue modificado por Kaganer en 1959, a fin de obtener un método para calcular la superficie específica de la isoterma de adsorción. Kaganer concentró su atención a la región de monocapa y asumió que ésta es la distribución del potencial de adsorción. Ese año, Kaganer usó geles de sílica, diversos tipos de carbón y alúmina como adsorbentes y nitrógeno como adsorbato, para luego comparar las capacidades de monocapa.

Hobson en 1959, sometió a prueba el método de Kaganer, utilizando vidrio Pyrex de área geométrica conocida como adsorbente, midiendo la adsorción de nitrógeno a -195 K y presiones por debajo de 10^{-9} torr. Ese mismo año, Bond y Spencer, seleccionaron neón como adsorbato y midieron la isoterma de adsorción a temperatura ambiente o muy cercana a la misma.

Kaganer en 1961, llevó a cabo estudios análogos a los realizados en 1959, utilizando en esta ocasión argón y kriptón como adsorbatos.

Armstrong y Hobson en 1963, extendieron el estudio previamente realizado por Hobson a otros varios especímenes de vidrio Pyrex.

Jones y Marsh en 1964, utilizaron dióxido de carbono como adsorbato para la determinación de la superficie específica de carbones microporosos.

Las microbalanzas que poseen sensibilidades del rango de los microgramos, han resultado apropiadas en la determinación de las isotermas de adsorción. Una de las primeras microbalanzas de vacío desarrolladas para las mediciones de adsorción fue la de Donau, la cual se basó en el modelo más temprano de Nernst. Una de las aplicaciones clásicas que involucran microbalanzas de vacío en estudios de adsorción, fue llevada a cabo por Barrett, Birnie y Cohen, los cuales midieron la adsorción de vapor de agua sobre superficies de sílica.

La balanza descrita por Gulbransen es una simple y robusta construcción, diseñada originalmente para estudiar de la masa ganada por los metales durante su oxidación; que posteriormente fue adaptada para mediciones de adsorción.

Bering y Serpinski, así como Kiselev, han descrito también microbalanzas desarrolladas para estudios de adsorción. La Sartorius Electronic Microbalance, basada en un diseño propuesto por Gast, destaca también como una microbalanza comercial empleada en mediciones de adsorción de nitrógeno y kriptón sobre sólidos de áreas tan bajas como 200 cm^2 . La balanza introducida por McBain y Bakr en 1926, resalta como una de las más ampliamente utilizadas en mediciones de adsorción (Gregg et al, 1982).

Otra de las balanzas comerciales manejadas en estudios gravimétricos, es la microbalanza Cahn. Precisamente, Llerena y Perera en 1991, caracterizaron diversas zeolitas mediante la adsorción física de moléculas de diferente diámetro cinético, empleando para ello una microbalanza Cahn 1000. En 1998, Mesones Guandis, modernizó el sistema de adquisición y control de la microbalanza Cahn 1000, a partir del desarrollo de una tarjeta de interfaz análogo digital

1.3. OBJETIVOS

En esta sección son presentados los objetivos planteados para la realización del Trabajo Especial de Grado.

1.3.1. OBJETIVO GENERAL

Realizar el montaje y la puesta a punto de una Microbalanza Cahn 1000 para la medición de superficie específica de sólidos microporosos.

1.3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- 1) Instalar una Microbalanza Cahn 1000 en el Laboratorio de Refinación y Petroquímica de la Escuela de Ingeniería Química de la Universidad Central de Venezuela.
- 2) Instalar un sistema de alto vacío conectado a la Microbalanza Cahn 1000.
- 3) Instalar un (1) horno tubular para el tratamiento térmico de las muestras a ser empleadas en la microbalanza Cahn 1000.
- 4) Realizar la puesta a punto de la Microbalanza Cahn 1000, mediante la evaluación del área superficial específica de zeolitas HY, utilizando N₂ como adsorbato.

CAPÍTULO II

MARCO TEÓRICO

2.1. SÓLIDOS POROSOS

2.1.1. DESCRIPCIÓN CUALITATIVA

Cualquier material sólido que contiene cavidades, canales o intersticios puede ser considerado como poroso. Con ayuda de la Figura N°1, pueden clasificarse los poros de acuerdo con su disponibilidad a un fluido externo. A partir de este punto de vista, una primera categoría de poros la conforman aquellos totalmente aislados de sus vecindades como la región (a), conocidos como poros cerrados. Esta clase de poros influyen las propiedades macroscópicas tales como densidad de volumen, fuerza mecánica y conductividad térmica, pero son inactivos en procesos de flujo de fluidos y adsorción de gases. Por otra parte, los poros que tienen canales de comunicación continuos con la superficie externa del cuerpo como (b), (c), (d) y (f) se conocen como poros abiertos. Algunos pueden estar abiertos solamente por uno de los extremos como en el caso de (b) y (f) y se denominan como poros ocultos. Otros pueden tener dos aperturas, como en las vecindades de (e) y son llamados poros atravesados. Otra clasificación de los poros es de acuerdo a su forma, pudiendo ser cilíndricos como (c) y (f), en forma de botella de tinta (b), en forma de embudo (d). Cerca pero diferente de la porosidad, se encuentra la rugosidad de la superficie externa, representada por (g). Para distinguir entre porosidad y rugosidad, una simple y conveniente distinción indica que una superficie rugosa no es un poro, a menos que la profundidad de la misma sea mayor que su anchura (IUPAC, 1994).

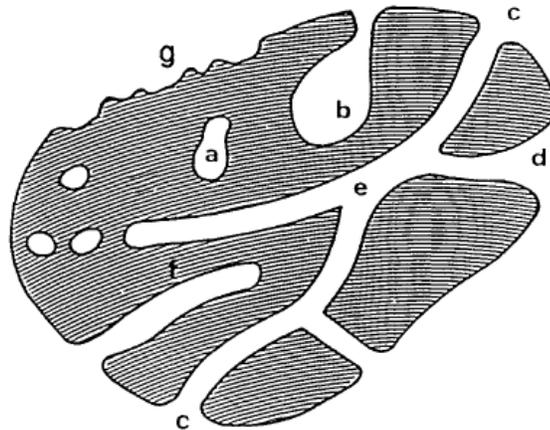


Figura N°1: Corte transversal esquemático de un sólido poroso (IUPAC, 1994).

2.1.2. ORIGEN DE LAS ESTRUCTURAS DE PORO (IUPAC, 1994)

Algunos materiales porosos son consolidados, existiendo como cuerpos relativamente rígidos cuyas dimensiones exceden las de los poros, por varios órdenes de magnitud; tales materiales se denominan *aglomerados*. Otros son no consolidados y son arreglos no rígidos de partículas individuales empaquetadas de manera más o menos suelta; tales son llamados *agregados*. Las partículas por sí mismas pueden ser no porosas (arena, por ejemplo) y estar rodeadas por una red de vacíos interpartícula, con propiedades dependientes sólo del tamaño, forma y manera de empaquetado de las partículas constituyentes. En otros casos (ciertos catalizadores), las partículas por sí mismas pueden ser significativamente porosas, por lo que puede ser necesario distinguir entre vacíos internos (o intrapartícula) y espacios interpartícula. En general, los poros internos serán más pequeños tanto en tamaño como en volumen total, que los vacíos entre las partículas; sin embargo, pueden frecuentemente proveer la contribución dominante al área superficial del sólido.

La distinción entre materiales consolidados y no consolidados no es siempre clara. Pudiendo en ocasiones ocurrir interconversión entre ambos.

Los materiales porosos pueden formarse por varias rutas diferentes. En el primer caso, los poros son una característica inherente de las estructuras cristalinas particulares, como en el caso de las zeolitas y de algunas arcillas minerales. Tales poros intracristalinos son generalmente de dimensiones moleculares y forman redes altamente regulares. Una segunda clase de materiales porosos es formada por agregación y subsecuente consolidación de partículas pequeñas, como en el caso de algunos geles inorgánicos y cerámicas; estos procesos son constitutivos, dependiendo la estructura final principalmente del arreglo de las partículas primarias y de su tamaño. Una tercera vía es descrita como sustractiva, en la cual son removidos selectivamente ciertos elementos de una estructura original para crear poros; en esta categoría destacan la formación de óxidos metálicos porosos por descomposición térmica de hidróxidos, carbonatos, nitratos, oxalatos y vidrios porosos. Resaltan también en esta última ruta, algunas membranas poliméricas porosas orgánicas y de una manera más compleja aunque relacionada con el mismo mecanismo, la activación de carbones.

Finalmente, la estructura de poros de plantas y tejidos animales, está determinada por procesos naturales de división celular y de auto-organización, los cuales son aún pobremente entendidos.

2.1.3. DESCRIPCIÓN CUANTITATIVA (IUPAC, 1994)

La *porosidad* puede ser definida como la fracción ε del volumen aparente de la muestra, la cual es atribuida a los poros detectados por la ecuación N° 1. $\varepsilon = V_p/V$

(Ecuación N°1)

El valor de esta fracción depende del método utilizado (determinación geométrica, desplazamiento de fluido) en la determinación del volumen aparente V ,

el cual excluye los vacío interpartícula y del empleado en la estimación del volumen de poro V_p (adsorción, condensación capilar, desplazamiento de fluido, ultrasónicos).

El *área superficial específica* (a, a_p o s) se define como el área accesible de la superficie del sólido por unidad de masa de material. La misma depende también del método y de las condiciones experimentales empleadas (tamaño molecular del adsorbato, longitud de onda de la radiación, etc.).

El *tamaño de poro* es la propiedad de mayor importancia en las aplicaciones prácticas de materiales porosos. Los problemas antes mencionados respecto al área superficial específica resultan complicados por el hecho de que la forma del poro suele ser altamente irregular y variable, conduciendo a una variedad de definiciones de tamaño. Más aún, los sistemas porosos consisten en redes interconectadas, de manera que los resultados encontrados dependerán de la secuencia en la cual los poros sean encontrados dentro del método puesto en práctica (por ejemplo intrusión de mercurio). Por tales razones, las descripciones cuantitativas de la estructura de poro son frecuentemente basados en sistemas modelo.

2.1.4. CLASIFICACIÓN DEL TAMAÑO DE POROS (Gregg et al, 1982)

Los sistemas de poros de los sólidos son varios tipos diferentes. Los poros individuales pueden variar significativamente tanto en tamaño como en forma para un sólido dado y entre un sólido y otro. Una característica de interés especial para varios propósitos es el ancho de los poros, el diámetro de un poro cilíndrico o la distancia entre los lados de un poro en forma de ranura. Una clasificación conveniente de los poros de acuerdo a su ancho promedio, fue propuesta originalmente por Dubinin y adoptado oficialmente por la IUPAC; tal clasificación es mostrada en la Tabla N°1.

La base de la clasificación radica en el hecho que cada rango de tamaño, corresponde a los efectos característicos de adsorción, manifestados en su isoterma correspondiente. En los microporos, el potencial de interacción es significativamente mayor que en los poros más anchos debido a la proximidad de las paredes y la

cantidad adsorbida (a una presión relativa dada) es consecuentemente mayor. En los mesoporos, la condensación capilar con su lazo de histéresis característico, tiene lugar. En el rango de macroporos, los poros son tan anchos que es virtualmente imposible trazar la isoterma en detalle, porque las presiones relativas se hayan muy próximas a la unidad.

Las fronteras entre las diferentes clases dependen de la forma y de la naturaleza (especialmente la polarizabilidad) de la molécula adsorptiva. Así el valor más alto de ancho de poro (y consecuentemente de p/p_0) al cual se produce una mejor adsorción, el límite superior del rango de microporo, puede variar de un adsorbente a otro.

Frecuentemente la mejora del potencial de interacción y de la adsorción resultante, deja de ocurrir cuando el ancho de poro (y la correspondiente presión relativa) se mantiene por debajo del inicio del lazo de histéresis.

Tabla N°1: Clasificación del tamaño de poros

Tipo de Poro	Ancho de Poro
Microporos	< 2 nm
Mesoporos	(2-50) nm
Macroporos	> 50 nm

(IUPAC, 1994).

2.2. SÓLIDOS POROSOS: ZEOLITAS (Giannetto et al, 2000)

2.2.1. DEFINICIÓN

El término “zeolita” fue utilizado inicialmente para designar a una familia de minerales que presentaban como propiedades particulares el intercambio de iones y la desorción reversible de agua. Esta última propiedad dió origen al nombre genérico de zeolita, el cual se deriva de dos palabras griegas, *zeo*: que ebulle y *lithos*: piedra.

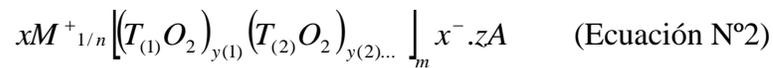
En 1963 apareció una definición histórica de zeolita, aportada por Smith: “...zeolita es un aluminio-silicato con una estructura que contiene cavidades ocupadas por iones y moléculas de agua, las cuales tienen gran libertad de movimiento, de tal modo que posibilitan el intercambio iónico y deshidratación reversibles...”. En un reciente estudio G. Vezzalini ha valorado esta definición de zeolita frente a la más reciente propuesta por la IZA: “una zeolita está caracterizada por una estructura de tetraedros enlazados que contiene cavidades en forma de canales y cajas que comúnmente están ocupadas por moléculas de agua y cationes. La estructura puede estar interrumpida por grupos (OH⁻, F⁻) que ocupan los vértices de los tetraedros los cuales no son compartidos con tetraedros adyacentes. Los canales son lo suficientemente largos para permitir el paso de especies huéspedes. En las fases hidratadas ocurre la deshidratación a temperaturas moderadas (fundamentalmente por debajo de 400°C) y esta es ampliamente reversible”. La autora considera que las diferencias fundamentales entre ambas definiciones son la indefinición en las especies químicas presentes en los tetraedros y la presencia de hidroxilos en los vértices de los tetraedros, aquellos que interrumpen la estructura.

Actualmente, el término zeolita engloba a un gran número de minerales naturales y sintéticos que presentan características estructurales comunes. Las definiciones más recientes reflejan las evidencias experimentales de estructuras cristalinas formadas por la combinación tridimensional de tetraedros donde no sólo aparecen átomos de Si y Al, sino también de átomos de B, Be, Co, Ga, Ge, Fe, P y Zn; unidos entre sí por átomos de oxígeno. Internamente estos sólidos presentan canales y cavidades de dimensiones moleculares en los cuales se encuentran cationes de compensación, moléculas de agua u otros adsorbentes y sales.

Debido a la microporosidad que presentan estas estructuras, la superficie interna es varias veces mayor que la externa (Llerena y Perera, 1991). La transferencia de materia entre el espacio intracristalino de los canales y cavidades y el

medio que rodea a la zeolita, está limitada por el diámetro de los poros de la zeolita, ya que sólo podrán ingresar o salir del espacio intracrystalino, aquellas moléculas cuyas dimensiones sean inferiores a un cierto valor crítico, el cual varía de una zeolita a otra.

La fórmula química de la celda unitaria de una zeolita según la más reciente definición puede escribirse como:



Donde:

M : catión de valencia n ($x > 0$)

T : $T_{(1)}, T_{(2)}, \dots$: elementos del esqueleto cristalino

A : agua, moléculas diversas, pares iónicos ($z > 0$)

2.2.2. CLASIFICACIÓN (Giannetto et al, 2000)

Una primera clasificación de las zeolitas aparece si se considera el número de átomos de oxígeno que forman los anillos o poros por los cuales se penetra el espacio intracrystalino.

Otra clasificación de las zeolitas, es de acuerdo al tamaño de los poros de las mismas.

Ambas clasificaciones son resumidas a continuación:

Tabla N°2: Clasificación de las zeolitas de acuerdo al número de átomos de oxígeno en la abertura y de acuerdo al diámetro de poro

Zeolita	Átomos de O en la abertura	Diámetro de poro (Å)	Ejemplos
Poro extragrande	≥ 14	$9 < \theta$	AIPO ₄ -8, VPI-5
Poro grande	12	$6 < \theta < 9$	Y, β , Ω , Mordenita
Poro mediano	10	$5 < \theta < 6$	ZSM-5, ZSM-11
Poro pequeño	8	$3 < \theta < 5$	Erionita, A, SAPO-34

(Giannetto et al, 2000).

2.2.3. CARACTERÍSTICAS GENERALES

Las características generales de las zeolitas, dependen esencialmente de su estructura y composición química (Giannetto et al, 2000). Algunas de tales características son resumidas en la Tabla N°3.

Tabla N°3: Características generales de las zeolitas

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

(Giannetto et al, 2000).

2.2.4. APLICACIÓN INDUSTRIAL (Giannetto et al, 2000)

Son múltiples las aplicaciones industriales de las zeolitas. A continuación se destacan algunas de éstas.

Adsorción: Puesto que la capacidad de adsorción de las zeolitas depende del volumen poroso y del diámetro de los poros, las mismas pueden ser empleadas como adsorbentes en procesos de purificación, así como también de separación.

Intercambio iónico: Silicoaluminatos muy ricos en aluminio, tales como las zeolitas A y X son usados como intercambiadores iónicos para disminuir la dureza de aguas domésticas e industriales y para la purificación de aguas servidas. Aprovechando tal capacidad, últimamente se han empleado algunas zeolitas como soporte de fertilizantes, drogas medicinales y desechos radioactivos.

Catalizadores y soporte de catalizadores: Múltiples procesos industriales de refinación, petroquímica y química fina usan catalizadores a base de zeolita. La sustitución de catalizadores convencionales por zeolitas en numerosos procesos se debe a mejoras en la actividad y en la selectividad. Dichas mejoras están vinculadas a una mayor acidez y/o a estructuras cristalinas que, por el tamaño de sus poros y cavidades, ejercen una selectividad geométrica o de forma, tanto a los reactivos y productos como a los estados de transición.

Otras propiedades, propias de las zeolitas naturales, son aprovechadas en procesos industriales que demandan grandes volúmenes de material y que acarrearían costos muy elevados si se utilizaran sólidos sintéticos. Las propiedades en cuestión son las siguientes:

Reactividad en estado sólido: Aprovechada en la producción de materiales de construcción, donde la zeolita se emplea como aditivo puzzolánico al cemento portland, árido ligero, para la elaboración de morteros y hormigones de alta resistencia.

Filtración: Las partículas de roca zeolítica son utilizadas como lecho bien empaquetado en la filtración mecánica de aguas, licores, aceites y otros líquidos; permitiendo la eliminación de partículas en suspensión y microorganismos. La existencia de una microporosidad en los cristales zeolíticos aporta un efecto de tamiz molecular que hace posible la extracción adicional de moléculas indeseables en los líquidos filtrados.

Composición química: Debido a su alto contenido en sílice y otros elementos como aluminio, metales alcalinos y alcalinos-térreos, las zeolitas naturales se han utilizado como materia prima en las industrias de cerámica y del vidrio, las cuales demandan grandes volúmenes de silicatos. La posibilidad de ajustar la composición de los cationes intercambiables en su estructura, hacen más atractivas a las zeolitas en la búsqueda de productos de alta calidad.

En la Tabla N°4, destacan algunos ejemplos de procesos industriales en los cuales son utilizadas las zeolitas.

Tabla N°4: Aplicación industrial de las zeolitas

ADSORCIÓN
<p>Purificación:</p> <ul style="list-style-type: none"> - Endulzamiento de gases (remoción de azufre del gas natural). - Purificación de gases industriales (adsorción de CO₂ y agua). - Anticontaminantes ambientales: <ol style="list-style-type: none"> i) Adsorción de NO_x y SO_x provenientes de la combustión de gasolinas. ii) Eliminación de compuestos orgánicos residuales industriales y aguas superficiales (BTX, etilbenceno). - Soporte de plaguicidas. <p>Separación:</p> <ul style="list-style-type: none"> - Parafinas lineales de ramificadas. - Xilenos. - Olefinas.
INTERCAMBIO IÓNICO
<ul style="list-style-type: none"> - Ablandamiento de aguas residuales y domésticas (remoción de Ca⁺² y Mg⁺²). - Eliminación de iones NH₄⁺ de aguas servidas. - Eliminación de metales pesados de residuales industriales. - Soporte de fertilizantes y drogas medicinales. - Enmendante de la capacidad de intercambio de suelos agrícolas. - Soporte de microbicidas de amplio espectro (Ag y Zn). - Almacenamiento de desechos radioactivos (Cs⁺ y Sr⁺²).
CATALIZADORES Y SOPORTE DE CATALIZADORES
<ul style="list-style-type: none"> - Craqueo catalítico. - Hidrocraqueo. - Hidroisomerización. - Transformación de metanol en gasolina. - Alquilación. - Isomerización de aromáticos C₈. - Polimerización. - Química inorgánica. - Química fina.

(Giannetto et al, 2000).

2.2.5. ZEOLITA OBJETO DE ESTUDIO

2.2.5.1. Zeolita Y

El esqueleto estructural de la zeolita Y, consiste en un ensamblaje de cubos octaédricos truncados, formados por tetraedros $AlSO_4^-$ y SiO_4 . Tales cubos son llamados cajas β o cajas sodalitas y se conectan por cuatro de sus caras hexagonales, a los prismas también hexagonales. La disposición de las conexiones de las cajas es efectuada de acuerdo a una disposición tetraédrica. Este tipo de empaquetamiento origina grandes cavidades, conocidas como cajas α o supercajas, de diámetro interno de 12.4 \AA (Llerena et al, 1991 y Giannetto et al, 2000).

La estructura de la zeolita presenta dos sistemas de canales tridimensionales interconectados entre sí. Un sistema formado por la unión de supercajas α , al cual se ingresa por aberturas formadas por anillos de 12 átomos de oxígeno de diámetro igual a $7,8 \text{ \AA}$. Y otro sistema que tiene lugar debido a la conexión alternada de cajas sodalitas y supercajas α , al cual se penetra por aberturas formadas por 6 átomos de oxígeno de diámetro igual a $2,2 \text{ \AA}$.

El segundo de los sistemas de canales es inaccesible para moléculas orgánicas e inorgánicas, debido al pequeño tamaño de poro de los mismos; mientras que para el primero, es lo suficientemente grande como para permitir el acceso de la mayoría de las moléculas orgánicas comúnmente utilizadas como reactivos. De allí que este tipo de zeolita sea empleada ampliamente como catalizador en procesos de refinación (Giannetto et al, 2000).

De acuerdo con Llerena et al, 1991, la fórmula química por celda unitaria de la zeolita Y es la siguiente:



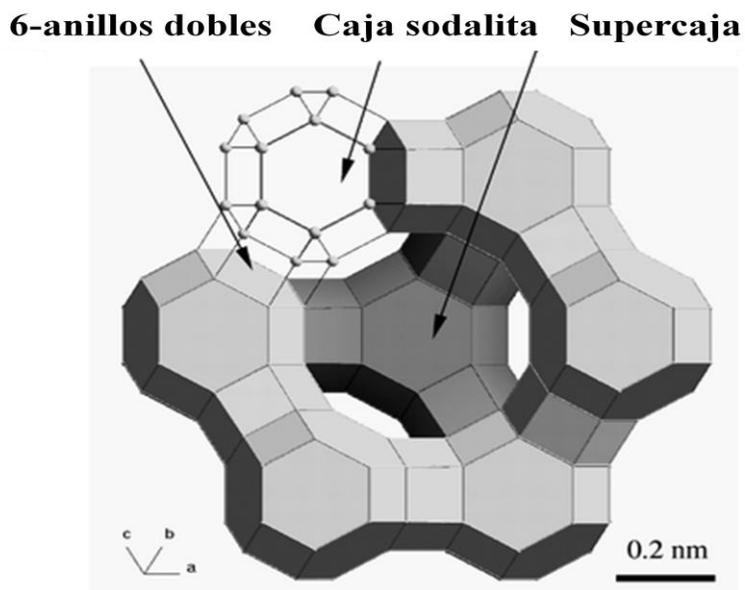


Figura N°2: Representación esquemática de una zeolita Y

(Royal Society of Chemistry web site, febrero 2009)

2.2.5.2. Zeolita ZSM-5 (Giannetto et al, 2000)

Las zeolitas ZSM-5, son conocidas por el nombre genérico de zeolitas pentasil; formando junto con las zeolitas ZSM-11 una familia caracterizada por presentar un alto porcentaje de silicio (relación Si/Al comprendida entre 15 e infinito), lo cual le confiere una gran estabilidad térmica.

Estas zeolitas pertenecientes al grupo 5-1, presentan la siguiente fórmula empírica por celda unitaria:



Desde el punto de vista estructural, las zeolitas ZSM-5 y ZSM-11 son los miembros extremos de la familia pentasil, la cual comprende un número infinito de estructuras intermedias. La estructura de las zeolitas ZSM-5 y ZSM-11, resulta a partir de unidades de ocho ciclos de cinco tetraedros (Figura N°3a). La asociación de tales unidades conduce a cadenas (Figura N° 3b), que al combinarse producen láminas características de las zeolitas pentasil (Figura N°3c). Por último, la estructura

tridimensional de estos sólidos proviene de la combinación de las láminas previamente formadas.

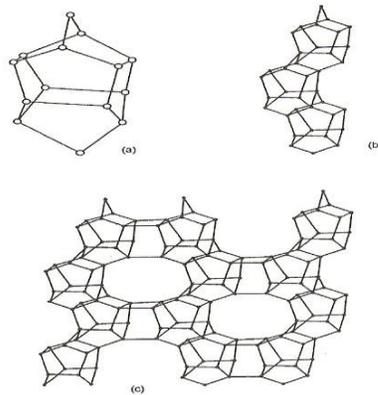


Figura N°3: Unidades de construcción de las estructuras de las zeolitas
ZSM-5 y ZSM-11

(Giannetto et al, 2000).

La combinación de las láminas que conforman las zeolitas ZSM-5, se hace de tal forma que existe una relación de inversión por centro de simetría entre todas las láminas vecinas. La estructura resultante es tridimensional, simetría ortorrómbica. En la Figura N°4 pueden observarse los cristales característicos de la zeolita ZSM-5.

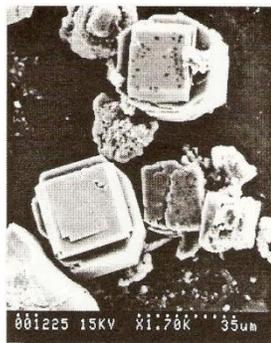


Figura N°4: Micrografía de la zeolita ZSM-5

(Giannetto et al, 2000).

En función de la relación Si/Al, la zeolita presentará los siguientes parámetros de celda unitaria:

$$a = (20,10-20,07) \text{ \AA} \quad b = (19,90-19,86) \text{ \AA} \quad c = (13,40-13,36) \text{ \AA}$$

La estructura presenta dos sistemas de canales elípticos que se entrecruzan, uno de los cuales es rectilíneo y el otro sinusoidal y a los cuales se ingresa por aberturas formadas por anillos de 10 átomos de oxígeno de diámetro aproximado a los 6Å , la misma puede apreciarse en la Figura N°5.

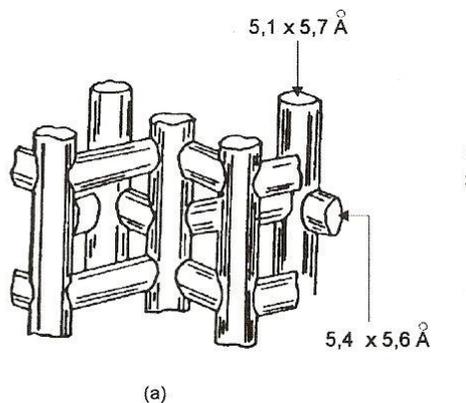


Figura N°5: Sistema poroso de la zeolita ZSM-5.

(Giannetto et al, 2000).

Los átomos de aluminio y en consecuencia, los sitios metálicos y/o protónicos están localizados en la intersección de los canales.

Las zeolitas pentasil poseen grandes posibilidades de aplicación en la industria petrolera, petroquímica y química fina, debido a su tamaño de poro, su elevada resistencia térmica e hidrotérmica y por su fuerte acidez.

2.3. EQUILIBRIO DE ADSORCIÓN

La superficie virgen de un sólido, se caracteriza por la particularidad de que los átomos que la componen no tienen saturadas sus vecindades, lo cual provoca la existencia de un campo de fuerzas originado por tal superficie, que concentra en sus alrededores a moléculas de la fase gas, que llenan el espacio circundante al sólido de referencia. Al fenómeno de aumento de la concentración en la superficie del sólido, se le conoce como **adsorción** y es una tendencia general de la interacción gas-sólido, siendo que en el transcurso de la misma disminuye la tensión superficial del sólido.

Cuando las fuerzas que retienen al átomo o a la molécula en la vecindad de la superficie son de origen electrostático (fuerzas de van der Waals, fuerzas de paralización electrostática), la adsorción es conocida como adsorción física; en cuyo caso, el adsorbato y el adsorbente pueden describirse como dos sistemas diferentes que no reaccionan entre sí. Por otra parte, si las fuerzas que retienen a los átomos o a las moléculas en la superficie son originadas por ligaduras químicas, la adsorción es denominada adsorción química o quimisorción.

La adsorción física ocurre en todos los sistemas sólido-gas, al seleccionar apropiadamente la presión y la temperatura; siendo las energías involucradas del orden de grandes calores de licuefacción del adsorbato. Mientras que las energías de la quimisorción, son del orden de grandes energías de ligaduras adsorbato-adsorbente (Llerena et al, 1991).

Existen algunas aproximaciones empíricas y teóricas a través de las cuales puede determinarse la cantidad de especies adsorbidas bajo un conjunto de condiciones dadas (concentración y temperatura) o la selectividad de la adsorción, cuando dos o más adsorbatos coexisten. Sin embargo, solamente ciertas relaciones simples pueden ser aplicadas en los más recientes tratamientos sobre la descripción cinética de la adsorción. Tales relaciones son algunas veces insuficientes para predecir las isothermas de adsorción bajo un nuevo conjunto de condiciones de operación; razón por la cual, algunos autores han propuesto ensayos más sofisticados sobre termodinámica de sonido o sobre modelos sustanciales (Suzuki, 1990).

2.3.1. RELACIONES DE EQUILIBRIO

Cuando un adsorbente entra en contacto con un fluido adyacente de cierta composición, ocurre el fenómeno de la adsorción y después de un tiempo suficientemente largo, el adsorbente y el fluido adyacente alcanzan el equilibrio (Suzuki, 1990). Este estado puede representarse por tres tipos de curvas: i) la isoterma, donde se obtiene la masa adsorbida en función de la concentración o de la presión; ii) la isóbara, en la cual se obtiene la masa adsorbida en función de la

temperatura y iii) la isotéresis, donde se obtiene concentración o presión de equilibrio, en función de la temperatura (Llerena et al, 1991 y Suzuki, 1990).

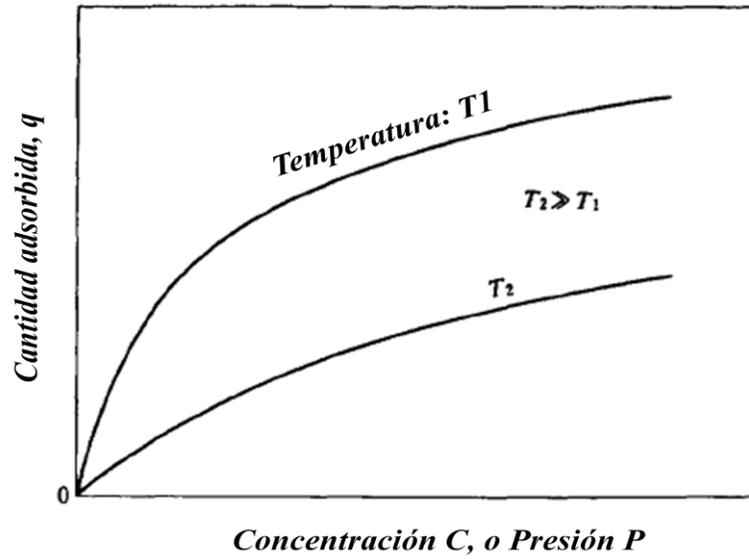


Figura N°6: Isotermas de adsorción

(Suzuki, 1990).

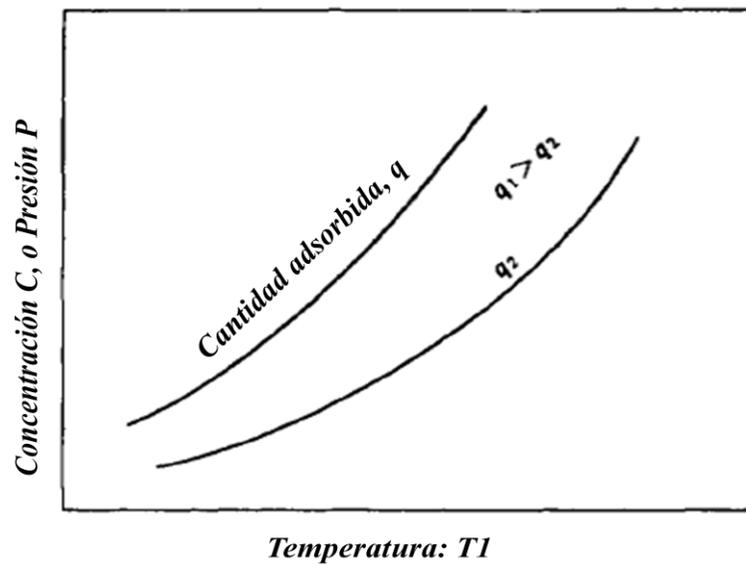


Figura N°7: Isotéresis de adsorción

(Suzuki, 1990).

En la determinación de la capacidad de adsorción, existen dos métodos: i) el método volumétrico, donde la masa adsorbida es determinada manométricamente y ii) el método gravimétrico, que consiste en seguir la evolución de la masa de un sistema, como función de la temperatura o a temperatura constante, en función de la presión o de la naturaleza del adsorbato (Llerena et al, 1991).

A fin de alcanzar los objetivos trazados en este Trabajo Especial de Grado, se empleará el método gravimétrico a temperatura constante.; de manera que serán estudiadas las isotermas de adsorción.

2.3.2. ISOTERMAS DE ADSORCIÓN

Las isotermas de adsorción son descritas en varias formas matemáticas, algunas de las cuales se basan en una representación física simplificada de la adsorción y desorción, mientras que otras son puramente empíricas e intentan correlacionar la data experimental en ecuaciones simples con dos o hasta tres parámetros empíricos. Pero las ecuaciones empíricas por no estar relacionadas con factores físicos, no tienen significado práctico, debido a que por su naturaleza no permiten la extrapolación más allá del rango de las variables para los cuales los parámetros han sido determinados (Suzuki, 1990).

2.3.2.1. Clasificación (Balbuena et al, 1993)

La primera clasificación de las isotermas de adsorción física para fluidos puros fue presentada por Brunauer y sus colaboradores. Ellos propusieron cinco tipos de isoterma, basados en el conocimiento del comportamiento experimental. En 1985, la Comisión de Coloides y Superficies Químicas del IUPAC propuso una modificación a esta clasificación; en adición a los cinco tipos originales de Brunauer y sus colaboradores, añadieron un sexto tipo de isoterma. Tales seis tipos de isotermas pueden observarse en la Figura N°8. La isoterma Tipo I (la isoterma de Langmuir) es típica de algunos adsorbentes microporosos (ancho de poro menos que 2 nm); a presiones relativas cercanas a la unidad, la curva puede alcanzar un valor

límite o crecer si están presentes poros grandes. Las isothermas Tipo II y III son típicas de materiales no porosos, con fuertes (Tipo II) o débiles (Tipo III) fuerzas atractivas fluido-pared. Las isothermas Tipo IV y V, ocurren cuando existen fuertes o débiles fuerzas fluido-pared, respectivamente; además cuando el material es mesoporoso (con ancho de poros entre 2 y 50 nm) y ocurre condensación capilar, tales tipos de isothermas exhiben lazos de histéresis. Las isothermas Tipo VI se presentan para algunos materiales con fuerzas fluido-pared relativamente fuertes.

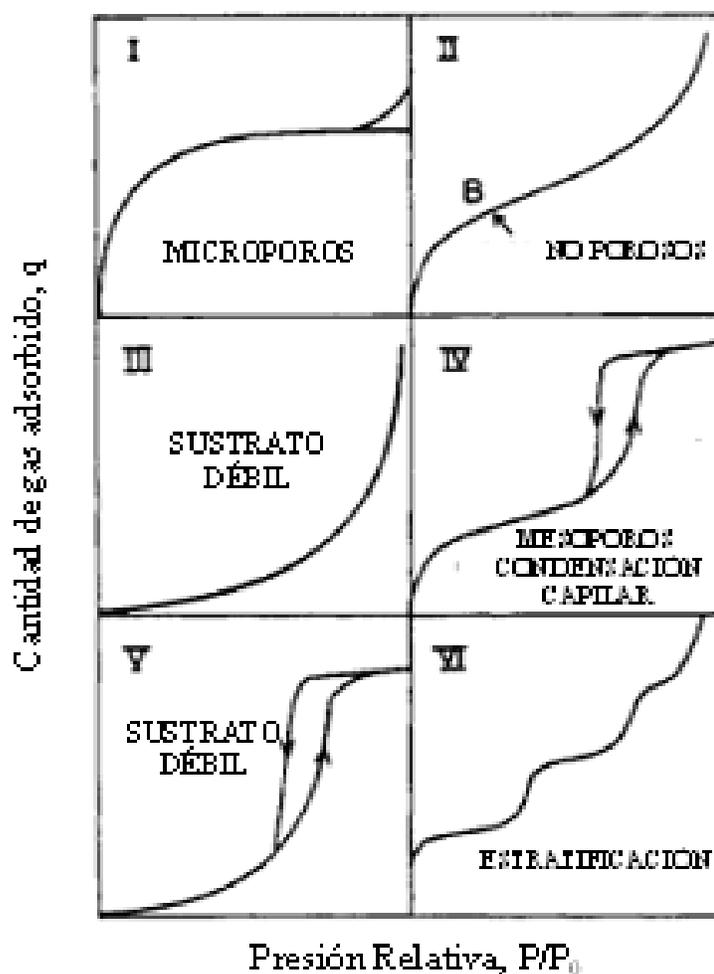


Figura N°8: Los seis tipos de isothermas de adsorción según la clasificación del IUPAC de 1985

(Balbuena et al, 1993)

En la práctica, la interpretación de las isothermas de adsorción experimental es complicada, debido a incertidumbres relativas a la morfología del material adsorbido. Los materiales estudiados son frecuentemente heterogéneos, teniendo no sólo un rango de tamaño de poro desconocido, sino un rango de formas de poro, sitios activos de adsorción y poros bloqueados e interconectados. Para tales materiales, la isoterma de adsorción medida es un promedio ponderado sobre la adsorción (y cualquier fase de transición que ocurra), debido a los efectos antes mencionados. La interpretación de estos fenómenos, se ha empañado por el uso de métodos basados en la ecuación de Kelvin, la cual es conocida por arrojar grandes errores para microporos y los mesoporos más pequeños. Esta última dificultad puede ser ampliamente superada a través de la aplicación de teorías modernas de mecánica estadística, particularmente de la teoría de la densidad funcional, para analizar la data de la isoterma; pero las dificultades que implican tomar en cuenta la heterogeneidad y la interconexión de los poros aún está sin resolver.

2.3.2.2. Método del punto A

En el punto A de la isoterma de adsorción véase Figura N°6, se admite que todos los poros de la zeolita son llenados por el adsorbato en forma líquida, dado que la presión de vapor del gas considerado es muy cercana a la presión de vapor de saturación del mismo a la temperatura a la cual se realiza la experiencia (García, 1989).

Para las moléculas de tamaño pequeño, se verifica que el volumen de gas adsorbido es independiente de la naturaleza del adsorbato. Por el contrario, para moléculas más voluminosas, ciertas partes de la estructura porosa pueden resultar inaccesibles debido a la dimensión de los canales y cavidades (García, 1989 y Llerena et al, 1991).

La isoterma de adsorción mostrada en la Figura N°9, se construye a partir de la adsorción de nitrógeno a -192°C . Siendo P , la presión del nitrógeno admitido, P_0 la

presión de saturación a -192°C ($P_0=760$ Torr), W el peso de la muestra para cada P y W_0 el peso inicial de la muestra.

Para valores de P/P_0 en el cambio de la pendiente de la curva, es decir, cuando ocurre la saturación, en algunas isotermas valores cercanos a $P/P^{\circ}= 0,15$ se traza una tangente a la curva y en el punto de corte con el eje de las ordenadas se tiene el valor de la masa de nitrógeno adsorbida (W_a) por la muestra, para una monocapa (Mesones, 1998).

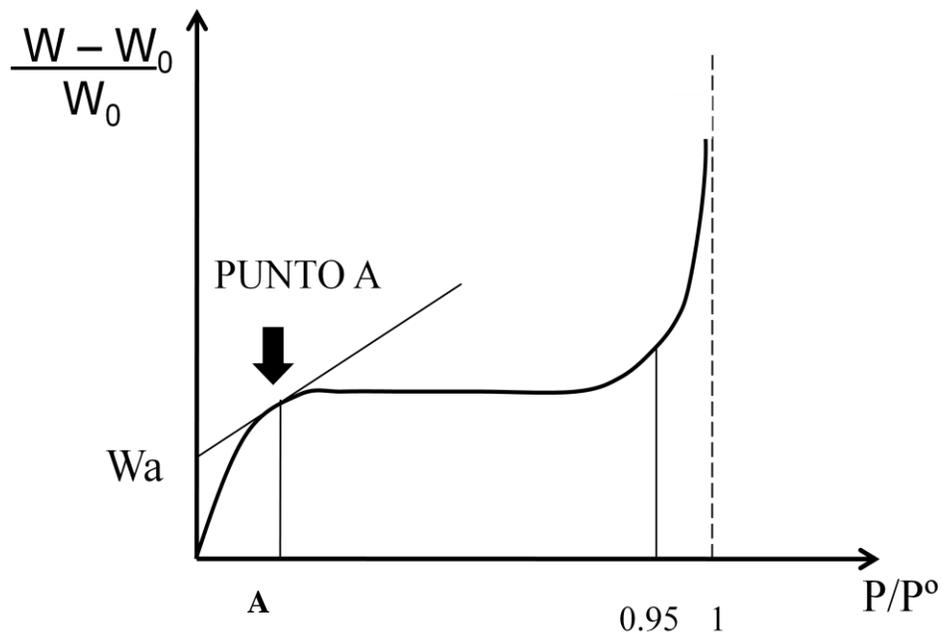


Figura N°9: Isoterma de adsorción de un sólido microporoso.

Método del Punto A

(Mesones,1998)

Mediante el valor obtenido W_a es posible determinar el área de superficie específica (a) a través de la ecuación N° 3.

$$a = \frac{W_a * N_A * A_M}{PM} \quad (\text{Ecuación N}^{\circ}3)$$

Donde:

W_a = masa del nitrógeno adsorbida para un $P/P_0 = A$

N_A = Número de Avogadro $N_A = 6,022 \times 10^{23}$ moléculas /mol

A_M = Área de la molécula de nitrógeno $A_M = 0,162 \text{ nm}^2$

PM = Peso molecular del nitrógeno $PM = 28,0134 \text{ g/mol}$

El volumen (V_a) de gas adsorbido por gramo de sólido en el punto A, caracteriza al adsorbato en el caso de cuerpos microporosos. Al establecer la funcionalidad entre dicho volumen y la relación P/P_0 (presión del sistema/presión de saturación a la temperatura de la isoterma), resulta la ecuación N° 4, (García, 1989 y Llerena, Perera et al, 1991).

$$V_a = \frac{m}{d} \quad (\text{Ecuación N°4})$$

Donde: m = masa de adsorbato (g) por gramo de zeolita.

d = densidad del adsorbato.

A la presión correspondiente al punto A, se obtiene el volumen ocupado V_n o capacidad de adsorción de la zeolita (García, 1989 y Llerena et al, 1991).

2.3.2.3. Isoterma de Langmuir

En 1916, Langmuir propuso un modelo sencillo para describir el comportamiento del fenómeno de adsorción. Este tipo de isoterma resulta de la adsorción en el espacio intracrystalino regular de las zeolitas; cuestión que sugiere un casi completo llenado de los poros, a presiones relativas considerablemente bajas.

En esta isoterma, la adsorción se incrementa rápidamente y luego alcanza un valor constante para presiones relativas bajas ($P/P_0 < 0,15$). La misma es característica de la adsorción en multicapas sobre sólidos microporosos, aunque en principio fue asignada a una adsorción en monocapa. El valor límite de adsorción, refleja el completo llenado de los microporos (Llerena y Perera, et al, 1991).

La isoterma de Langmuir, puede sufrir alteraciones debido a cambios en la microporosidad del sólido. En el caso particular de zeolitas sometidas a procesos de desaluminación, la pérdida de cristalinidad está asociada a una destrucción de la microporosidad y a la formación de meso y macroporos, lo cual conduce a una fuerte disminución de la capacidad de adsorción para valores de P/P_0 cercanos a cero; hecho que valida la selección de valores bajos de presión relativa para realizar la determinación de la capacidad de adsorción de una zeolita (Giannetto et al, 2000).

La ecuación de Langmuir se muestra en la ecuación N° 5

$$\frac{P}{q} = \frac{1}{K \cdot q_m} + \frac{P}{q_m} \quad (\text{Ecuación N°5})$$

Siendo:

P = Presión.

q = Masa adsorbida por unidad de masa de zeolita activada.

q_m = Cantidad de masa máxima adsorbida.

K = Coeficiente de adsorción.

Si se representa $\frac{P}{q}$ en función de P , se obtiene una línea recta de pendiente $\frac{1}{q_m}$, a través de la cual puede obtenerse el valor de q_m ; mientras que el valor de la ordenada en el origen proporciona el valor de K . Puede igualmente determinarse el valor de K aplicando la Ley de Henry, pero esta ecuación es válida únicamente para las primeras moléculas adsorbidas (García, 1989).

2.3.2.4. Isoterma de Dubinin

En microporos de tamaño comparable al tamaño de la molécula de adsorbato, la adsorción ocurre como resultado de las fuerzas de atracción entre las paredes del microporo y sus alrededores; comenzando de esta manera, las moléculas de adsorbato a llenar volumétricamente los microporos. Este fenómeno es similar a la condensación capilar que ocurre en poros grandes a elevadas presiones parciales,

aunque la fase adsorbida en los microporos es diferente, debido al efecto del campo de fuerza de la pared del poro (Suzuki, 1990).

En este tipo de adsorción, la relación de equilibrio de adsorción para una combinación adsorbato-adsorbente dada, puede ser expresada independientemente de la temperatura, utilizando el potencial de adsorción (Suzuki, 1990). El potencial de adsorción, definido como el gradiente de la fuerza de atracción puede ser caracterizada por el trabajo efectuado por las fuerzas de adsorción para trasladar una molécula de la fase gaseosa a su posición dentro de la fase adsorbida; pudiendo asignarse a cada punto del espacio de adsorción, un valor de potencial de adsorción (E). Definiéndose de este modo las curvas equipotenciales. Entre una equipotencial E_1 y la superficie del adsorbente, existe un volumen V_1 , existiendo entonces una relación entre E_1 y V_1 ; pudiendo establecerse como antes se mencionó, una funcionalidad $E = E(V)$ independiente de la temperatura, para un gas y un adsorbente dados (García, 1989).

$E(V)$ es la curva de adsorción característica, originalmente introducida por Polanyi (1914) y Berenyi (1920) (Suzuki, 1990).

Para $T < T_c$, el potencial de adsorción viene dado mediante la ecuación N°6.

$$E = R.T.Ln\left(\frac{P_0}{P}\right) \quad (\text{Ecuación N°6})$$

Siendo P y T la presión y temperatura de equilibrio respectivamente y P_0 la presión de saturación del adsorbato a la temperatura de equilibrio T . La temperatura crítica es T_c . Por otra parte, el volumen de la fase adsorbida V correspondiente a E se calcula por medio de la ecuación N° 7. (García, 1989 y Llerena et al, 1991).

$$V = \frac{m}{\rho} \quad (\text{Ecuación N°7})$$

Donde m es la masa adsorbida por unidad de masa de zeolita activada y ρ es la densidad de la fase adsorbida.

Dubinin (1960) asumió una distribución de tipo Gaussiana para la curva característica y derivó la ecuación N° 8, conocida como la ecuación de Dubinin-Radushkevich: (Suzuki, 1990).

$$V = V_0 \cdot e^{-K \cdot E^2} \quad (\text{Ecuación N°8})$$

Con V_0 como el volumen máximo adsorbido.

La validez de esta ecuación se verifica experimentalmente por medio de una transformación lineal, de modo de obtenerse la ecuación N°9.

$$\ln V = \ln V_0 - K \cdot R \cdot T \cdot \ln \left(\frac{P_0}{P} \right)^2 \quad (\text{Ecuación N°9})$$

A partir de la cual si se grafica $\ln V$ en función de $T \cdot \ln \left(\frac{P_0}{P} \right)^2$, puede obtenerse una línea recta de pendiente K y ordenada en el origen $\ln V_0$.

Generalmente, se observa a condiciones experimentales de temperatura y presión, que la ecuación de Langmuir es satisfactoria a bajos porcentajes de llenado de poros; mientras que la de Dubinin lo es a elevadas tasas de llenado (García, 1989).

2.4. DIFUSIÓN EN PARTÍCULAS POROSAS

La difusión es considerada como la etapa limitante de la cinética de adsorción en zeolitas (Llerena et al, 1991). Dependiendo de la estructura del adsorbente, varios tipos de mecanismos de difusión se vuelven dominantes y algunas veces dos o tres de ellos compiten o cooperan entre sí. El mecanismo dominante también depende de una combinación de adsorbato y adsorbente y de condiciones de adsorción, tales como temperatura y rango de concentración.

En partículas adsorbentes, con estructuras de poro bi-dispersas, tales como carbón activado, los macroporos actúan usualmente como un camino a través del cual las moléculas de adsorbato alcanzan el interior del sólido. En este caso, la difusión molecular o difusión de Knudsen se produce en los macroporos; este fenómeno se conoce como difusión de poro.

Cuando las moléculas adsorbidas, se encuentran móviles sobre la superficie del adsorbente (por ejemplo un hidrocarburo volátil sobre carbón activado), la difusión debido a la migración de las moléculas adsorbidas, puede contribuir en mayor proporción que la difusión de poro. Este tipo de difusión es llamado difusión de superficie.

Cuando el tamaño de una molécula de adsorbato es cercano al tamaño de microporo, la difusión de la molécula se ve restringida y la tasa de transporte en el microporo, puede tener un efecto significativo en la tasa de adsorción global. Este tipo de difusión en el microporo, es un proceso activado que depende fuertemente de las propiedades del adsorbato (Suzuki, 1990).

Resulta fundamental determinar las leyes de velocidad que gobiernan la cinética del fenómeno de la adsorción. Tales leyes dependen de dos factores: i) un factor geométrico, relacionado con la dimensión relativa de las moléculas de adsorbato y tamaño de poros del adsorbente y de ii) un factor energético, vinculado con la interacción entre el sólido y la molécula adsorbida; el cual depende del campo electrostático creado por el sólido y sus cationes, y de la polaridad y polarización de las moléculas del adsorbato (Llerena et al, 1991).

2.4.1. COEFICIENTE DE DIFUSIÓN

La difusión de una molécula de adsorbato, ocurre cuando existe una distribución de concentraciones en la partícula. Aunque los mecanismos de difusión y las fuerzas reales que gobiernan los procesos de difusión pudieran no estar lo suficientemente claros, la data de la difusión es descrita por medio del coeficiente de difusión, definido por la primera Ley de Fick a través de la ecuación N° 10.

$$J = -D(C) \left(\frac{dc}{dx} \right) \quad (\text{Ecuación N°10})$$

El coeficiente de difusión $D(C)$, es un coeficiente fenomenológico y puede ser una función de la concentración. La concentración puede ser una concentración en

fase fluida o en fase adsorbida. El significado físico de $D(C)$ es dependiente del mecanismo que controla la difusión correspondiente (Suzuki, 1990).

Según Llerena y colaboradores (1991), al aplicar la Ley de Fick a un caso de superficie plana, se convierte a la ecuación N° 11 para presión constante y para volumen contante en la ecuación N°12.

i) A presión constante:

$$\frac{Q_t - Q_0}{Q_\infty - Q_0} = \frac{M_t}{M_\infty} = \frac{6 \cdot (D \cdot t \cdot \pi)^{1/2 P t}}{r_0} = \frac{2 \cdot a \cdot (D \cdot t / \pi)^{1/2}}{v} \quad (\text{Ecuación N°11})$$

Donde:

Q_t, Q_0, Q_∞ = cantidades adsorbidas en un tiempo t, inicial e infinito respectivamente.

a = superficie externa global.

t = tiempo.

r_0 = radio del cristal de zeolita.

v = volumen global.

D = coeficiente de difusión.

P = presión.

ii) A volumen constante:

$$\frac{M_t}{M_\infty} = \frac{6 \cdot (K + 1) \cdot (D \cdot t / \pi)^{1/2}}{r_0 \cdot K} \quad (\text{Ecuación N°12})$$

Donde K es la relación entre la cantidad de adsorbato en la fase gaseosa sobre la cantidad de adsorbato en equilibrio con el adsorbente.

Puede aplicarse también la ecuación de Fick a superficies esféricas, donde los coeficientes de difusión permanecen constantes, representado por la ecuación N° 13.

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \frac{6}{\pi} \cdot \sum_{n=1}^{\infty} e^{\left(\frac{-D \cdot n^2 \cdot \pi^2 \cdot t / r_0^2}{n^2} \right)} \quad (\text{Ecuación N°13})$$

Luego, a partir de las curvas M_t/M_∞ en función de t o de \sqrt{t} , pueden determinarse los valores de los coeficientes de difusión (Llerena et al, 1991).

2.4.1.1. Determinación de coeficientes de difusión^(Llerena y Perera, et al, 1991)

2.4.1.1.1. Método de aproximación a tiempos cortos

Debido a que el volumen ofrecido por la termobalanza es suficientemente grande, la presión no varía en el transcurso de la adsorción; en consecuencia únicamente puede tomarse en cuenta la cinética de difusión a presión constante. En tiempos cortos, se considera además que no existe variación en la superficie de la esfera; lo cual permite simplificar el problema a difusión en una placa plana

La ecuación de Fick correspondiente a la porción lineal inicial de la curva, viene dada mediante la ecuación N° 12:

$$\frac{M_t}{M_\infty} = \frac{6 \cdot (D_i t / \pi)^{1/2} \cdot (K + 1)}{r_0 \cdot K} \quad (\text{Ecuación N°12})$$

Graficando M_t/M_∞ en función de \sqrt{t} , se obtiene una línea recta que pasa por el origen, cuya pendiente es $\frac{6}{r_0} \cdot (D_i / \pi)^{1/2}$. Como se desconoce la manera precisa del radio r_0 de los cristales, se prefiere determinar la razón D_i/r_0^2 , expresándose en tiempos (-1).

2.4.1.1.1. Método de aproximación a tiempos largos

Partiendo de la ecuación generalizada aplicada a una esfera, para tiempos largos no puede considerarse que el primer término del desarrollo sea el límite. Establecido esto, puede determinarse el coeficiente de difusión final (D_f) de acuerdo con la ecuación N° 13

$$\frac{M_t}{M_\infty} = \frac{1}{\pi^2} - 6.e(-D.t)/r_0 \quad (\text{Ecuación N}^\circ 13)$$

Aplicando logaritmo neperiano a ambos miembros de la ecuación anterior, resulta la ecuación N° 14.

$$\text{Ln}\left[1 - \frac{M_t}{M_\infty}\right] = \text{Ln}\left(6/\pi^2\right) - \frac{D_f.t.\pi^2}{r_0} \quad (\text{Ecuación N}^\circ 14)$$

Al graficar $\text{Ln}[1 - M_t/M_\infty]$ como función del tiempo, se obtiene una línea recta de pendiente igual a $-D_f.\pi^2/r_0^2$.

Los métodos de cálculo por aproximación antes descritos, permiten determinar los coeficientes de difusión tanto inicial como final.

No obstante, a partir de la fórmula general es posible calcular los coeficientes de difusión intermedia D_m para un M_{r_0}/M_∞ dado.

En los casos donde los coeficientes de difusión no permanecen constantes, es decir que varían en el transcurso de la cinética, resulta posible calcular un coeficiente de difusión intermedio, a través de:

$$\int_0^\infty \left(1 - \frac{M_t}{M_\infty}\right) dt$$

Si se le atribuye a t una amplitud suficiente, M_t/M_∞ tiende a 1. Para las curvas M_t/M_∞ en función del tiempo, a un tiempo t corresponde la integral mostrada en la ecuación N° 15.

$$It = \int_0^t \left(1 - \frac{M_t}{M_\infty}\right) dt = t - \int_0^t \frac{M_t}{M_\infty} dt \quad (\text{Ecuación N}^\circ 15)$$

Una curva que tiene de asíntota una recta de pendiente unitaria, cuya intersección L_a con uno de los ejes, está perfectamente de acuerdo con la superficie total.

Para el caso de cristales esféricos, L_a está en relación directa con los coeficientes de difusión, por medio de la ecuación N° 16.

$$L_a = r_0^2 / 15.D_m \quad (\text{Ecuación N°16})$$

2.5. MICROBALANZA CAHN 1000

2.5.1. PRINCIPIO DE MEDIDA (Llerena et al, 1991)

La balanza CAHN 1000 puede ser descrita como un transductor de corriente eléctrica a torque, que consiste de un brazo dispuesto sobre un hilo de torción de Tungsteno, que sujeto de un solenoide, se desplaza en un campo magnético. Así, una variación de la masa arrastra el desplazamiento del brazo y del solenoide, dando origen a una corriente inducida que es compensada electrónicamente; manteniéndose por lo tanto el brazo siempre en la misma posición. La variación de la masa, la cual puede ser registrada en forma continua por medio del módulo de comando, es medida a través de la corriente compensadora

La electrobalanza Cahn 1000, es un instrumento muy sensible a medidas de masa. Está diseñada para tolerar hasta 100 gramos y su sensibilidad es tal que percibe cambios tan pequeños como $0,5 \mu\text{g}$.

2.5.2. DESCRIPCIÓN DEL EQUIPO (Llerena y Perera, et al, 1991) (Mesones, 1998)

La microbalanza está integrada por dos partes principales: i) *una unidad de control*, donde se ubican los controles de operación y ii) *una unidad de pesado*, formada por dos canastas de vidrio Pyrex, una de las cuales contiene la muestra mientras que la otra contiene a la tara; tales canastas están suspendidas de los extremos del brazo de la balanza, por medio de hilos de una aleación de níquel-cromo. Ambas canastas están ubicadas dentro de los bulbos (de vidrio Pyrex) de la balanza y que están sujetos a la microbalanza por medio de pinzas (Llerena et al, 1991).

La unidad de control, de acuerdo con Mesones (1998), está conformada por cuatro bloques o secciones:

1.- Bloque de control: Se encarga de realizar el control tanto de luminosidad como de equilibrio de la unidad de pesado.

2.- Bloque de filtraje: Encargado de atenuar al máximo el ruido que la señal pudiese tener, de modo tal que la lectura final del peso de la muestra no se vea afectada.

3.- Selector de escala: En esta sección, la señal una vez filtrada y adecuada es multiplicada por un factor de escala (gr/volts) que puede ser seleccionado por el usuario, con lo cual la magnitud eléctrica es transformada a su equivalente en unidades de peso.

4.- Presentación: Proporciona el peso de la muestra, respecto al valor máximo de la escala en la cual se trabaja.

La unidad de pesado, está fija a un soporte de hierro. Entre la unidad de pesado y el soporte, se dispone una plancha de neopreno que evita posibles vibraciones que puedan afectar las mediciones (Llerena et al, 1991). Como fue dicho anteriormente, la unidad de pesado es una balanza que basa su funcionamiento en el principio del transductor fuerza corriente. El mecanismo de la balanza está formado por un bobinado que se encuentra dentro de un campo magnético producido por un imán permanente (Figura N° 10). Unido al bobinado se encuentra el brazo de la balanza en el extremo anterior del mismo y en el extremo posterior, se encuentra una paleta que sirve como indicador de posición del brazo de la unidad de pesado.

La paleta antes mencionada, obstruye la luz proveniente de la fuente lumínica con lo cual el sensor de posición, que no es más que un fotodiodo polarizado a la inversa, cambia el voltaje que incide sobre él de manera proporcional a la luz que sobre él cae.

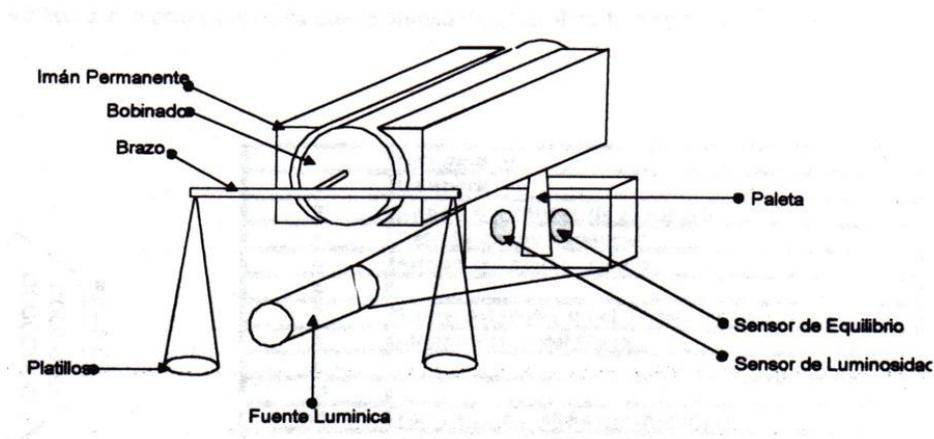


Figura N°10: Esquema de la unidad de pesado de la microbalanza

(Mesones, 1998)

Un horno tubular, provisto de un controlador de temperatura, posibilita el mantenimiento constante de la temperatura y evita que la temperatura en el horno exceda los 400°C y cause deformaciones en los bulbos de la balanza.

Acoplado a la unidad de pesado se halla un banco de vacío, integrado por una bomba giratoria de paleta, la cual permite alcanzar una presión de $5 \cdot 10^{-2}$ Torr y por una bomba difusora de aceite que logra un vacío de $2 \cdot 10^{-4}$ Torr. Esta última, tiene un serpentín de refrigeración acoplado a un baño termostático.

Los adsorbatos son dosificados a la microbalanza por medio de un conjunto de válvulas y la presión es detectada a través de un manómetro. El flujo de gases hasta las bombas, es impedido también por una válvula; este control es reforzado por una trampa de nitrógeno de acero inoxidable, dispuesta entre la unidad de pesado y el banco de vacío. Mientras que las presiones de vacío existentes en el sistema, son detectadas por dos sensores.

A través de una serie de válvulas, se regula el suministro de nitrógeno de la bombona al equipo. Las presiones tanto en la línea como en la bombona son visualizadas por medio de manómetros.

CAPÍTULO III METODOLOGÍA

En este capítulo se presenta la metodología experimental que se llevo a cabo para cumplir con los objetivos propuestos en esta investigación. La metodología se dividió en 3 etapas, la primera consistió en el diseño y montaje de la microbalanza, la segunda se enfatizó en la calibración de la microbalanza. Y por último se realizó la puesta a punto de la microbalanza, mediante la determinación de la superficie específica de las zeolitas HY y HZSM-5.

3.1 DISEÑO Y MONTAJE DE LA MICROBALANZA

3.1.1 DISEÑO DEL SISTEMA DE LA MICROBALANZA

El diseño del sistema se realizó tomando como referencia la microbalanza instalada en la Escuela de Ingeniería Química de la UCV (Llerena S, Perera A., 1991) posteriormente fue desinstalada por motivos desconocidos.

Una vez diseñado el sistema de la microbalanza se hizo un inventario en el laboratorio de Refinación y Petroquímica y en el laboratorio de Operaciones Unitarias de la Escuela de Ingeniería Química, donde se ubicó el lugar de instalación del sistema, así como también los materiales y equipos que se disponían para el montaje. Se realizó un proceso de búsqueda, cotización, selección y compra de los materiales y equipos faltantes.

3.1.2 MONTAJE DE LA MICROBALANZA

El montaje del sistema consistió en la integración de los equipos e instrumentos necesarios para llevar a cabo el análisis los sólidos microporosos.

A continuación se describen los pasos que se siguieron para instalar las partes del sistema:

- Diseño, construcción e instalación de la estructura donde se conformó el sistema.

- Conformación y disposición del sistema de vacío, para alcanzar una presión de vacío de 10^{-4} Torr, compuesto por una bomba mecánica marca Leybold trifásica de 220v que genera un vacío primario de 10^{-2} Torr, seguido de una bomba difusora de aceite de silicona marca Balzers que opera con 220v y genera un alto vacío de 10^{-4} Torr.
- Acoplamiento del sistema de enfriamiento a la bomba difusora de aceite de silicona, formado por un condensador y baño térmico que funciona con agua como refrigerante.
- Colocación de las diferentes válvulas necesarias para la operación del sistema.
- Instalación de dos (02) sensores de presión, uno para bajo vacío 10^{-2} Torr y el segundo para alto vacío 10^{-4} Torr.
- Instalación de un (01) indicador de presión, para el registro de las lecturas de los sensores de presión de bajo y alto vacío.
- Instalación de un horno tubular, con su respectivo controlador de temperatura.
- Disposición de la bombona de Nitrógeno con sus respectivas válvulas, conexiones y manómetro que permita el suministro del nitrógeno gaseoso como adsorbato.
- Instalación del sistema gravimétrico integrado por una microbalanza Cahn 1000, un módulo de control Cahn 1000, un multímetro Protek 506, un software de adquisición de datos y una computadora personal.

3.2. CALIBRACIÓN DE LA MICROBALANZA CAHN 1000

Durante esta fase se realizó la curva de calibración correspondiente a la microbalanza Cahn 1000 comandado por el módulo de control, para lo cual se realizó una secuencia de procedimientos detallados a continuación:

1. Colocación de las canastas muestra y tara en los hilos de sujeción a ambos lados de los brazos de la microbalanza.
2. Encendido del modulo de control colocando el interruptor POWER en posición ON.

3. Giro de la perilla COARSE ZERO completamente en sentido de las agujas de reloj.
4. Colocación del interruptor OUTPUT en posición SHORT.
5. Registro y ajuste de la lectura de salida del voltaje al valor CERO (0mV) mediante la perilla de control CERO denominada CAL
6. Colocación del interruptor OUTPUT en posición ON.
7. Selección del botón del rango de trabajo en el selector MRR, para este caso se operó en la escala de 100 mg.
8. Observación la posición de la aguja del registrador METER. Si la aguja está por debajo del 0% significa que la canasta muestra pesa menos que la canasta tara, y sólo se necesita cambiar de posición las canastas. Si la aguja indica que la diferencia de peso entre las canastas es entre el 0% y 10% del MRR, se debe operar en la escala siguiente de menor rango 10 mg. Si la posición de la aguja es mayor al 10%, se le coloca el peso necesario en la canasta tara hasta que la aguja del registrador METER se encuentre en la posición cero 0%.
9. Colocación de una pesa de 10 mg en la canasta muestra, esperar un tiempo de 15 min para que se establezca la medida del voltaje de la salida OUTPUT del módulo de control.
10. Sustracción de la pesa de la canasta muestra.
11. Repetición de los pasos 9 y 10, aumentando la masa de las pesas hasta cubrir el rango de 0-100mg.
12. Construcción de la curva de calibración graficando masa (mg) en función de la diferencia de potencial (mv).

3.3 DETERMINACIÓN DE LA ZONA ISOTÉRMICA DEL HORNO

Para la determinación de la zona isotérmica del horno, se hizo un perfil de temperatura y se determinó la zona isotérmica del horno tubular, midiendo la temperatura con una termocupla a lo largo del eje axial del horno manteniendo una temperatura fija regulada por el controlador de temperatura, el cual se programó para

un set point 1 de 100°C durante 3 horas, luego un set point 2 de 340°C para el tratamiento térmico final de la muestra durante 10 horas.

3.4 PUESTA A PUNTO DE LA MICROBALANZA

Para la validación del sistema, se realizaron corridas con dos (02) tipos de sólidos microporosos “zeolita” de área superficial específica conocida, posteriormente se comparó con la determinada mediante la construcción de la isoterma de adsorción y mediante la aplicación del método del punto A, se determinó la masa de nitrógeno adsorbida por gramo de zeolita, sustituyendo este resultado en la ecuación N°. Las zeolitas utilizadas fueron la HY y HZSM-5.

CAPÍTULO IV

PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos a partir del procedimiento experimental, con sus respectivos análisis. Los resultados se presentan de acuerdo al cumplimiento de los objetivos planteados para este Trabajo Especial de Grado, tal como se muestra a continuación:

4.1. MONTAJE DEL SISTEMA

Para montar el sistema se contó con una mesa de soporte de acero al carbono de aproximadamente 1000 Kg, para dar la máxima estabilidad al sistema, sobre la cual se adaptó una estructura metálica diseñada y construida, según las dimensiones de los equipos, instrumentos, válvulas y tuberías que se fijarían sobre la misma. En la superficie y por debajo de cada una de las patas de la mesa, se colocó una lámina de neopreno para disminuir las vibraciones que pudieran perturbar las mediciones, en la figura N°11 se observa la mesa y estructura.

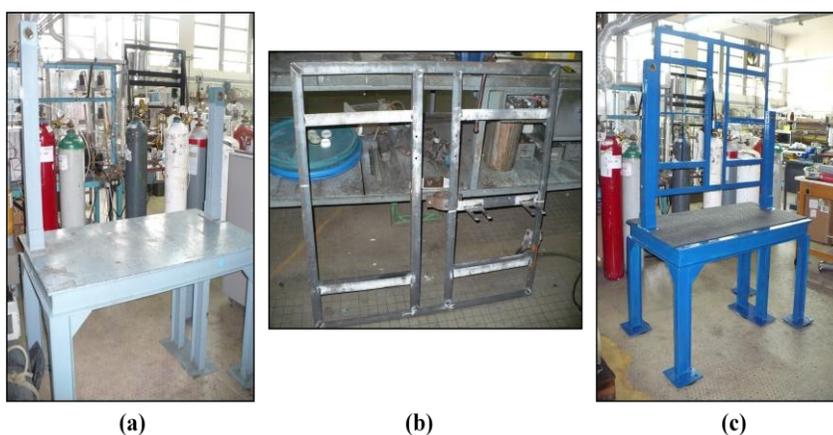


Figura N°11 (a) Mesa de soporte. (b) Estructura metálica. (c) Mesa y estructura acoplada.

Se conectó un sistema de vacío conformado principalmente por una bomba mecánica de vacío (BM) y una bomba difusora de aceite de silicona (BD), en primer lugar se instaló la bomba mecánica de vacío de marca Leybold (BM) trifásica (220V),

seguidamente se conecto un sensor de presión (PS1) de manera de obtener la presión a la salida de la bomba cuyo registro se realiza a través de un indicador de presión (CM31), el cual indicó una lectura de vacío de 10^{-2} Torr, posteriormente se instaló la válvula (V3) para regular el vacío primario que alimenta a la bomba difusora de aceite de silicona (BD) también opera con (220V) en la figura N°12 se muestra la sección del montaje del sistema de vacío y en la figura N° 13 se visualiza el sensor de bajo vacío.



Figura N°12 Sistema de vacío



Figura N° 13 Sensor de bajo vacío

La bomba difusora tiene un visor que permite visualizar la cantidad de aceite contenido, el cual debe encontrarse entre mínimo $\frac{1}{2}$ y máximo $\frac{3}{4}$ de la altura del visor. La operación de esta bomba consiste en el calentamiento del aceite de silicona

a una temperatura comprendida entre 200-230°C, lo cual provoca la ebullición a la presión de 10^{-2} Torr. El vacío generado por la bomba difusora se produce cuando las partículas de aceite en fase vapor, suben a través del cuerpo de la bomba y chocan contra las paredes frías producto del acoplamiento del sistema de enfriamiento, formado por un baño térmico que funciona con agua como refrigerante a una temperatura promedio de 15°C, mostrado en la figura N°14.



Figura N°14 Sistema de enfriamiento

El agua pasa a través de un serpentín, el cual genera una caída de presión en la bomba difusora alrededor de 10^{-4} Torr, luego a través de una trampa de nitrógeno líquido (TN) se garantiza que cualquier partícula que pudiera estar en el sistema interfiera en el buen funcionamiento del sistema de vacío. Posteriormente se conectó otra válvula (V2) previa al segundo sensor de alto vacío (PS2) cuya lectura se registra de igual modo en el indicador de vacío (CM31). En la figura N°15 se presentan la trampa de nitrógeno, el sensor de alto vacío y el indicador de vacío.

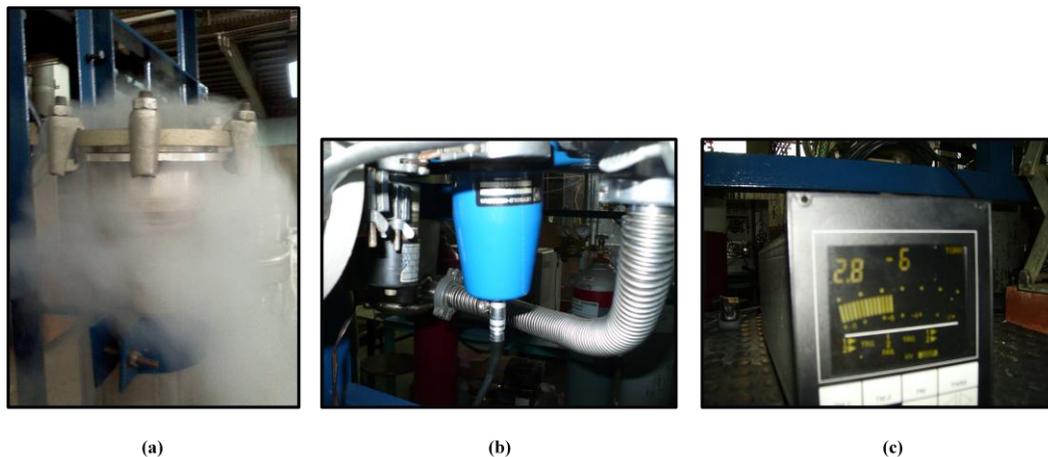


Figura N°15 (a) Trampa de nitrógeno, (b) sensor de alto vacío, (c) indicador de vacío

Seguidamente, se instaló un conjunto de válvulas que regulan el flujo de entrada de los adsorbentes a ser utilizados, mediante la medición de la presión de admisión de los adsorbentes realizada por un manómetro (M1); previo al mismo se instaló una válvula solenoide (VS) como sistema de seguridad al manómetro debido a que el rango de lectura y registro es de 0-500 Torr. Para el caso de la adsorción con nitrógeno las válvulas a emplearse son (V4, V5, V6, V7 y V8) ubicadas en la línea auxiliar con conexión a la bombona de nitrógeno (BN) cuya presión es leída mediante el manómetro (M2). En la adsorción de otros adsorbatos se utiliza la válvula (V1) y el toma muestra (TM). En la figura N°16 se visualiza el conjunto de válvulas, manómetro (M1), toma muestra (TM).

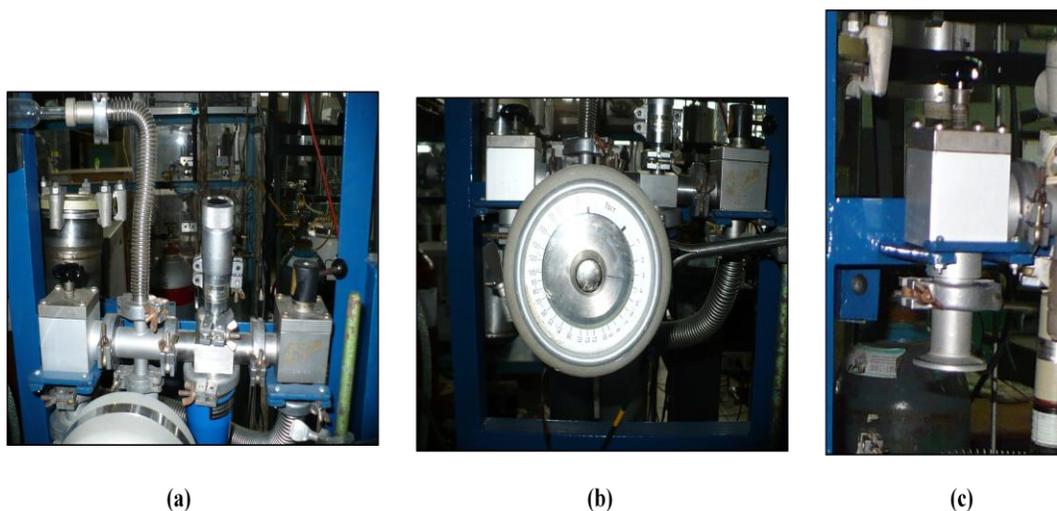


Figura N°16 (a) Conjunto de válvulas, (b) Manómetro (M1), (c) Toma Muestra (TM).

Cabe resaltar que se colocaron anillos de vitón y sellos de alto vacío en cada una de las conexiones de equipos, válvulas y tuberías a fin de evitar las posibles pérdidas de vacío que pudieran ocurrir.

Luego, se realizó la conexión a la microbalanza Cahn 1000, en la cual se insertaron hilos de níquel-cromo en cada uno de los brazos de la microbalanza para la sujeción de la canasta muestra (CM) y canasta tara (CT) que están contenidas dentro de los bulbos (B1 y B2) y tubos (T1 y T2) respectivamente de la microbalanza. El sistema de pesado es mostrado en la figura N°17.

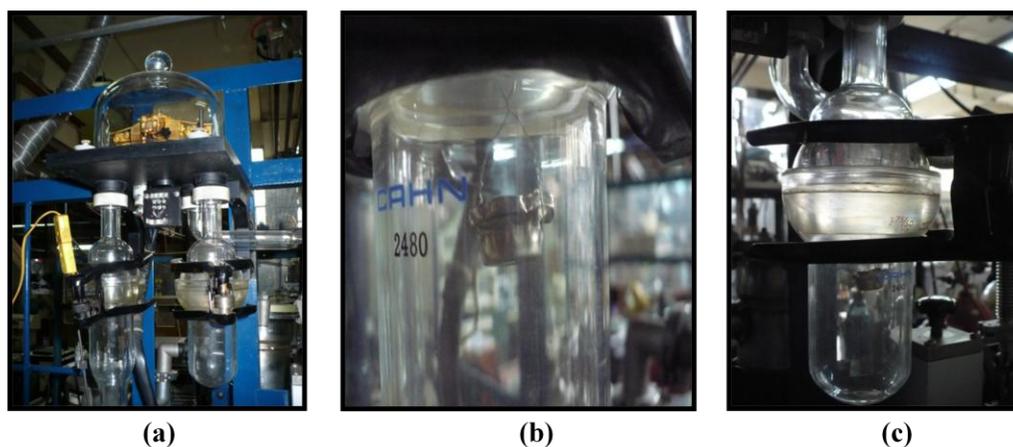


Figura N° 17 (a) Sistema de pesado, (b) Canasta tara, (c) Bulbo, Tubo y Pinza.

Al tubo (T1), que contiene la canasta muestra (CM) se acopló un horno tubular (H1) con la finalidad de realizar el tratamiento térmico de las muestras a caracterizar, por un periodo de 12 horas continuas, controlado por un PID a una rata de calentamiento de 1°C por minuto hasta una temperatura final de 350°C , para lo cual se calentó primero desde temperatura ambiente hasta $T=100^{\circ}\text{C}$, durante 3 horas, luego fue programado a una segunda de $T=350^{\circ}\text{C}$, de manera de garantizar un calentamiento gradual, la pérdida total de la humedad y/u otros residuos contenidos en la muestra, sin perjudicar la estructura interna de la zeolita. En la figura N°18 se presenta la sección de tratamiento térmico.

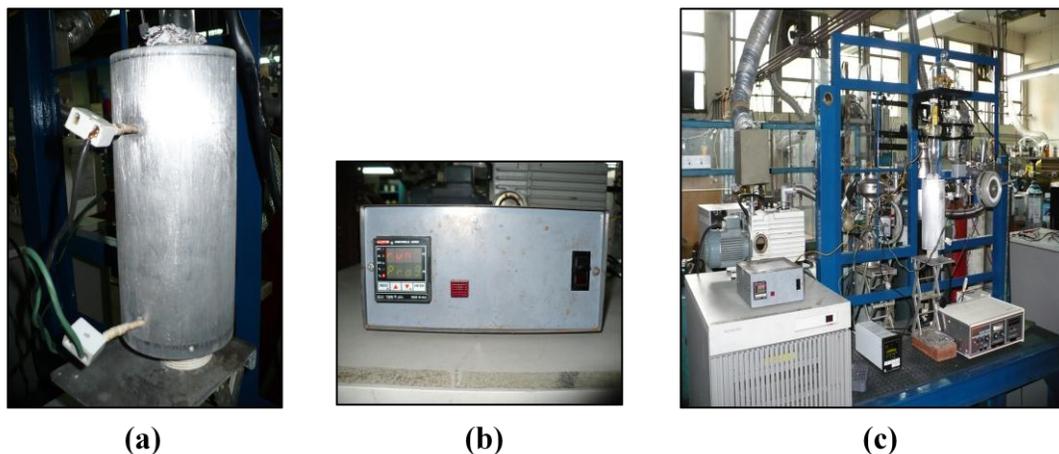


Figura N°18 (a) Horno tubular (H1), (b) Controlar de temperatura (C1),
(c) Sección de tratamiento térmico.

Por último se acopló el sistema de control y adquisición de data, el cual se presenta en la figura N°19, en donde la señal de salida de la microbalanza está conectada al módulo de control (MC), y éste a su vez a un multímetro digital Protek 506 (MD) con salida RS232 conectado a un computador personal PC. Se obtuvo la lectura de la variación del peso de la muestra expresada en milivoltios leída por el multímetro (MD), con la cual se realizó la calibración de la microbalanza una vez que el sistema alcanza las condiciones de equilibrio, donde a través de la adsorción de nitrógeno se hizo la construcción de las isotermas de adsorción y se determinó el área

de superficie específica de la zeolita HY y HZSM-5, mediante la aplicación del método del punto A.

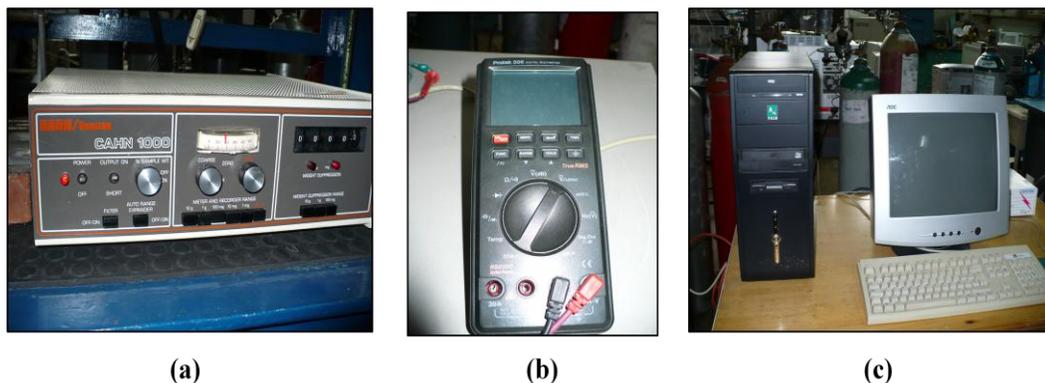


Figura N°19 (a) Módulo de control, (b) Multímetro Protek 506,
(c) Computador Personal.

A continuación en la figura N°20, se muestran imágenes del sistema completo de la microbalanza Cahn 1000 instalado en el Laboratorio de Refinación y Petroquímica de la escuela de Ingeniería Química de la UCV.



Figura N°20 Microbalanza Cahn 1000 (a) parte frontal, (b) parte posterior.

4.2. CALIBRACIÓN DE LA MICROBALANZA

Después de la instalación del sistema gravimétrico, se procedió a la calibración de la microbalanza.

Se graficaron los valores de la masa [mg] en función de la diferencia de potencial [mv], se agregó la línea de tendencia y se observó que la curva de calibración de la microbalanza se ajustó perfectamente a una función lineal según la ecuación N° 19, con un $R^2 = 0.998$. El resultado de esta curva se reporta en la figura N°21.

$$Y = -0.129 X + 13.90 \quad \text{Ecuación N° 19}$$

Donde:

Y: masa de nitrógeno adsorbida por la zeolita (mg)

X: diferencia de potencial (mv)

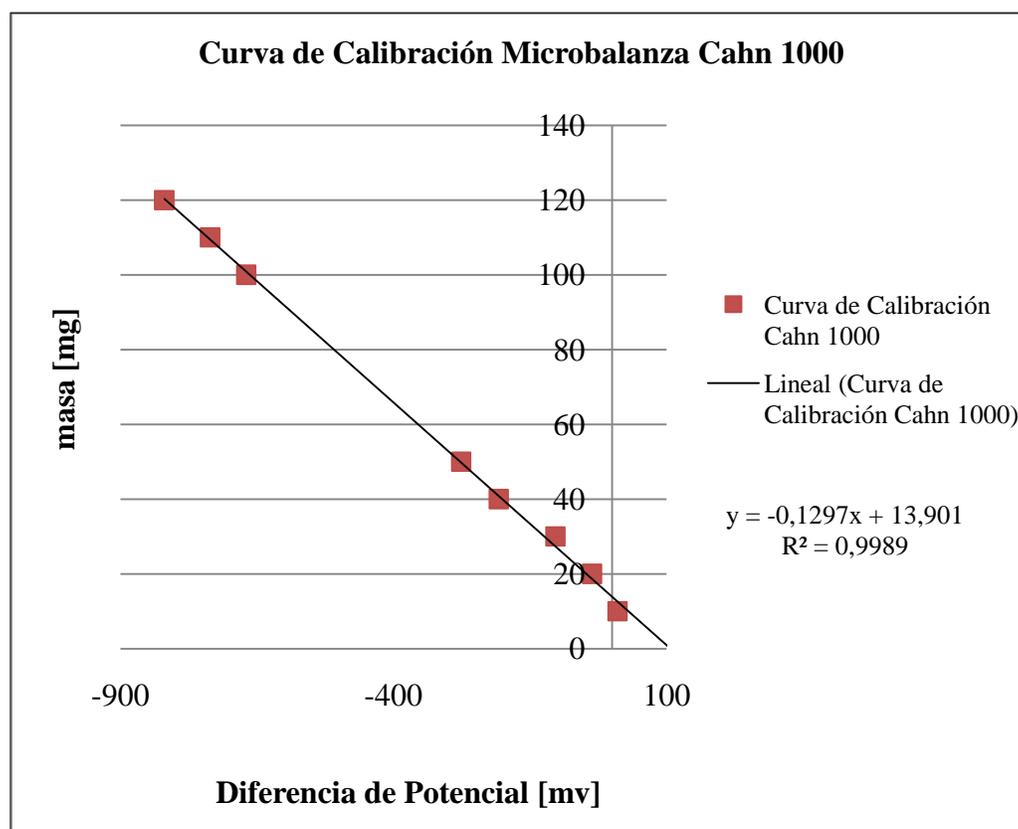


Figura N°21 Curva de Calibración Microbalanza Cahn 1000.

4.3. DETERMINACIÓN DE LA ZONA ISOTÉRMICA DEL HORNO

El perfil de temperatura y la zona isotérmica del horno se determinó y se presenta en la figura N°22.

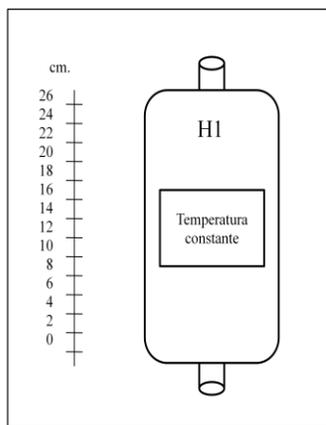


Figura N°22 Zona isotérmica del horno tubular

De acuerdo a la figura anterior y tomando como punto de referencia cero la parte más baja del horno, se tiene que para el horno (H1) su zona isotérmica se ubica a una altura entre 8 y 16 cm en su eje axial, donde se ubicó la canasta muestra para su tratamiento térmico.

4.4. PUESTA A PUNTO DE LA MICROBALANZA CAHN 1000

A fin de garantizar la puesta a punto de la microbalanza Cahn 1000, se realizó el proceso de adsorción y se construyeron isotermas de adsorción. Las pruebas se realizaron con las zeolitas (HY y HZSM-5) y nitrógeno como gas adsorbato, en la tabla N° 5, se representan las condiciones de operación para el nitrógeno, en la figura N° 23 se observa el sistema en el proceso de adsorción. Para dicho proceso se colocó la zeolita en la canasta muestra previamente se le sometió al tratamiento térmico y bajo presión de vacío, y se registró la lectura del multímetro para el peso inicial de la zeolita, luego se introdujo el tubo que contiene la canasta muestra en un termo de nitrógeno líquido a -196°C , seguidamente se suministró el nitrógeno gaseoso a

diferentes presiones de emisión y se obtuvieron las lecturas del diferencial de potencial correspondientes, a través de la ecuación N° 19 de la línea de tendencia de la curva de calibración, se calculó la masa adsorbida por la zeolita más la masa del nitrógeno para cada valor de presión de nitrógeno suministrada, en la tabla N° 6 se presentan los resultados obtenidos para la zeolita HY y en la tabla N°9 para la zeolita HZSM-5.

Tabla N° 5 Condiciones de operación del nitrógeno

ADSORBATO	TEMPERATURA (°C)	PRESIÓN VAP. SAT. (Torr)
Nitrógeno	-196	760



(a)

(b)

Figura N°23 (a) Termo con nitrógeno líquido, (b) Proceso de Adsorción de Nitrógeno

4.4.1 Adsorción de la Zeolita HY con nitrógeno

A continuación se presenta los resultados obtenidos, luego del proceso de adsorción de nitrógeno a la zeolita HY, reportados en la tabla N°6.

Tabla N° 6 Resultados de la adsorción con nitrógeno de la Zeolita HY

P (Torr)	Diferencia de potencial [mv]	W (masa de zeolita + N₂) para cada P [mg]
5	-283	50,407
10	-288	51,052
20	-290	51,310
40	-293	51,697
60	-296	52,084
80	-298	52,342
120	-300	52,600
150	-306	53,374
200	-306	53,374
250	-311	54,019
300	-315	54,535
350	-316	54,664
400	-317	54,793

Se calcularon las variables para la construcción de la isoterma de adsorción (masa de nitrógeno adsorbido por gramo de zeolita y presión relativa). Luego se construyó la curva correspondiente a la isoterma de adsorción, graficando W_s (masa de nitrógeno adsorbido por gramo de zeolita) en función de la presión relativa (P/P°), la tabla N° 7 y la figura N°24 se presentan los valores y la curva respectivamente.

Tabla N° 7 Datos para la isoterma de adsorción Zeolita HY

P/P^0	$W_s=(W-W^0)/W^0$
0,007	0,1334
0,013	0,1479
0,026	0,1537
0,053	0,1624
0,079	0,1711
0,105	0,1769
0,158	0,1827
0,197	0,2001
0,197	0,2001
0,263	0,2146
0,329	0,2262
0,526	0,2292
0,658	0,2321

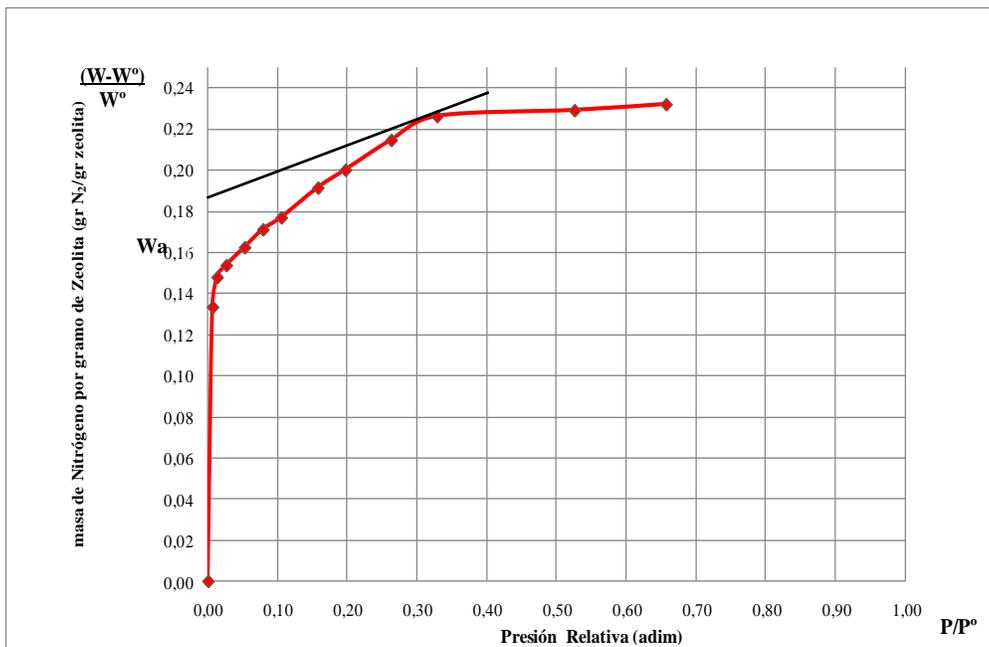


Figura N° 24 Isotherma de adsorción Zeolita HY

Mediante la aplicación del método del punto A, en el valor de $P/P^{\circ} \approx 0,3$ se trazó una recta tangente a la curva isoterma de adsorción y en el corte con el eje de las ordenadas se obtuvo el valor de la masa de nitrógeno adsorbido por gramo de zeolita y aplicando la ecuación N° 2 se calculó el área de superficie específica del sólido. En la tabla N° 8 se refleja el valor obtenido para la superficie específica de la zeolita estudiada.

Tabla N° 8 Área de Superficie Específica de la Zeolita HY

Zeolita	Área de Superficie Específica (m²/g)
HY	592

Las zeolitas de poro grande presentan áreas superficiales elevadas, y se verificó con el resultado obtenido para el sólido HY que pertenece a esta clasificación.

En la tabla N° 9 se presenta el resultado de la zeolita obtenido, el valor reportado en la bibliografía y el respectivo porcentaje de desviación, para la validación del sistema.

Tabla N° 9 Resultados de la validación de la Microbalanza para la Zeolita HY

Zeolita	Superficie Específica Obtenida a (m²/g)	Superficie Específica Reportada a (m²/g)	Porcentaje de desviación (%)
HY	592	600	1,35%

De acuerdo a la tabla anterior, el resultado obtenido en la validación es muy aproximado al reportado en la bibliografía. Esto puede comprobarse porque el porcentaje de desviación se encuentra en un valor menor al 2%. Por lo tanto en el sistema termogravimétrico microbalanza Cahn 1000 se pueden obtener resultados aceptables y reproducibles, con lo cual se da por validado el sistema.

4.4.2 Adsorción de la Zeolita HZSM-5 con nitrógeno

A continuación se reportan las tablas y gráficos obtenidos para la zeolita HZSM-5. En la tabla N° 10, se observa los valores de la variación de la masa de la zeolita para cada aumento de la presión de admisión de nitrógeno.

Tabla N° 10 Resultados de la adsorción con nitrógeno de la Zeolita HZSM-5

P (Torr)	Diferencia de potencial [mv]	W (masa de zeolita + N₂) para cada P [mg]
1,80	-298	52,342
50	-303	52,987
100	-304	53,116
200	-305	53,245
300	-306	53,374

A través de los datos anteriores se calcularon los valores correspondientes de presión relativa (P/P°) y la masa de nitrógeno absorbido por gramo de zeolita (W_s), para la construcción de la isoterma de adsorción. En la tabla N° 10, se reportan los valores para la construcción de la isoterma de adsorción y en la figura N° 25, se observa la gráfica correspondiente a la isoterma de adsorción de la zeolita HZSM-5 con nitrógeno.

Tabla N° 11 Datos para la isoterma de adsorción Zeolita HZSM-5

P/P^0	$W_s=(W-W^0)/W^0$
0,000	0,0000
0,002	0,0770
0,066	0,0902
0,132	0,0929
0,263	0,0956
0,395	0,0982
0,526	0,2292
0,658	0,2321

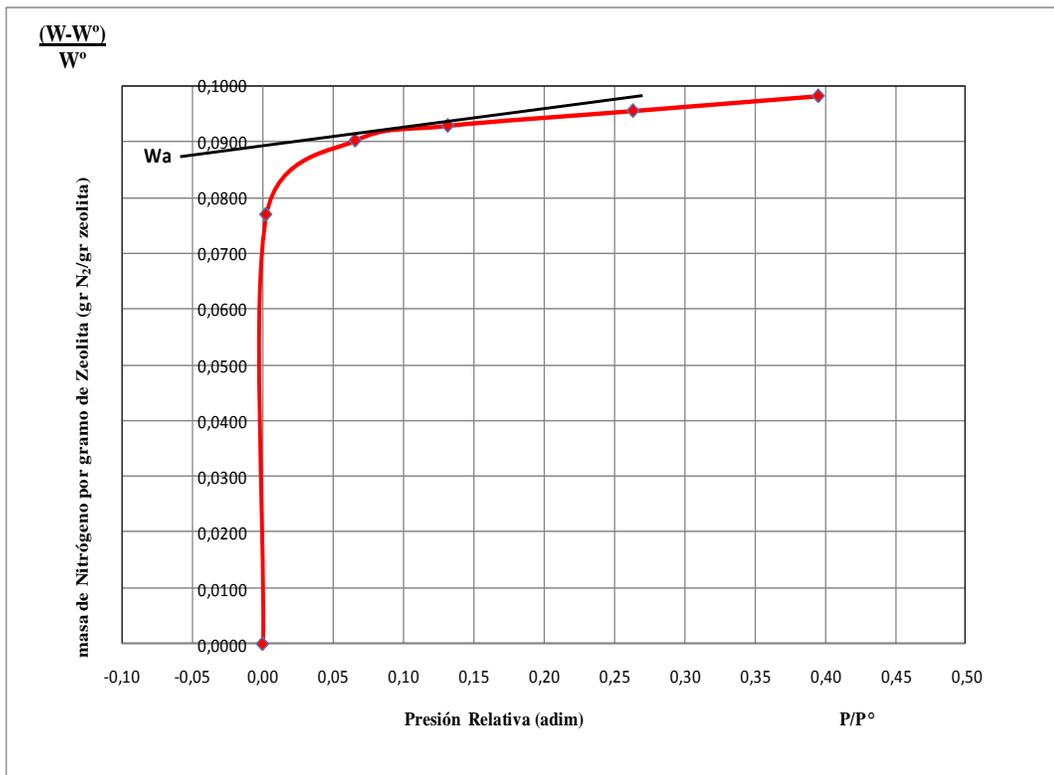


Figura N° 25 Isotherma de adsorción Zeolita HZSM-5

En el punto de saturación del sistema, es decir, valor de $P/P^{\circ} \approx 0,15$, se aplicó el método del punto A, y se obtuvo la masa de nitrógeno adsorbida por gramo de zeolita HZSM-5 y mediante la ecuación N° 2 se calculó el área de superficie específica del sólido. En la tabla N° 12, se refleja el valor obtenido para la superficie específica de la zeolita estudiada.

Tabla N° 12 Área de Superficie Específica de la Zeolita HYZSM-5

Zeolita	Área de Superficie Específica (m²/g)
HY	310

A partir de este resultado se pudo comprobar que la zeolita HZSM-5 pertenece a la clasificación de zeolitas de poro mediano debido al área de superficie específica moderada.

En la tabla N°13, se compara el valor de la superficie específica obtenido con el valor reportado en la bibliografía, además del porcentaje de desviación respectivo.

Tabla N° 13 Resultados de la validación de la Microbalanza para la Zeolita HZSM-5

Zeolita	Superficie Específica Obtenida a (m²/g)	Superficie Específica Reportada a (m²/g)	Porcentaje de desviación (%)
HZSM-5	310	350	11,44 %

De acuerdo al resultado del porcentaje de desviación obtenido luego de comparar el valor de superficie específica calculada con el reportado en la bibliografía, podemos corroborar que el montaje y puesta a punto de la microbalanza Cahn 1000, generó resultados válidos y aplicables.

CAPÍTULO V

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Sobre la base de los resultados obtenidos se presentan las siguientes conclusiones y recomendaciones.

5.1. CONCLUSIONES

- El diseño y montaje realizado del sistema integral de la microbalanza Cahn 1000, permitió llevar a cabo pruebas termogravimétricas para generar datos reproducibles en la determinación de la superficie específica de sólidos microporosos.
- El sistema de vacío instalado, alcanzó presiones de bajo y alto vacío adecuadas para el funcionamiento de la microbalanza.
- El tratamiento térmico aplicado a las muestras condujo a la eliminación total de cualquier partícula de agua presente en el interior del sólido microporoso.
- La calibración de la microbalanza se ajustó a una función lineal de la masa en función de la diferencia de potencial.
- Las isothermas de adsorción obtenidas son de tipo I, lo cual es característico de sólidos microporosos.
- El sistema termogravimétrico Microbalanza Cahn 1000 arrojó resultados aceptables, confiables y reproducibles, tanto para la zeolita HY como para la HZSM-5.

5.2. RECOMENDACIONES

- Realizar estudios termogravimétricos en la Microbalanza Cahn 1000, con diferentes tipos de sólidos microporosos de área superficial conocida, de manera de tener la mayor cantidad de datos de validación.
- Determinar la estructura porosa de las muestras a estudiar, mediante la adsorción física de moléculas con diámetro cinético distintos.
- Estudiar la transferencia de masa, por medio de la determinación de coeficientes de difusión inicial y final para determinados adsorbatos.
- Instalar un sistema de seguridad acoplado al controlador de temperatura del horno tubular; que sea capaz de suspender al calentamiento en caso que la temperatura en el horno supere los 400°C, a fin de evitar daños irreversibles a los bulbos de la microbalanza.
- Realizar un diseño, construcción e instalación de un sistema de control y adquisición de data que sustituya el hoy en día utilizado, de manera de actualizar y afinar los resultados obtenidos.
- Adquirir un set de pesas certificadas para realizar futuras recalibraciones.
- Solicitar la certificación del equipo en el Instituto de Metrología Sencamer, a fin de poder realizar estudios certificados a nivel nacional.

CAPÍTULO VI BIBLIOGRAFÍA

- 1) **BALBUENA, P.**, et al. “Theoretical Interpretation of Adsorption Behavior of Simple Fluids in Slit Pores”. *Langmuir*, Vol. 9, N° 7. 1801-1814, 1993.
- 2) **BRECK, D.** “Zeolite molecular sieves: structure, chemistry and use”. Wiley-Interscience Publication, New York, 1974.
- 3) **GARCÍA, L.** “Caracterización Físicoquímica de Zeolita Beta”. Trabajo de Ascenso a Profesor Asistente, Facultad de Ingeniería, UCV, Caracas, 1989.
- 4) **GIANNETTO, G.**, et al. “Zeolitas. Características, Propiedades y Aplicaciones Industriales”. Editorial Innovación Tecnológica, Facultad de Ingeniería, UCV, 2ª Edición, Caracas, 2000.
- 5) **GREGG, S.**, et al. “Adsorption, Surface Area and Porosity”. Academic Press, New York, 2ª Edición, 1982.
- 6) **HERNÁNDEZ, J.** “Adsorción de gases en zeolitas”. Tesis de Maestría, División de Ciencias Básicas e Ingeniería, UAM, Iztapalapa, 1994.
- 7) **IUPAC.** “Recommendations for the Characterization of Porous Solids”, Rouquerol, J., et al, *Pure & Appl. Chem.*, Vol. 66, N°8. 1739-1758, 1994.
- 8) **LLERENA, S.**, et al. “Caracterización de Zeolitas Mediante la Adsorción Física de Moléculas de Diferente Diámetro Cinético”. Trabajo Especial de Grado, Facultad de Ingeniería, UCV, Caracas, 1991.
- 9) **LLORENS, J.**, et al. “A Thermodynamic analysis of gas adsorption on microporous materials: Evaluation of energy heterogeneity”. *Journal of Colloid and Interface Science* 331 (2009), 302-311.

- 10) **MESONES, G.** “Desarrollo de una microbalanza basada en un computador personal, a partir de la microbalanza Cahn Modelo 1000”. Trabajo Especial de Grado, Facultad de Ingeniería, UCV, Caracas, 1998.
- 11) **SUZUKI, M.** “Adsorption Engineering”. Kodansha Ltd, Tokyo, 1990.

APÉNDICES

APÉNDICE A

CÁLCULO TIPO DE LA SUPERFICIE ESPECÍFICA DE LA ZEOLITA HY

Para la determinación del área o superficie específica se empleó la ecuación N°2.

$$a = \frac{W_a * N_A * A_M}{PM}$$

Donde:

W_a = Masa del nitrógeno adsorbida para un $P/P_0 \approx 0,3$. $W_a = 0,17 \text{ mgN}_2/\text{mg Zeolita}$

N_A = Número de Avogadro $N_A = 6,022 \times 10^{23} \text{ moléculas/mol}$

A_M = Área de la molécula de nitrógeno $A_M = 0,162 \text{ nm}^2$

PM = Peso molecular del nitrógeno $PM = 28,0134 \text{ g/mol}$

$$= \frac{0,17 \text{ mgN}_2/\text{mg Zeolita} \times 6,02 \times 10^{23} \text{ moléculas/mol} \times 1,62 \times 10^{-19} \text{ m}^2}{28,0134 \text{ gN}_2/\text{mol}}$$

$$a = 592,02 \text{ m}^2/\text{g}$$

APÉNDICE B

REQUIRIMIENTOS DEL SISTEMA

Tabla N°14 Requerimientos del Sistema

Equipo	Serial	Requerimientos
Bomba mecánica de vacío Leybold-Heraeus	Spezial-Typ 925 00 018	Trifásica, 220V
Bomba difusora de aceite de silicona Balzers	DIF 063 BPD 05004/182	208 V
Indicador de vacío Leybold Heraeus (LH)	Modelo COMBIVAC CM31	110V
Horno tubular	-----	110V
Electroválvula Balzers	EVC 010 MF	110V
Microbalanza Cahn 1000	-----	
Unidad de control de la Microbalanza Cahn Ventron Cahn 1000	1021490	110V
Baño térmico Forma-Temp JR	2095	115V
Multímetro digital Protek 506	506013290 Universidad Central de Venezuela Facultad de Ingeniería 54496	9V
Computador personal Pentium IV	-----	115V
Monitor AOC	1570	(100-240)V
Bombona	-----	Nitrógeno gaseoso (preferiblemente de ultra alta pureza)
Termo criogénico	-----	Nitrógeno líquido
Mesa soporte	-----	1000 Kg o más de peso
Gomas de neopreno	-----	(0,5-1)cm de espesor

APÉNDICE C**MANUAL DE OPERACIÓN DE LA MICROBALANZA CAHN 1000**

El manual de operación está basado en la figura N° 26, anexado al final del apéndice.

FUNCIONAMIENTO DEL SISTEMA DE VACÍO

- 1) Verificar que todas las válvulas del equipo estén cerradas.
- 2) Encender el enfriamiento del baño térmico de la bomba difusora de aceite de silicone, hasta alcanzar a una temperatura de 15°C.
- 3) Verificar que todas las conexiones eléctricas estén correctas. En este punto es de suma importancia tener en consideración que la bomba mecánica de vacío es trifásica y funciona con 220V y que la bomba difusora de aceite funciona también con 220V.
- 4) Revisar los niveles de aceite de las bombas de vacío a través de los visores correspondientes. La altura de aceite debe ser como mínimo $\frac{1}{2}$ del visor y máximo $\frac{2}{3}$ del mismo. En caso de falta de aceite debe agregarse, si es la bomba mecánica, dicho líquido a través del tornillo colocado en la parte superior; de lo contrario (hay mucho aceite), debe retirarse el líquido por medio del tornillo colocado en la parte inferior. Si falta o sobra aceite en la bomba difusora, la misma debe abrirse en cualquier caso.
- 5) Untar una capa fina de grasa de alto vacío a las uniones entre los tubos (T1) y (T2) con los bulbos (B1) y (B2) de la electrobalanza.
- 6) Colocar la muestra en la canasta correspondiente (CM).
- 7) Acoplar T1 y T2 con B1 y B2, mediante las pinzas P1 y P2 ajustándolas hasta lograr que las canastas (CM) y la de la tara (CT) no choquen con las paredes de los tubos Pyex.
- 8) Poner en funcionamiento la bomba mecánica de vacío.
- 9) Encender el sistema de extracción de aire, el cual tiene una succión en la salida de los vapores de aceite de la bomba mecánica.

- 10) Esperar 10 minutos mientras la bomba mecánica de vacío inicia su operación.
- 11) Abrir la válvula V3.
- 12) Encender el indicador de vacío COMBIVAC CM31 TPR/IKG.
- 13) Pulsar el botón TM1 del indicador de vacío COMBIVAC CM31, para activar el sensor de presión que cubre el rango $(750-3,75 \cdot 10^{-4})$ Torr.
- 14) Esperar que el indicador de vacío alcance el valor de 10^{-2} Torr, para poner en funcionamiento la bomba difusora.
- 15) Encender la bomba difusora de aceite de silicone y simultáneamente activar la recirculación de agua de enfriamiento proveniente del baño térmico.
- 16) Cuando el indicador de vacío COMBIVAC CM31 señale 10^{-3} Torr, presionar el botón PM, para hacer el cambio de sensor, al que cubre el rango $(7,5 \cdot 10^{-3}-7,5 \cdot 10^{-10})$ Torr.
- 17) Presionar el botón HV para activar la operación del sensor que cubre el rango $(7,5 \cdot 10^{-3}-7,5 \cdot 10^{-10})$ Torr.
- 18) Abrir la válvula V2.
- 19) Esperar hasta alcanzar los 10^{-4} Torr.
- 20) Llenar la trampa de nitrógeno, tomando en consideración las precauciones del caso.
- 21) Dejar en operación el sistema de vacío durante 12 horas continuas, de manera de garantizar la limpieza de los sólidos a estudiar.
- 22) Cerrar la válvula V2.
- 23) Apagar la bomba difusora de aceite de silicona
- 24) Apagar la recirculación del agua de enfriamiento del baño térmico.
- 25) Apagar el enfriamiento del baño térmico.
- 26) Cerrar la válvula V3.
- 27) Apagar la bomba mecánica de vacío.

TRATAMIENTO TÉRMICO DE LAS MUESTRAS

Este tratamiento debe hacerse de manera simultánea a la aplicación del vacío durante 12 horas continuas. Y consta de los siguientes pasos:

- 1) Colocar el horno H1 a una altura tal que la canasta CM coincida con el punto óptimo de éste.
- 2) Conectar la resistencia de H1 a la salida del controlador C1.
- 3) Conectar el termopar TP1 al controlador respectivo.
- 4) Colocar TP1 en H1, posicionándolo a la altura de CM.
- 5) Poner en funcionamiento el sistema de seguridad.
- 6) Poner en funcionamiento el controlador C1.
- 7) Fijar la temperatura deseada en C1, haciéndolo de forma escalonada a partir de 100°C con intervalos de 50°C; esperar 10 minutos y una vez alcanzada la temperatura deseada, mantenerla constante durante 2 horas.
- 8) En caso que la temperatura se eleve más de 400 °C, C1 dejará de funcionar; al encenderse la luz piloto en C3, se podrá continuar el calentamiento de H1 pulsando P.
- 9) Desconectar C1 y C3.
- 10) Retirar H1.
- 11) Esperar que T1 se enfríe hasta temperatura ambiente.

ADSORCIÓN

Dependiendo del tipo de adsorbente, se tendrá lo siguiente:

Adsorción de nitrógeno:

- 1) Curar el termo TM1 y el tubo T1 con nitrógeno líquido.
- 2) Colocar TM1 en T1, tomando en cuenta que el nitrógeno debe quedar por encima de la altura de la canasta; si esto no es así, agregar más nitrógeno.
- 3) Verificar que todas las válvulas del sistema estén cerradas.

- 4) Abrir cuidadosamente VP hasta que la aguja del manómetro M2 se mueva.
- 5) Abrir ligeramente V5.
- 6) Encender VS.
- 7) Abrir V4 hasta que M1 indique la presión deseada (extremo inferior del rango de adsorción) y cerrarla.
- 8) Leer y registrar el valor de la presión y el peso cuando éste se mantenga constante.
- 9) Repetir 7 y 8 de manera sucesiva hasta cubrir el rango de presiones de adsorción.
- 10) Apagar VS.
- 11) Cerrar V5.
- 12) Cerrar VP.
- 13) Retirar TM1.

Adsorción de diferentes adsorbatos:

- 1) Cargar TM con el adsorbato a emplear.
- 2) Curar el termo TM1 y el tubo T1 con nitrógeno líquido.
- 3) Colocar TM1 en T1, tomando en cuenta que el nitrógeno debe quedar por encima de la altura de la canasta; si esto no es así, agregar más nitrógeno.
- 4) Verificar que todas las válvulas del sistema estén cerradas.
- 5) Encender VS.
- 6) Abrir ligeramente V1.
- 7) Abrir V4 hasta que M1 indique la presión deseada (extremo inferior del rango de adsorción) y cerrarla.
- 8) Leer y registrar el valor de la presión y el peso cuando éste se mantenga constante.
- 9) Repetir 6 y 7 de manera sucesiva hasta cubrir el rango de presiones de adsorción.
- 10) Apagar VS.

- 11) Cerrar V1.
- 12) Retirar TM1.

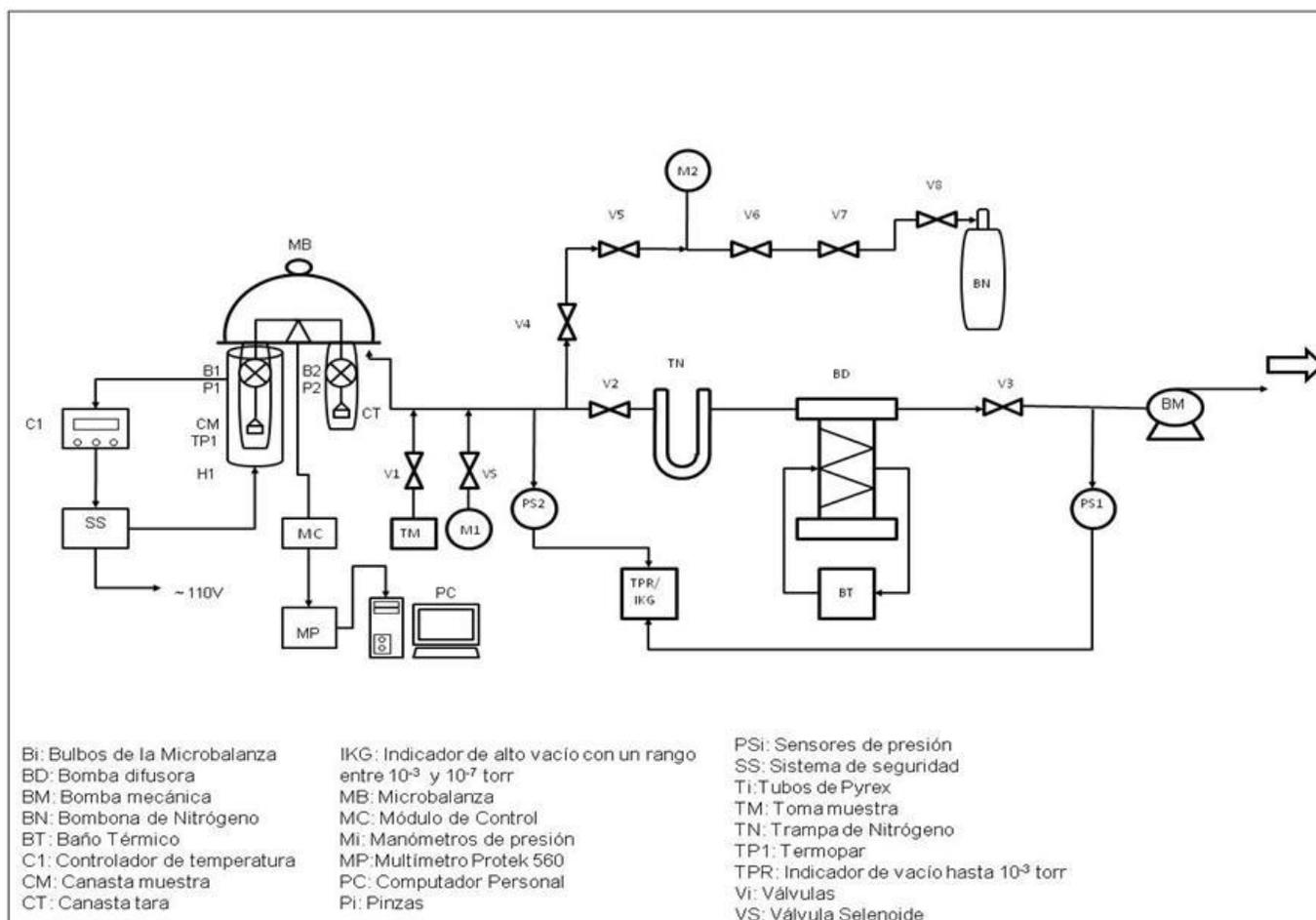


Figura N°26 Diagrama del sistema de adsorción