



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

**Centro de Investigación en Ciencia
Aplicada y Tecnología Avanzada**

**“Separación de Oxígeno y Nitrógeno en
cianometalatos porosos”**

Tema que para obtener el grado de Maestría en Tecnología
Avanzada

Presenta: Ing. Blanca Estela Zamora Reynoso

Director de Tesis:
Dr. Edilso Reguera Ruiz



Diciembre, 2008.



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

ACTA DE REVISIÓN DE TESIS

En la Ciudad de MÉXICO siendo las 17:00 horas del día 05 del mes de DICIEMBRE del 2008 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de Tesis designada por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de CICATA-IPN para examinar la tesis de titulada:

SEPARACIÓN DE OXÍGENO Y NITRÓGENO EN CIANOMETALATOS POROSOS

Presentada por el alumno:

ZAMORA
Apellido paterno

REYNOSO
Apellido materno

BLANCA ESTELA
Nombre(s)

Con registro:

A	0	7	0	4	8	2
---	---	---	---	---	---	---

aspirante de:

MAESTRIA EN TECNOLOGIA AVANZADA

Después de intercambiar opiniones los miembros de la Comisión manifestaron **SU APROBACION DE LA TESIS**, en virtud de que satisface los requisitos señalados por las disposiciones reglamentarias vigentes.

LA COMISIÓN REVISORA

Director de tesis

DR. EDILSO REGUERA RUIZ

DR. JOSE ANTONIO CALDERÓN ARENAS

DR. JOSÉ GUZMÁN MENDOZA

DR. GEONEL RODRÍGUEZ GATTORNO

DR. HERNÁN YEE MADEIRA

EL PRESIDENTE DEL COLEGIO

DR. JOSÉ ANTONIO IRÁN DÍAZ GONGORA

CENTRO DE INVESTIGACION EN CIENCIA
APLICADA Y TECNOLOGIA AVANZADA
DEL IPN



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

CARTA CESIÓN DE DERECHOS

En la Ciudad de México, D.F. el día 26 del mes noviembre del año 2008, el (la) que suscribe Blanca Estela Zamora Reynoso alumno (a) del Programa de Maestría en Tecnología Avanzada con número de registro A070482, adscrito a CICATA-IPN, manifiesta que es autor (a) intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección del Dr. Edilso Reguera Ruiz y cede los derechos del trabajo intitulado “Separación de Oxígeno y Nitrógeno en cianometalatos porosos”, al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del autor y/o director del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a la siguiente dirección blanca_zamora_r@yahoo.com.mx. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

ING. BLANCA ESTELA ZAMORA REYNOSO

Nombre y firma

Agradecimientos

Agradezco al Instituto Politécnico Nacional por permitirme vivir una etapa más de mi vida profesional en sus aulas y laboratorios. Agradezco también a CONACYT, becas PIFI, proyecto SIP y COFAA por los recursos otorgados para la asistencia a congresos y elaboración de este trabajo de investigación.

Agradezco de manera muy especial al Dr. Edilso Reguera Ruiz por permitirme trabajar con él, por haber tenido paciencia y seguir creyendo en mí. No sólo es un gran doctor y asesor, es un gran ser humano del cual tengo mucho que aprender. Muchísimas gracias por su cariño y amistad!!!

Agradezco de igual manera al Dr. Miguel Ángel Aguilar Frutis por su amistad, por su disposición a escucharme y a resolver mis dudas.

Mil gracias al Dr. José Guzmán por las micrografías y los espectros de energía dispersada de rayos X realizados para la caracterización de los materiales evaluados en este trabajo de tesis, pero más que nada, gracias por su amistad, por escucharme, por dejarme conocerlo y convivir con usted fuera y dentro de este centro.

Muchas gracias Dra. Delia Quintana Zavala, por su amistad, por creer en mí y porque gracias a usted me encuentro en este centro culminando una meta. Gracias.

Gracias al Prof. Ricardo Luna Paz que sigue siendo un pilar en mi vida y un gran amigo que no me deja caer. Muchísimas gracias.

Agradezco al profesor José Luis Contreras Larios por permitirme realizar parte de mi trabajo de tesis en su laboratorio de catálisis.

Mil gracias al Dr. Miguel Autie Pérez por sus enseñanzas, por su ayuda en mi experimentación ya que sin usted no habría logrado el objetivo. Muchísimas gracias doctor por su amistad y por su disposición.

Gracias al Dr. José Antonio Calderón Arenas, al Dr. Hernani Yee Madeira y al Dr. Geonel Rodríguez Gattorno por la revisión de esta tesis y su tiempo dedicado al mejoramiento de este trabajo.

Agradezco a las personas que laboran en CICATA y me han brindado su apoyo y amistad haciendo de mi estancia en este centro de investigación algo más agradable. Gracias especialmente a Leticia Cardona, Pablo Méndez, Laura Vega, Abel Tinoco, Lichita, Ramón, Cuco, Geito, Adriana Montejano y Gilberto Alarcón Flores.

Quiero agradecer a Mónica Centeno Álvarez por su tiempo, por escucharme en mis momentos de angustia, por sus consejos y por la amistad que me ha brindado en estos años de conocerla, muchísimas gracias Moni.

Gracias a mis compañeros de generación que aunque últimamente no nos vemos mucho, los tengo presentes y les agradezco su amistad, gracias a Ángel Bermejo Arenas, Iván Martínez Ordoñez, José Salvador Falcón, Alejandro Lozano, Elizabeth Navarro, Laura Palacios Pérez y Omar Reyes Martínez.

Gracias Larita por tu amistad, por todo lo que le has dado a mi vida, por perdonarme y darme la oportunidad de compartir contigo mis alegrías y tristezas. Gracias amiga!!!

Agradezco a Hernán Javier Herrera, José Alfredo Pescador, Genaro Iván Cerón Montes, Miguel Ángel Gruintal Santos, Leslie Ortega Arroyo, Matilde Villa García, Efraín Zaleta Alejandre, Cecilia Chacón Roa, Miguel Ángel Aguilar, Marcos Bravo y José Guadalupe Santoyo por su amistad y tiempos compartidos, gracias chicos.

Gracias a los chicos del grupo de investigación del Dr. Edilso, a quienes he conocido y con los que he compartido algo más que sólo ciencia. Gracias a Pablo Colindres, Manuel Ávila, Carlos Aguirre, Álvaro Gordillo Sol, Claudia Vargas, Arianne Sainz Vidal, a las niñas Carmita y Marleni a quienes aprecio mucho, y especialmente a Daniel, Adela, Sofi, Dianita, Bere, Juanito y Cris Pérez Krap por su cariño, los aventones al metro, las invitaciones de excursión, las idas a museos, la compañía en las noches de desvelo y las cascaritas de basquet, muchísimas gracias chicos, los quiero!!!

Mil gracias al laboratorio de catálisis de la UAM Azcapotzalco, gracias chicos por su amistad: Ivette, Paulina, Rebeca, Carlos, Saúl, Beto, Miguel, y muy en especial, agradezco a Juan Iván Sánchez, gracias niño por brindarme tu tiempo, gracias porque tú eres parte de este trabajo de tesis, gracias por tu amistad y espero sigamos siendo amigos.

Agradezco a Dios por permitirme vivir esta experiencia y regalarme tan lindos momentos en estos dos años. Gracias de igual forma a mi familia, a mi hermanita Ros y a Chabe por su amor y cariño, también gracias por las porras y los cuidados hacia mi vida, por entenderme y darse su tiempo para las visitas. Gracias a mi mamita, a mis hermanos Daniel y Norma, los quiero y los llevo siempre en mi corazón.

Gracias a mis amigos de años que han estado al pendiente de mi vida en este tiempo. Gracias Agustín, Héctor, Lili, Mari, Lalo, Olaf, An, Mariana, Anita y Víctor. Y muy en especial, gracias Kike por cada momento juntos, por ser un gran amigo y por los momentos anti estrés que hemos pasado juntos.

Y finalmente a ti, que en estas semanas has sido una luz en mi vida, que me has llenado de amor y ternura, que me cuidas y me haces sentir querida. Agradezco tu presencia y consejos en estos momentos. Te quiero!!!

Contenido

Resumen.....	I
Abstract.....	II
Agradecimientos.....	III
Contenido.....	V
Índice de Figuras.....	VII
Índice de Figuras del Anexo.....	VIII
Índice de Tablas.....	IX
Introducción.....	1
Capítulo 1. Estado del Arte.....	4
1.1. El aire.....	4
1.1.1. Naturaleza y composición.....	4
1.1.2. Estructura electrónica y propiedades físicas asociadas del oxígeno y el nitrógeno.....	4
1.2. Procesos de combustión y energía.....	7
1.2.1. Principales portadores energéticos que emplean las tecnologías actuales.....	8
1.2.2. Rendimiento energético en términos del porcentaje de oxígeno en el aire.....	9
1.3. Principales procesos tecnológicos para la separación de oxígeno y nitrógeno del aire.....	10
1.3.1. Licuefacción.....	10
1.3.2. Materiales porosos.....	10
1.3.2.1. Membranas de polímeros sintéticos.....	10
1.3.2.2. Zeolitas.....	11
1.3.2.3. Tamices moleculares de carbón.....	12
1.4. Materiales a estudiar.....	13
1.4.1. Hexacianocobaltatos (III).....	13
1.4.2. Nitroprusiats.....	14
1.4.3. Hexacianoferratos.....	14
Capítulo 2. Materiales y métodos.....	16
2.1. Preparación de las muestras.....	16
2.1.1. Preparación de los hexacianometalatos (III).....	16
2.1.2. Preparación del nitroprusiato de cobalto (II).....	17
2.2. Preparación de columnas empacadas para cromatografía gaseosa.....	17
2.3. Adquisición de datos experimentales.....	18
2.4. Procesamiento de los datos experimentales.....	19
2.4.1. Obtención de calor de adsorción por isotermas de adsorción de O ₂ y N ₂	19
2.4.1.1. Ley de Henry.....	19
2.4.1.1. Ecuación de Clausius-Clapeyron.....	20
2.4.2. Obtención de calor de adsorción y poder separador de columna por cromatografía inversa.....	21
2.4.2.1. Datos cromatográficos directos.....	22
2.4.2.2. Volumen de retención neto (V _n).....	22
2.4.2.3. Calor de adsorción.....	23
2.4.2.4. Poder separador.....	24
Capítulo 3. Resultados y análisis.....	25
3.1. Caracterización de las muestras.....	25
3.1.1. Microscopía Electrónica de Barrido.....	25
3.1.2. EDS (Espectroscopia de Energía Dispersada de Rayos X).....	27
3.1.3. Espectroscopia de IR.....	28

3.1.4. Análisis Termogravimétrico (TGA).....	31
3.1.5. Difracción de Rayos X (DRX).....	33
3.2. Evaluación de materiales.....	36
3.2.1. Isotermas de adsorción.....	36
3.2.2. Cromatografía Gaseosa (CG).....	38
3.2.2.1. Zeolita (material de referencia).....	38
3.2.2.2. Hexacianocobaltato (III) de cadmio (II).....	39
3.2.2.3. Nitroprusiato de cobalto (II).....	40
3.2.2.4. Hexacianoferrato de Zinc Potasio.....	41
3.2.2.5. Hexacianocobaltato (III) de Zinc (II).....	43
3.3.47. Obtención de calores de adsorción y poder separador por isotermas de adsorción y cromatografía gaseosa.....	47
3.3.1. Calores isostéricos de adsorción (Ecuación de Clausius-Clapeyron y Ley de Henry).....	47
3.3.2. Calores de adsorción obtenidos por cromatografía inversa	48
3.3.3. Poder separador.....	51
Conclusiones.....	54
Recomendaciones.....	55
Anexos.....	56
Anexo A. Cromatogramas.....	56
A.1. Cromatogramas de CoIIIZn con G.P. Ar.....	56
A.2. Cromatogramas de CoIIIZn con G.P. He.....	64
Anexo B. Tabla de datos experimentales y valores calculados de los diferentes parámetros para obtener los calores de adsorción por cromatografía.....	66
Anexo C. Productos del trabajo de Tesis.....	67
Referencias.....	71

Índice de Figuras

Figura 1.1. Zeolita, tierra zeolítica, clinoptilolita, etc.....	11
Figura 1.2. Estructura de la zeolita.....	11
Figura 2.1. (a) Polvos obtenidos de nitroprusiato de cobalto (II) por el método de precipitación, (b) Nitroprusiato de cobalto (II) ya tamizado y con un tamaño de partícula uniforme.....	17
Figura 2.2. Columnas de acero inoxidable y cobre de diferentes diámetros internos y longitudes, empacadas para la evaluación cromatográfica de las muestras (izquierda) y colocación de las columnas empacadas en el cromatógrafo de gases (derecha).....	18
Figura 3.1. Micrografía del $Zn_3[Co(CN)_6]_2$	25
Figura 3.2. Micrografía del $Co[Fe(CN)_5NO]$	26
Figura 3.3. Micrografía del $Cd_3[Co(CN)_6]_2$	26
Figura 3.4. Espectro de IR de $Cd_3[Co(CN)_6]_2$	28
Figura 3.5. Espectro de IR de $Zn_3[Co(CN)_6]_2$	29
Figura 3.6. Espectro de IR de $Co[Fe(CN)_5NO]$	29
Figura 3.7. Espectro de IR de $Zn_3K_2[Fe(CN)_6]_2$	29
Figura 3.8. Termogramas de los materiales sintetizados.....	32
Figura 3.9. Enrejado poroso para el hexacianocobaltato de cadmio.....	33
Figura 3.10. Red porosa para el nitroprusiato de cobalto.....	34
Figura 3.11. (a) Red porosa de hexacianocobaltato de zinc hexagonal (b) Una cavidad aislada donde se observan ocho octaedros CoC_6 en la superficie y 12 tetraedros ZnN_4	34
Figura 3.12. Red porosa del hexacianoferrato de zinc y potasio.....	35
Figura 3.13. Isotermas de adsorción de O_2 y N_2 para el $Co[Fe(CN)_5NO]$, el $Cd_3[Co(CN)_6]_2$ y el $Zn_3[Co(CN)_6]_2$ a 273.15K, etiquetados como NpCo, CoIIICd y CoIII Zn Rmb respectivamente.....	36
Figura 3.14. Isotermas de adsorción de O_2 y N_2 para el $Co[Fe(CN)_5NO]$, el $Cd_3[Co(CN)_6]_2$ y el $Zn_3[Co(CN)_6]_2$ a 263.15K, etiquetados como NpCo, CoIIICd y CoIII Zn Rmb respectivamente.....	37
Figura 3.15. Cromatograma de una mezcla H_2 +Aire separada en columna de zeolita, velocidad de flujo (V_f) 20mL/min., $T= 20^\circ C$ y G.P. Ar.....	38
Figura 3.16. Cromatograma de O_2 en columna de CoIIICd, $T= 20^\circ C$ y G.P.Ar.....	39
Figura 3.17. Cromatograma de mezcla H_2 +Aire+ CH_4 separada en columna de CoIIICd, $T= 21^\circ C$ y G.P. He.....	40
Figura 3.18. Cromatograma de Aire en columna de cobre de NpCo, $T= 18^\circ C$ y G.P.He	41
Figura 3.19. Cromatograma de mezcla Aire+ CH_4 en columna de KFeIII Zn, $T= 50^\circ C$ y G.P. He.....	42
Figura 3.20. Cromatograma de mezcla Aire+ CH_4 en columna de KFeIII Zn, $T= 21^\circ C$ y G.P. He.....	42

Figura 3.21. Cromatograma de mezcla $H_2+N_2+O_2$ separada en columna de $CoIII Zn$, $T= 20^\circ C$ y G.P. Ar.....	43
Figura 3.22. Cromatograma de mezcla $H_2+N_2+O_2+CH_4$ separada en columna de $CoIII Zn$, $T= 20^\circ C$ y G.P. Ar.....	44
Figura 3.23. Cromatograma de mezcla $H_2+N_2+O_2+CH_4$ separada en columna de $CoIII Zn$, $T= 30^\circ C$ y G.P. Ar.....	44
Figura 3.24. Cromatograma de mezcla $H_2+N_2+O_2+CH_4$ separada en columna de $CoIII Zn$, $T= 40^\circ C$ y G.P. Ar.....	45
Figura 3.25. Cromatograma de mezcla $H_2+N_2+O_2+CH_4$ separada en columna de $CoIII Zn$, $T= 50^\circ C$ y G.P. Ar.....	45
Figura 3.26. Cromatograma de mezcla $H_2+N_2+O_2+CH_4$ separadas en columna de $CoIII Zn$ a $T= 18^\circ C$ y G.P. He.....	46
Figura 3.27. Gráficos de los calores isostéricos de adsorción de los materiales porosos obtenidos por la ecuación de Clausius-Clapeyron.....	47
Figura 3.28. Gráfico $\ln V_n$ vs. $1/T$ y línea de tendencia para N_2	50
Figura 3.29. Gráfico $\ln V_n$ vs. $1/T$ y línea de tendencia para O_2	50
Figura 3.30. Gráfico $\ln V_n$ vs. $1/T$ y línea de tendencia para CH_4	50

Índice de Figuras del Anexo

Figura A.1.1. Cromatograma de H_2 en columna de cobre de $CoIII Zn$, $L= 2.50m$, $T= 20^\circ C$ y G.P. Ar.....	56
Figura A.1.2. Cromatograma de O_2 en columna de cobre de $CoIII Zn$, $L= 2.50m$, $T= 20^\circ C$ y G.P. Ar.....	57
Figura A.1.3. Cromatograma de N_2 en columna de cobre de $CoIII Zn$, $L= 2.50m$, $T= 20^\circ C$ y G.P. Ar.....	57
Figura A.1.4. Cromatograma de CH_4 en columna de cobre de $CoIII Zn$, $L= 2.50m$, $T= 20^\circ C$ y G.P. Ar.....	58
Figura A.1.5. Cromatograma de H_2 en columna de cobre de $CoIII Zn$, $L= 2.50m$, $T= 30^\circ C$ y G.P. Ar.....	58
Figura A.1.6. Cromatograma de O_2 en columna de cobre de $CoIII Zn$, $L= 2.50m$, $T= 30^\circ C$ y G.P. Ar.....	59
Figura A.1.7. Cromatograma de N_2 en columna de cobre de $CoIII Zn$, $L= 2.50m$, $T= 30^\circ C$ y G.P. Ar.....	59
Figura A.1.8. Cromatograma de CH_4 en columna de cobre de $CoIII Zn$, $L= 2.50m$, $T= 30^\circ C$ y G.P. Ar.....	60
Figura A.1.9. Cromatograma de H_2 en columna de cobre de $CoIII Zn$, $L= 2.50m$, $T= 40^\circ C$ y G.P. Ar.....	60
Figura A.1.10. Cromatograma de O_2 en columna de cobre de $CoIII Zn$, $L= 2.50m$, $T= 40^\circ C$ y G.P. Ar.....	61
Figura A.1.11. Cromatograma de N_2 en columna de cobre de $CoIII Zn$, $L= 2.50m$, $T= 40^\circ C$ y G.P. Ar.....	61
Figura A.1.12. Cromatograma de CH_4 en columna de cobre de $CoIII Zn$, $L= 2.50m$, $T= 40^\circ C$ y G.P. Ar.....	62

Figura A.1.13. Cromatograma de H ₂ en columna de cobre de CoIIIZn, L= 2.50m, T= 50°C y G.P. Ar.....	62
Figura A.1.14. Cromatograma de O ₂ en columna de 63cobre de CoIIIZn, L= 2.50m, T= 50°C y G.P. Ar.....	63
Figura A.1.15. Cromatograma de N ₂ en columna de cobre de CoIIIZn, L= 2.50m, T= 50°C y G.P. Ar.....	63
Figura A.1.16. Cromatograma de CH ₄ en columna de cobre de CoIIIZn, L= 2.50m, T= 50°C y G.P. Ar.....	64
Figura A.2.1. Cromatograma de mezcla H ₂ +N ₂ +O ₂ +CH ₄ separadas en columna de CoIIIZn, L= 2.50m, T= 30°C y G.P. He.....	64
Figura A.2.2. Cromatograma de mezcla H ₂ +N ₂ +O ₂ +CH ₄ separadas en columna de CoIIIZn, L= 2.50m, T= 40°C y G.P. He.....	65
Figura A.2.3. Cromatograma de mezcla H ₂ +N ₂ +O ₂ +CH ₄ separadas en columna de CoIIIZn, L= 2.50m, T= 50°C y G.P. He.....	65

Índice de Tablas

Tabla 3.1. Proporciones en peso y atómicas obtenidas por EDS del Cd ₃ [Co(CN) ₆] ₂	27
Tabla 3.2. Proporciones en peso y atómicas obtenidas por EDS de Zn ₃ [Co(CN) ₆] ₂	27
Tabla 3.3. Proporciones en peso y atómicas obtenidas por EDS de Co[Fe(CN) ₅ NO].....	28
Tabla 3.4. Frecuencias principales (cm ⁻¹) de los hexacianocobaltatos sintetizados.....	30
Tabla 3.5. Frecuencias principales (cm ⁻¹) de nitroprusiato de cobalto (II).....	30
Tabla 3.6. Frecuencias principales (cm ⁻¹) de hexacianoferrato de zinc y potasio..	30
Tabla 3.7. Temperaturas de deshidratación de los diferentes materiales sintetizados.....	31
Tabla 3.8. Resultados obtenidos por DRX para las cuatro muestras.....	33
Tabla 3.9. Calores de adsorción obtenidos por ley de Henry.....	48
Tabla 3.10. Datos experimentales, volumen neto y calores de adsorción calculados con la ecuación $Q = \left -R[\Delta \ln V_n / \Delta(1/T_c)] \right $	49
Tabla 3.11. Calores de adsorción obtenidos a través de la ecuación $Q_{ads} = \left -Rn \right $	49
Tabla 3.12. Resolución y poder separador de columna CoIIIZn para los diferentes gases en la fase móvil a T= 20°C y G.P. Ar.....	51
Tabla 3.13. Resolución y poder separador para los diferentes gases presentes en la fase móvil en columna empacada con zeolita a T= 20°C y G.P. Ar.....	52
Tabla 3.14. Resolución y poder separador de columna CoIIIZn para los diferentes gases en la fase móvil a T= 50°C y G.P. Ar.....	52

Resumen

Los hexacianometalatos y los nitroprusiatos son materiales porosos en los que es viable modular sus propiedades físicas con relativa flexibilidad combinando rasgos estructurales. La modulación de propiedades es posible a través de la apropiada combinación del bloque molecular y el metal ensamblador presentes en su estructura.

Los diámetros cinéticos de oxígeno y nitrógeno son muy similares, por ello, es recomendable encontrar materiales porosos más selectivos para su separación.

Esta posibilidad está basada en el momento cuadrupolar de estas moléculas, que es significativamente diferente. En el presente trabajo, tres materiales del grupo de los hexacianometalatos: $\text{Cd}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$, $\text{Zn}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$, $\text{K}_2\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ y un nitroprusiato: $\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ son preparados y evaluados.

Los sólidos obtenidos fueron caracterizados por DRX, EDS, MEB, ATG y espectroscopia de IR. Los enrejados porosos de esta serie de polímeros de coordinación está relacionado con las vacancias sistemáticas del bloque molecular $[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$, $[\text{Co}(\text{CN})_6]$ or $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$, con ventanas de aproximadamente 5 Å de diámetro comunicadas por espacios intersticiales de 4.5 Å. En el proceso de síntesis de estos materiales esas cavidades fueron ocupadas por aguas coordinadas y moléculas de agua adsorbidas por puentes de hidrógeno, las cuales pueden ser removidas a través de calor moderado, por debajo de los 100°C para $\text{Cd}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$, $\text{Zn}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$ and $\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$, y 150°C para $\text{K}_2\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$. Una vez que las aguas adsorbidas son removidas, el volumen está disponible para el almacenamiento y separación de pequeñas moléculas.

Para Cd y Co la cavidad tiene un gradiente de campo eléctrico medio disponible para interactuar con el momento cuadrupolar de las moléculas de O_2 y N_2 , como para el Zn K; para el complejo de Zn el gradiente de campo eléctrico en la cavidad es muy pequeño, todas las interacciones son de tipo Van der Waals.

La habilidad de estos materiales para la separación de oxígeno y nitrógeno son evaluadas a través de isotermas de adsorción a dos diferentes temperaturas (-15 y 0°C) para estimar el calor isostérico de adsorción y también por datos obtenidos a través de cromatografía gaseosa. Los resultados obtenidos para O_2 and N_2 en estos cuatro materiales son discutidos.

Abstract

The hexacyanometalates and nitroprussides are porous materials where the physical properties can be tuned with relative flexibility combining structural features.

Such a modulation of properties is possible through an appropriate combination of both, the molecular block and the assembling metal. The kinetic diameters of the oxygen and nitrogen are quite similar, so it is recommended the finding of more selective porous materials for their separation.

A possibility is that based on the quadrupole moment for these molecules, which is significantly different. In the present work three materials of the group of the hexacyanometalates: $\text{Cd}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$, $\text{Zn}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$, $\text{K}_2\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ and a nitroprusside: $\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ were prepared and evaluated.

The obtained solids were characterized from XRD, EDS, SEM, TGA and IR data. The porous framework of this series of coordination polymers is related to systematic vacancies of the building block, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$, $[\text{Co}(\text{CN})_6]$ or $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$, with a network of cavities of about 8.5 Å of diameter communicated by interstitial spaces of *ca.* 4.5 Å. In the as synthesized materials these cavities remains filled of coordinated and hydrogen bonded water molecules, which can be removed through moderate heating below 100 °C to $\text{Cd}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$, $\text{Zn}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$ and $\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$, and 150°C for $\text{K}_2\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$. Once the crystal water is removed, a volume is available to be used for small molecules storage and separation.

For Cd and Co the cavity has a medium strength electric field gradient able to interact with the quadrupole moment of the O_2 and N_2 molecules, like Zn K; while for Zn the cavity electric field gradient is very weak, all the interactions are of van der Waals type.

The ability of these materials for the oxygen and nitrogen separation was evaluated from adsorption isotherms recorded at two different temperatures (-15 and 0°C) in order to estimated the involved isosteric heats of adsorption and also from gas chromatographic data. The obtained results for O_2 and N_2 in these four materials are discussed.

Introducción

Varias son las razones que están forzando a encontrar vías para optimizar el aprovechamiento de los portadores energéticos. Es un hecho comprobado y aceptado que el uso creciente e indiscriminado de combustibles fósiles durante el pasado siglo, ha sido el principal responsable del calentamiento global por la emisión de gases que provocan el efecto invernadero y con ello, los cambios climáticos. Además de que las reservas mundiales de esos combustibles fósiles comienzan a agotarse.

La demanda futura de energía para el 2050 es del orden de los 13TW, lo que resulta imposible de satisfacer con una única fuente de energía, pero mientras se encuentran nuevas alternativas es necesario optimizar el uso de los portadores energéticos de los que ya se disponen mediante nuevas tecnologías para su aprovechamiento.

En muchos de los procesos tecnológicos actuales, la energía se obtiene de un portador a través de proceso de oxidación, por ejemplo combustión de combustibles fósiles como carbón, petróleo crudo y sus derivados. El 80% de la producción mundial de oxígeno se destina a la industria del hierro y del acero. Cada tonelada de acero necesita para su obtención de 3/4 ton de oxígeno. Incluso en las futuras tecnologías basadas en hidrógeno, la liberación de la energía ocurre durante la combustión en celdas adecuadas de este último. De modo que la disponibilidad de oxígeno con la calidad apropiada para todos esos procesos es un factor que contribuirá a un óptimo aprovechamiento de esos portadores.

Una opción para la optimización en la oxidación de los portadores energéticos sería encontrar procesos sencillos y económicos para lograr la separación de oxígeno y nitrógeno, y con ello emplear en tales procesos de combustión un oxidante rico en oxígeno que por consiguiente será más efectivo.

El oxígeno de alta pureza también tiene aplicaciones médicas, incrementa el tiempo bajo el agua a mayores profundidades en el buceo, permite la obtención de ozono para tratamiento de aguas residuales, además de aplicaciones militares como combustible de misiles teledirigidos.

Existen ya métodos para la obtención de un aire enriquecido en oxígeno como la licuefacción del aire o el uso de zeolitas y carbones tipo tamiz molecular. Pero para la licuefacción del aire es necesario altas presiones y temperaturas bajas. Con respecto a los tamices moleculares, son materiales selectivos y se obtiene oxígeno de alta pureza, pero se necesita utilizar altas temperaturas por largo tiempo para la activación de las zeolitas y altas presiones para lograr almacenar lo más posible de N_2 en sus cavidades.

Recientemente, se han estudiado diferentes materiales provenientes del ensamble de bloques moleculares cuyos potenciales de adsorción y tamaño de cavidades pueden ser modulados por los metales de transición presentes en su estructura para realizar diferentes funciones, desde almacenamiento de hidrógeno hasta el aprovechamiento de sus propiedades magnéticas [1-14].

Por este hecho, se ha propuesto en este tema de tesis la evaluación de algunos cianometalatos para lograr la separación de oxígeno y nitrógeno del aire, y así generar un oxígeno de alta pureza a través de estos sólidos para el mayor aprovechamiento de los portadores energéticos existentes.

Para tal efecto se propone el siguiente objetivo general para este trabajo de tesis:

Síntesis, caracterización y evaluación de cianometalatos porosos para la separación de Oxígeno y Nitrógeno teniendo como materia prima el aire.

Y con la intención de alcanzar el objetivo general se proponen los siguientes objetivos específicos:

- Síntesis de cianometalatos por la técnica de precipitación ($\text{Cd}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$, $\text{Zn}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$, $\text{Zn}_3\text{K}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ y $\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$).
- Caracterización de los materiales porosos por:
 - Espectroscopia de IR
 - Difracción de Rayos X (DRX)
 - Análisis Termogravimétrico (TGA)
 - Microscopía Electrónica de Barrido
 - Espectroscopia de Energía Dispersada de Rayos X (EDS)
 - Estudios de Adsorción (Isotermas de adsorción de O_2 y N_2)
- Evaluación de materiales a través de Cromatografía Gaseosa (CG).
- Obtención de calores de adsorción por los métodos de Clausius-Clapeyron, Henry y Cromatografía Inversa.

Estos objetivos específicos parten de la hipótesis de que es posible tener enrejados porosos estables que puedan poseer la capacidad de separar a los

componentes del aire (oxígeno y nitrógeno) al hacerlos pasar por una columna de los materiales estudiados.

El desarrollo de este trabajo se estructura de la siguiente manera: el capítulo 1 describe algunas propiedades físicas del oxígeno y nitrógeno asociadas a su estructura electrónica, así como los métodos ya utilizados para la separación del oxígeno y nitrógeno, y algunas características importantes de los materiales a estudiar.

El capítulo 2 expone los métodos experimentales empleados para la preparación de muestras de estos sólidos porosos, la elaboración de las columnas empacadas para la evaluación por cromatografía gaseosa y la descripción de los equipos utilizados para la caracterización y evaluación de los materiales, así como los modelos matemáticos para el cálculo de los parámetros termodinámicos que nos arrojarán información importante para poder conocer la capacidad de los materiales estudiados para la separación de O₂ y N₂.

En el capítulo 3 se realiza el análisis de los resultados obtenidos tanto para la caracterización por las técnicas ya mencionadas en los objetivos específicos, así como la evaluación de los materiales sintetizados por estudios de adsorción estática y dinámica para obtener información acerca del comportamiento de los materiales sintetizados como separadores de esta mezcla de gases.

Capítulo 1. Estado del Arte

1.1. El aire

El aire es una mezcla de gases que llena todos los espacios ordinariamente considerados como vacíos. El aire es tan necesario que los seres vivos podríamos sobrevivir sólo unos cuantos minutos sin él. En cada aspiración el hombre y muchos animales llenan de aire sus pulmones, una persona adulta inhala de 13,000 a 15,000 litros de aire por día. La calidad del aire que inhalamos no solo es importante para la salud de nuestros pulmones sino que de ella depende la pureza de nuestra sangre, la capacidad de nuestro organismo para sintetizar alimentos, la eliminación de los productos tóxicos, la energía de nuestros músculos, la lucidez de nuestro cerebro y en definitiva la duración y la calidad de nuestra vida. Su presencia permite la existencia del fuego, el sonido, el viento, las nubes, las lluvias, etc.

1.1.1. Naturaleza y composición

El aire esta compuesto por una mezcla de gases, el más abundante es el nitrógeno que se encuentra formando parte de éste en un 78%, el oxígeno en un 21%, el Argón en un 0.93%, el bióxido de carbono en un 0.033% y el resto esta formado por otros gases en cantidades mínimas.

El aire puro es insípido, transparente, inodoro e incoloro en pequeñas cantidades, pero a distancia y en grandes volúmenes normalmente se ve de color azul, de tono e intensidad variables, debido a la dispersión de los rayos solares, por lo que comúnmente decimos que "el cielo es azul". Aunque en ocasiones se ve rojizo, debido al ángulo de incidencia de la luz solar.

El aire tiene la propiedad de ser elástico debido a que se puede dilatar y comprimir; forma una capa de aproximadamente 500,000 millones de toneladas que rodea a nuestro planeta.

1.1.2. Estructura electrónica y propiedades físicas asociadas del oxígeno y el nitrógeno

La configuración electrónica de un átomo es la distribución de sus electrones en los distintos niveles energéticos y orbitales. Las propiedades de los átomos dependen sobre todo, de esa distribución. Los electrones se van situando en los diferentes niveles y subniveles por orden de energía hasta completarlos. Es importante saber cuantos electrones existen en el nivel más externo de un átomo pues son los que intervienen en los enlaces con otros átomos para formar compuestos.

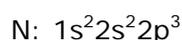
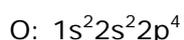
El nitrógeno y el oxígeno son elementos que pertenecen a los no metales, a los grupos 15 y 16 de la tabla periódica. Los no metales sólo requieren un pequeño número de electrones de valencia para alcanzar la estructura de los gases nobles por lo que en su estado elemental se combinan mediante enlaces covalentes formando moléculas diatómicas.

El comportamiento químico de un elemento también depende del número de oxidación que presente. El nitrógeno es el elemento cabecera del grupo 15, es especial debido a la alta inestabilidad del número de oxidación 5+ justificado por la ausencia de orbitales d en la capa de valencia. Para el nitrógeno también son importantes los estados de oxidación 2+ y 4+, y cuando es la parte más electronegativa del enlace también presenta el estado de oxidación 3-. Los elementos del grupo 16 tienen los estados de oxidación 6+, 4+ y 2+. El oxígeno al ser el elemento más electronegativo junto con el flúor, su estado de oxidación más frecuente es 2-.

El oxígeno y nitrógeno se encuentran formando moléculas diatómicas en las que los átomos se encuentran unidos mediante enlaces dobles y triples, respectivamente. El aumento en la multiplicidad del enlace se refleja en el aumento de la energía de enlace. Para el oxígeno existe también otra forma molecular llamada ozono. El ozono es una forma alotrópica de oxígeno. Un elemento presenta alotropía cuando sus átomos pueden agruparse en diversas estructuras moleculares ó las moléculas pueden agruparse de distinta manera en el sólido.

El oxígeno y el nitrógeno son cinéticamente poco reactivos debido a sus enlaces múltiples, por lo que se encuentran fundamentalmente en el aire. El oxígeno se encuentra también combinado en el agua y en una gran cantidad de óxidos y oxoaniones metálicos. Salvo con el litio, el nitrógeno sólo reacciona a temperatura y presiones elevadas.

Las configuraciones electrónicas del oxígeno y el nitrógeno son las siguientes:



Se puede observar que tanto el oxígeno como el nitrógeno se encuentran situados en el mismo periodo en la tabla periódica, sólo que el nitrógeno es parte del grupo 15 y el oxígeno del grupo 16. Ambos cuentan con electrones en los orbitales p. La diferencia entre ellos es que el oxígeno es un elemento más electronegativo y el nitrógeno es un anión inestable.

El nitrógeno tiene 5 electrones en el nivel más externo comportándose como trivalente en la mayoría de los compuestos que forma. Ocupa el 3% de la composición elemental del cuerpo humano. Se han observado compuestos que contienen nitrógeno en el espacio exterior y el isótopo Nitrógeno 15 se crea en los procesos de fusión nuclear de las estrellas.

El nitrógeno es componente esencial de los aminoácidos y los ácidos nucleicos vitales para la vida. Las legumbres son capaces de absorber el nitrógeno directamente del aire, siendo éste transformado en amoníaco y luego en nitrato por bacterias que viven en simbiosis con la planta en sus raíces. El nitrato es

posteriormente utilizado por la planta para formar el grupo amino de los aminoácidos de las proteínas que finalmente se incorporan a la cadena trófica.

El oxígeno en su forma molecular más frecuente, O_2 , es un gas a temperatura ambiente. Es uno de los elementos más importantes de la química orgánica y participa de forma muy importante en el ciclo energético de los seres vivos, esencial en la respiración celular de los organismos aeróbicos. Es un gas incoloro, inodoro e insípido. Y como ya se mencionó anteriormente, existe otra forma molecular formada por tres átomos de oxígeno, O_3 , el ozono que protege a la Tierra de los rayos UV provenientes del Sol.

Algunas de sus características principales es que en condiciones normales de presión y temperatura, el oxígeno se encuentra en estado gaseoso formando moléculas diatómicas (O_2) que a pesar de ser inestables se generan durante la fotosíntesis de las plantas y son posteriormente utilizadas por los animales en la respiración.

Si observamos al oxígeno como agente oxidante notaremos que la electronegatividad del oxígeno solo es inferior a la del flúor, por lo tanto exhibe todos los estados de oxidación negativos en todos los compuestos excepto los que tienen flúor.

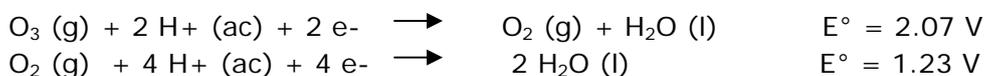
Los compuestos que contienen enlaces O-O y con estado oxidación -1 se denominan peróxidos.

El oxígeno con un estado de oxidación de $-1/2$, se conoce como ion superóxido.

El ozono se disocia fácilmente y forma oxígeno monoatómico:



Es un agente oxidante más fuerte que el oxígeno, una medida de este poder oxidante es el alto potencial estándar de reducción del ozono en comparación con el oxígeno:



Los usos de ozono como sustancia química industrial son relativamente limitados, se usa en ciertas ocasiones para el tratamiento de agua doméstica en lugar del cloro, eliminando de esta forma microorganismos como bacterias y para oxidar materia orgánica. Es muy utilizado en la industria farmacéutica y en la preparación de compuestos orgánicos donde el ozono rompe los dobles enlaces carbono-carbono.

El oxígeno también es necesario para todas las formas de vida en el agua, ya que las bacterias aerobias consumen oxígeno disuelto para oxidar materia orgánica y satisfacer así sus necesidades energéticas.

1.2. Procesos de combustión y energía

El proceso de combustión es probablemente, de todos los procesos químicos, el más importante, puesto que en él se basa la civilización actual. La diferencia fundamental entre el hombre civilizado y el primitivo es el consumo de energía. Mientras que el hombre primitivo consumía muy poca energía por persona y por día en alimentos y leña, el hombre civilizado consume una enorme cantidad, ya sea directamente como energía eléctrica y combustible, o indirectamente en productos como plásticos, papel, comunicaciones, vivienda, vestido, etc. Los consumos de energía del hombre actual se pueden agrupar en dos formas básicas: energía eléctrica para la producción de bienes o servicios que es producida mayoritariamente por combustión de combustibles fósiles, y energía química para el transporte transformada por un proceso de combustión.

Esto ha provocado que el consumo de aire o de aire enriquecido en oxígeno sea mucho mayor que en tiempos anteriores ya que éste es fundamental para aumentar la eficiencia de los procesos de combustión.

El dióxigeno tiene un buen número de aplicaciones en el mundo moderno. Se utiliza por ejemplo en medicina en la respiración asistida de los pacientes; en todos los hospitales encontraremos grandes depósitos de oxígeno líquido. Además, es esencial en el proceso de combustión de azúcares mediante el cual la mayor parte de los seres vivos obtienen energía:



Como se mencionó anteriormente, la mayor parte del oxígeno se destina a la industria del hierro y del acero.

Otros usos del oxígeno son:

- preparación de TiO_2 a partir de TiCl_4
- oxidación del NH_3 en la fabricación de HNO_3
- como combustible en cohetes espaciales
- producción gas de síntesis ($\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$)
- oxidación directa de etileno a óxido de etileno

También se usan grandes cantidades de oxígeno en los sopletes para soldar a alta temperatura, en los cuales, la mezcla de oxígeno y otro gas produce una llama con una temperatura muy superior a la que se obtiene quemando gases en aire. El oxígeno también se administra a personas que vuelan a altitudes elevadas, donde la baja concentración de oxígeno no permite la respiración normal. Es muy importante como líquido propulsor en los misiles teledirigidos.

1.2.1. Principales portadores energéticos que emplean las tecnologías actuales

Existen portadores energéticos naturales y portadores elaborados que provienen de portadores naturales.

Los portadores energéticos naturales son aquellos "provistos por la naturaleza", ya sea en forma directa, como la energía hidráulica, eólica y solar, o después de atravesar un proceso minero, como el petróleo, el gas natural, el carbón mineral, los minerales fusionables y la geotermia, o a través de la fotosíntesis, como es el caso de la leña y los otros combustibles vegetales y de origen animal. Algunos portadores naturales que se producen en el mundo son: petróleo, gas natural, hidroenergía, leña y productos de la caña.

Producción de energía secundaria: Los productos resultantes de las transformaciones o elaboración a partir de portadores energéticos naturales o a partir de otro portador ya elaborado se denominan portadores elaborados o secundarios. Son portadores energéticos elaborados la electricidad, toda la amplia gama de derivados del petróleo, el carbón vegetal, el alcohol desnaturalizado y el gas manufacturado.

El grupo de los derivados del petróleo incluye una amplia variedad de productos energéticos útiles que se obtienen a partir del procesamiento del petróleo en las refinerías, entre los cuales se encuentran las gasolinas, los turbocombustibles y los combustibles diesel o gasóleos de extraordinaria demanda universal.

Los principales productos que se obtienen de la refinación del petróleo son los siguientes: asfalto de petróleo, diesel, gas licuado de petróleo, gasolinas, naftas, queroseno y solventes.

Otros portadores energéticos secundarios son: desechos de agricultura, polvo de cereales, materiales celulósicos, polímeros y materiales de construcción.

Entre los portadores energéticos más exóticos podemos citar metales como magnesio, titanio y aluminio, y no metales como boro, además de muchos compuestos sumamente complejos como combustibles de cohetes y explosivos.

1.2.2. Rendimiento energético en términos del porcentaje de oxígeno en el aire

Aproximadamente el 80% de la energía consumida anualmente en el mundo la suministran los combustibles fósiles. La energía química de estos se transforma en energía térmica por medio de un proceso de combustión. También se transforma la energía química de la biomasa en energía térmica mediante este tipo de proceso. La biomasa es la primera fuente de energía primaria en muchos países en vías de desarrollo.

En la actualidad, son de sobra conocidas las aplicaciones en las que se precisan máquinas y motores térmicos en los que tiene lugar un proceso de combustión, como en el transporte por tierra, mar y aire, en la producción de energía eléctrica, en procesos de fabricación y de transformación de productos en la industria, así como en el acondicionamiento térmico de los edificios.

Queda de manifiesto la relevancia del proceso de combustión en la actualidad en nuestra sociedad, siendo imprescindible un profundo y correcto funcionamiento del proceso para ser capaz de diseñar, desarrollar, perfeccionar y operar todos aquellos equipos tales como turbinas de gas, calderas, quemadores, motores de combustión interna alternativos, etc., en los que tiene lugar un proceso de combustión, haciendo un mejor uso de las fuentes de energía asociadas a dicho proceso.

La generación de calor y la emisión de luz son las características que distinguen a la combustión de otras reacciones químicas. Pero más significativo como indicador de combustión es la asociación directa que existe entre la generación de calor y los flujos de combustible, oxidante y productos de combustión. El oxidante es normalmente aire, pero incluso puede no ser aire puro. También puede ser un gas viciado enriquecido con oxígeno como sucede en los incineradores. Como oxidantes más exóticos se puede utilizar oxígeno puro, ácido nítrico fumante, peróxido de hidrógeno, perclorato de potasio, flúor, etc.

Una de las dificultades para aumentar la eficiencia de los sistemas de combustión es la mezcla de aire-combustible, esto debido a que el oxígeno es el agente oxidante. Por tal motivo, el usar aire enriquecido en oxígeno incrementa la eficiencia de la combustión.

1.3. Principales procesos tecnológicos para la separación de oxígeno y nitrógeno del aire

Como ya se ha mencionado, el aire es una mezcla de gases y se han desarrollado diferentes procesos para poder separarlos. A continuación se presentarán algunos de ellos.

1.3.1. Licuefacción

En 1877, Luis Cailletet Kallte (1832-1913), físico e industrial francés, intentó licuar el aire, y en 1895 Carl von Linde (1842-1934), ingeniero alemán, diseñó su primera máquina para licuar el aire, la cual perfeccionó años después. En la actualidad, el licuado se obtiene en las llamadas máquinas de aire líquido.

Primero hay que comprimirlo y hacerlo pasar por un tanque de enfriamiento. Ya comprimido, el aire escapa por el tubo interior de un serpentín de paredes dobles, y al pasar por una válvula de aguja se dilata con tal rapidez que su temperatura desciende bruscamente. Este aire sube por el tubo exterior del serpentín y regresa al compresor, donde se repite este ciclo hasta que el aire se enfría a $-194\text{ }^{\circ}\text{C}$, temperatura a la que se licua y se envía a un frasco de Dewar, donde puede almacenarse.

1.3.2. Materiales porosos

1.3.2.1. Membranas de polímeros sintéticos

Una membrana podría definirse como un elemento que, situado en un medio, permite separar todos o algunos de sus componentes. La diversidad es muy amplia, no obstante la mayoría de ellas están formadas por polímeros sintéticos de los que se espera una alta permeabilidad, así como una elevada selectividad. Ambos factores deben conjugarse con una facilidad de fabricación y una duración consideradas esenciales para que una membrana polimérica sea competitiva. Se investiga en la actualidad la caracterización de membranas de tipo poroso, su capacidad de separación en función del número de poros y de su tamaño.

Una aplicación de las membranas poliméricas es la separación de gases, de especial interés para la industria química donde seis de los 10 productos químicos más importantes son gases. Las áreas de aplicación de esta tecnología, incluyen la separación de aire para la obtención de oxígeno y nitrógeno.

1.3.2.2. Zeolitas

Las zeolitas son aluminosilicatos que pueden ser sintetizados o extraídos de forma natural. El primer estudio acerca de las zeolitas naturales, fue realizado por el mineralógico sueco Cronstedt en 1756, que las nombró "ZEOLITAS" en base a la terminología griega de "piedras hirvientes", haciendo referencia a la común formación de este mineral que procede exactamente de una base de aluminosilicatos cristalinos formado por cenizas y rocas volcánicas en presencia de agua (vapor a alta temperatura y presión).



Figura 1.1. Zeolita, tierra zeolítica, clinoptilolita, etc.



Figura 1.2. Estructura de la zeolita

Existen más de 50 tipos de tierras zeolíticas conocidas, siendo la clinoptilolita la que tiene las propiedades más interesantes de filtración, adsorción y secuestro catiónico.

La estructura de la zeolita es similar a una "jaula", formada por tetraedros de SiO_4 y AlO_4 unidos por átomos de oxígeno. Las cargas negativas de las moléculas de AlO_4 tienden al autoequilibrio ante cationes "intercambiables" como el calcio, sodio, potasio, hierro. La anterior propiedad le otorga una ventaja particular que la hace interesante, debido a que por medio de este intercambio iónico es capaz de remover metales pesados, como por ejemplo plomo, mercurio, cadmio, etc., así mismo como moléculas de amoníaco que es el principal contaminante en aguas de uso humano.

Se extraen de yacimientos repartidos por todo el planeta, en especial de zonas predominantemente volcánicas (preferentemente en zonas donde en la prehistoria existieron volcanes). EEUU, Australia, África, Turquía, Japón y China son los principales productores de zeolitas aunque es posible encontrar yacimientos en todos los continentes. Con respecto a las zeolitas sintéticas, existen muchas investigaciones buscando ciertas aplicaciones para estos materiales adsorbentes, realizando intercambios de cationes por otros metales para lograr cierta actividad del sólido poroso.

Las zeolitas también son conocidas como adsorbentes de ciertos gases. La zeolita tiene la particularidad de que, una vez que se ha eliminado el agua de sus moléculas, es capaz de rellenarse con otras sustancias gaseosas.

La tecnología aplicada consiste en introducir aire a presión en un recipiente que contiene zeolita. La zeolita retiene el nitrógeno del aire y deja en libertad el oxígeno. El oxígeno, obtenido in situ, se almacena a presión en depósitos de la propia instalación. Antes de que la zeolita se llegue a saturar con nitrógeno, se detiene la entrada del aire, procediéndose entonces a la desorción, fenómeno por el cual se despresuriza y expulsa el nitrógeno que existe en el interior del recipiente, quedando la zeolita.

Comparándola con los sistemas criogénicos, la adsorción supone un importante ahorro de energía primaria a escala pequeña o mediana y repercute en ahorros importantes en el coste del oxígeno consumido por el usuario. Otro beneficio adicional se deriva del ahorro en el transporte desde el productor al consumidor. Así pues, este método presenta una alternativa a los sistemas convencionales de generación de oxígeno a partir de la destilación del aire.

1.3.2.3 Tamices moleculares de carbón

Los tamices moleculares son sólidos que pueden ser usados para separar los componentes moleculares de una mezcla. Este término es habitualmente usado para denominar a determinados sólidos microporosos, en este caso particular a ciertos materiales de carbón microporoso. Estos materiales presentan una distribución de tamaños de poro muy estrecha, poseyendo además la característica de diferenciar entre moléculas en base a sus diferentes dimensiones moleculares.

Una de las aplicaciones más importantes de estos materiales es la separación de N_2 y O_2 del aire. Dado que la diferencia en los diámetros cinéticos de estas dos moléculas es de menos de 0.02 nm, es evidente que el diseño de los tamices moleculares requiere de un control muy riguroso del tamaño de poros. Otras importantes aplicaciones industriales de los tamices moleculares son: la purificación de gas natural, obtención de CH_4 de mezclas de gases, recuperación de H_2 de gases de reformado del petróleo y separación/recuperación de gases a partir de biogás. Los principales componentes que han de ser separados en este tipo de aplicaciones son: CO_2 , CH_4 , H_2 , N_2 , CO y H_2S .

Los primeros tamices moleculares de carbón fueron obtenidos a partir de un copolímero PVC/PVCD o de alcohol polifurfurílico. Desde entonces se han usado una gran variedad de polímeros diferentes tales como: resinas fenólicas, poliacrilonitrilos (PAN), keblar, poliamidas, rayón y fibras de carbono obtenidas a partir de PAN o breas. En los últimos años se han desarrollado también materiales compuestos que usan materiales carbonosos, alúminas macroporosas o membranas de acero inoxidable como sustratos sobre los cuales se depositan películas de carbono que poseen propiedades de tamices moleculares. En todos los casos el

objetivo que se persigue es maximizar la capacidad de adsorción a la vez que se mantiene un control del tamaño de los poros dentro de unos límites muy estrictos. De esta forma se maximiza la capacidad de adsorción de uno de los gases de la mezcla frente al resto.

Los principales métodos de preparación de tamices moleculares de carbón son:

- Carbonización/activación en condiciones controladas
- CVD (chemical vapour deposition)
- Depósito de una película de polímero, o un precursor de un polímero, o una película de brea sobre un sustrato poroso como carbón activo, o carbón mineral o membrana macroporosa.

1.4. Materiales a estudiar

Los materiales porosos moleculares son materiales en los que se pueden diseñar sus propiedades físicas con relativa flexibilidad, combinar propiedades que usualmente no se dan a la vez en un material dado y ensamblar diferentes bloques moleculares para formar nanoestructuras funcionales. Esa modulación nos permite utilizar estos materiales porosos para diversas aplicaciones.

Sus aplicaciones potenciales pueden darse en campos tan diversos como prototipo de magnetos moleculares, como tamices y adsorbentes porosos, prototipo de materiales porosos para almacenamiento de hidrógeno, hidrocarburos ligeros y como modelo de transductores ópticos, estructuras base para el desarrollo de transductores moleculares y como materiales para el desarrollo de sensores ambientales de metales pesados[1-8].

Por ello existe el interés de trabajar con esta familia de materiales que cuentan con infinidad de aplicaciones. Entre estos materiales se incluyen los hexacianometalatos y los nitroprusiatos.

1.4.1. Hexacianocobaltatos (III)

Los hexacianocobaltatos (III) forman una familia interesante de materiales porosos moleculares, con un volumen de poro y ventanas de poro apropiadas para la separación y el almacenaje de pequeñas moléculas. Se han realizado estudios recientes para su uso en el almacenaje de hidrógeno molecular [9-11].

El ión Co (III) tiene seis electrones en los orbitales t_{2g} en una configuración de espín bajo. Estos orbitales están llenos, lo que le proporciona una alta estabilidad al complejo ($[\text{Co}(\text{CN})_6]$). Por ello, no se espera que el ión hexacianocobaltato participe en procesos de reducción u oxidación.

Los hexacianocobaltatos son sólidos porosos cristalinos que en una cantidad pequeña de masa cuentan con un gran volumen libre para almacenar en ellos alguna molécula, así como bajas entalpías de adsorción, características que le otorgan gran capacidad para almacenar en ellos, de forma reversible, diversos fluidos, tales como: H₂, CH₄ y H₂O [12,13].

Estos materiales están libres de centros polares fuertes en su estructura proporcionando una alta estabilidad a las moléculas adsorbidas por interacciones electrostáticas. Tales interacciones de intensidad media son apropiadas debido a los usos de estos materiales ya que en ellos es preciso realizar ciclos repetidos de adsorción-desorción y por ello es necesario que estas fuerzas nos permitan una fácil desorción.

1.4.2. Nitroprusiatos

Los nitroprusiatos son sales del anión pentacianonitrosilferrato [Fe(CN)₅NO]²⁻. Son obtenidos como polvos finos y son formados por sales insolubles de metales de transición divalentes. Estos materiales cuentan con dos propiedades significativas: tienen cavidades en las cuales es posible almacenar pequeñas moléculas [12-14], además de que el metal interno puede transferir carga al ligando (NO) [15, 16] lo que le permite a la molécula comportarse como un transductor molecular [17].

El bloque molecular [Fe(CN)₅NO]²⁻ de estos materiales es relativamente pequeño y los metales permanecen unidos por un ligando fuerte, el grupo CN, formando un bloque prácticamente rígido. El bloque molecular es pseudooctaédrico con cinco sitios de coordinación con el N terminal del grupo ciano (CN).

La naturaleza de sus microporos abre la posibilidad de controlar su estructura electrónica y sus propiedades físicas a través del cambio de los metales de transición presentes en su estructura.

1.4.3. Hexacianoferratos

Los hexacianoferratos son sólidos que recientemente han recibido atención debido a su muy particular enrejado poroso.

La estructura 3D de los hexacianoferratos es formada por el anión octaédrico constituido por el complejo [Fe(CN)₆]⁴⁻ y por un segundo metal de transición (T) unido al N terminal. Por lo general aquel segundo metal (T) tiene también la coordinación octaédrica, obteniéndose un sólido con celda unitaria cúbica. En ciertos casos el segundo metal se coordina tetraédricamente, formándose así una estructura romboédrica.

En los hexacianoferratos de zinc, la coordinación tetraédrica del átomo de zinc genera cavidades elipsoidales de dimensiones aproximadas: 12.5x9x8 Å, tres por

celda unitaria, comunicadas por ventanas elípticas de 5 Å [18,19]. La celda unitaria contiene 6 unidades fórmula [19].

En los hexacianoferratos mixtos se incorpora un catión de metal alcalino para compensar el exceso de carga negativa del enrejado. En estos sólidos se espera un comportamiento parecido a las zeolitas. El metal alcalino presente en su estructura es intercambiable y se encuentra en las cavidades del material, es la especie que le da particularidad al sólido. En el caso de las zeolitas, el átomo de oxígeno es el grupo puente cuyas propiedades de unión son muy diferentes a las que se tienen con el grupo CN y también diferentes son las propiedades de los metales que se encuentran coordinados con esos grupos. Estas características hacen a estos materiales porosos interesantes, particularmente por la naturaleza de las posibles interacciones con especies dentro de sus cavidades. Por ello son estudiados principalmente para el almacenamiento de hidrógeno [20-23].

Capítulo 2.

Materiales y métodos

En el presente trabajo se sintetizaron hexacianocobaltatos (III) de cadmio (II) y zinc (II) en su fase romboédrica y un nitroprusiato de cobalto (II). Además de un hexacianometalato mixto, el hexacianoferrato (II) de zinc y potasio.

La caracterización de dichas muestras se realizó a través de las siguientes técnicas: difracción de rayos X, análisis termogravimétrico, espectroscopía de IR, microscopía electrónica de barrido y adsorción de gases.

2.1. Preparación de las muestras

Se sintetizaron los materiales microporosos $\text{Cd}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$, $\text{Zn}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$, $\text{Zn}_3\text{K}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ y $\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ por el método de precipitación, el cual consiste en mezclar soluciones acuosas que contengan los aniones complejos y el catión de interés para formar el material buscado.

Para la síntesis se utilizaron los siguientes reactivos: CdCl_2 , ZnCl_2 , KCl_2 , $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$, $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, CoCl_2 y $\text{Na}[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$.

2.1.1. Preparación de los hexacianometalatos (III)

Para la síntesis del hexacianocobaltato de Cadmio (II) se agregaron 9.3193g de CdCl_2 a 100ml de H_2O bidestilada y 8.6625g de $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ a 100ml de H_2O bidestilada. Posteriormente, a la solución que contiene el anión complejo, se le agrega gota a gota la solución del catión de interés bajo agitación constante y temperatura ambiente observándose inmediatamente la formación de un precipitado blanco.

El precipitado es luego separado de la solución por centrifugación y lavado de 4 a 5 veces para eliminar la otra sal formada que es soluble en agua. El sólido resultante se deja secar al ambiente hasta obtener un polvo.

Bajo el mismo procedimiento se prepara el hexacianocobaltato de Zinc (II). Se agregaron 12.8018g de ZnCl_2 a 150ml de H_2O bidestilada y 16.005g de $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ a 150ml de H_2O bidestilada. La diferencia de la preparación de este material con el anterior es que al agregar la solución del catión de interés a la solución del anión complejo es necesario realizar un calentamiento a 80°C debido a que el $\text{Zn}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$ cuenta con dos fases, una cúbica y otra romboédrica [24]. La fase romboédrica es la que se busca obtener para este trabajo de tesis y ésta es estable a partir de una temperatura de 80°C . Es posible también observar un precipitado blanco que es lavado de 4 a 5 veces y separado por centrifugación dejándose secar al ambiente para obtener también un polvo.

Para obtener el hexacianoferrato de zinc-potasio se prepararon soluciones 0.01 M de las dos sales: $K_4[Co(CN)_6]$ y KCl_2 , se calentaron a $60^\circ C$ para obtener la fase romboédrica de este sólido y se agregó gota a gota la sal con el catión de interés a la solución que contiene el anión. Observándose un precipitado blanco que posteriormente es decantado, lavado, centrifugado y secado como en los casos anteriores.

2.1.2. Preparación del nitroprusiato de cobalto (II)

Se agregaron 6.1495g de $CoCl_2$ a 100ml de H_2O bidestilada y 8.7065g de $Na_2[Fe(CN)_5NO]$ a 100ml de H_2O bidestilada. Se agrega la sal del catión de interés a la sal del anión complejo a temperatura ambiente con agitación constante observándose la formación de un precipitado color rosa. Posteriormente es separado por centrifugación y lavado de 4 a 5 veces con agua bidestilada, dejándose secar a ambiente para obtener un polvo.

2.2 Preparación de columnas empacadas para cromatografía gaseosa

Se empacaron columnas en tubos flexibles de cobre y acero inoxidable de longitudes entre 1m y 2.50m con diámetros desde 1/8" a 1/4" con los materiales sintetizados. Para ello fue necesario prensar los polvos obtenidos en la síntesis de los sólidos, para luego triturarlos hasta un tamaño apropiado de partícula. A continuación se mostrará en figuras los pasos realizados para lograr las columnas empacadas de las diferentes muestras.



(a)



(b)

Figura 2.1. (a) Polvos obtenidos de nitroprusiato de cobalto (II) por el método de precipitación, (b) Nitroprusiato de cobalto (II) ya tamizado y con un tamaño de partícula uniforme

Las columnas son empacadas en tubo flexible de cobre y acero inoxidable con la ayuda de vibraciones generadas por un vortex. Después son enrolladas para poder ser colocadas en el cromatógrafo de gases.



Figura 2.2. Columnas de acero inoxidable y cobre de diferentes diámetros internos y longitudes, empacadas para la evaluación cromatográfica de las muestras (izquierda) y colocación de las columnas empacadas en el cromatógrafo de gases (derecha).

2.3 Adquisición de datos experimentales

Se obtuvieron micrografías para conocer la estructura cristalina de los materiales sintetizados utilizando un Microscopio Electrónico de Barrido (MEB) marca Jeol modelo 6390 LB. Las muestras fueron colocadas en un portamuestras de cobre con la ayuda de cinta de carbón y recubiertas con oro.

Para conocer las proporciones atómicas y en peso de los diferentes metales presentes en la estructura de estos materiales se registraron espectros de energía de dispersión de rayos X (EDS) en el mismo microscopio ya que cuenta con una microsonda acoplada para análisis de composición química por energía dispersada de rayos X.

Los espectros de IR se obtuvieron en un Espectrofotómetro de IR con transformada de Fourier marca Perkin Elmer modelo Spectrum One mediante la técnica de diluir la muestra en una pastilla de KBr.

Los patrones de difracción de rayos X en polvos fueron registrados en la línea X10B del LNLS sincrotrón de Campinas Brasil y en la ESFM de IPN.

El análisis termogravimétrico se llevó a cabo en una termobalanza de alta resolución TA Instruments 2950 con un flujo de nitrógeno de 100 ml/min y un intervalo de temperaturas de 25 a 300 °C. Las muestras fueron aproximadamente de 6mg y se saturaron con agua destilada.

Las isothermas de adsorción de N₂ y O₂ se registraron en un adsortómetro modelo ASAP 2020 (de Micromeritics). Las muestras, de aproximadamente 100 mg, fueron activadas para evacuar las moléculas de agua presentes en ellas a las temperaturas de deshidratación obtenidas en el análisis termogravimétrico. Se realizaron isothermas a dos temperaturas diferentes (263.15 K y 273.15 K) para obtener los calores de adsorción isostéricos de los dos gases por los métodos de Henry y Clausius-Clapeyron.

Se realizó una evaluación de las muestras sintetizadas por cromatografía gaseosa en un cromatógrafo GOW-MAC Instrument Co. Serie 550 modelo 69-552

con detector de Conductividad Térmica (TCD), se utilizaron como gas de arrastre Helio y Argón a una velocidad de flujo de 20 mL/min.

2.4. Procesamiento de los datos experimentales

2.4.1. Obtención de calor de adsorción por isothermas de adsorción de O₂ y N₂

El proceso por medio del cual ciertos sólidos porosos ligan un gran número de moléculas a sus superficies, se conoce como adsorción. La naturaleza de la superficie adsorbente es un factor determinante en la adsorción. Las superficies de dichos sólidos son necesariamente irregulares a un nivel molecular y contienen sitios de particular atracción para la adsorción de moléculas. Si los sitios de atracción están muy cercanos, las moléculas adsorbidas interactúan entre sí, no obstante, si los sitios de atracción están relativamente separados las moléculas sólo interactuarán con dichos sitios. Dependiendo de la intensidad de las fuerzas de enlace a los sitios, estas moléculas del adsorbato pueden ser móviles o fijas en una posición. Entre las fuerzas relativamente débiles se encuentran las fuerzas electrostáticas, de inducción y dispersión las cuales favorecen la movilidad y se da una adsorción física en la superficie del sólido. Por otra parte, las fuerzas cuasiquímicas son muy grandes por lo que fijan las moléculas en la superficie, promoviendo la quimisorción. Aunque la adsorción puede ser clasificada de varias maneras, la distinción usual es entre la adsorción física y la química, la cual está fundamentada en la intensidad de las fuerzas de enlace, esta división se observa de modo experimental en las magnitudes del calor de adsorción [25].

2.4.1.1. Ley de Henry

Las mediciones de n cantidad de moles de gas adsorbido como función de la presión en la fase gas P y a una temperatura constante T son básicas en el estudio experimental de la adsorción de un gas puro. Cada conjunto de datos representa una isoterma de adsorción para el gas puro en un adsorbente sólido particular. La correlación de estos datos requiere una relación analítica entre n y P .

La más simple de estas ecuaciones es la análoga a la llamada ley de Henry para la adsorción, la cual es análoga a la de un gas ideal.

$$n_{ad} = kP \quad (1)$$

donde k es la constante de Henry

Para poder obtener los calores isostéricos según la isoterma de Henry, es necesario realizar el cálculo del volumen vacío o espacio muerto en el sistema que se esté utilizando para la obtención de los datos experimentales [26,27]. Gibbs

obtuvo una expresión para realizar ese cálculo usando como gas de referencia al He. Asumiendo que el He no es adsorbido a bajas presiones y con ayuda de la ley de los gases ideales es posible obtener la siguiente expresión:

$$n_{ad} = B_2 \left(\frac{P}{RT} \right) \quad (2)$$

donde B_2 es el segundo coeficiente virial y R la constante de los gases ideales[28].

Y las energías según la isoterma de Henry en términos de calor isostérico en el límite de bajo recubrimiento, es calculado a través de la siguiente ecuación [29]:

$$q^0 = RT + R \left[\frac{d \ln B_2}{d(1/T)} \right] \quad (3)$$

En esta ecuación se descartan las interacciones laterales adsorbato-adsorbato en esa región.

2.4.1.2. Ecuación de Clausius-Clapeyron

La presión de equilibrio de dos fases depende no sólo de la temperatura, sino también de la cobertura superficial o de la cantidad adsorbida. En estos términos, la ecuación análoga de Clausius-Clapeyron para la adsorción se escribe como:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_n = \frac{\Delta H^{av}}{T \Delta V^{av}} \quad (4)$$

donde n significa que la derivada se toma a una cantidad adsorbida constante. El superíndice av denota un cambio entre la propiedad en la fase vapor y la propiedad en la fase adsorbida. El calor de adsorción ΔH es una útil indicación de la intensidad de las fuerzas de enlace de las moléculas adsorbidas a la superficie del adsorbente y debido a eso, su magnitud se usa con frecuencia para distinguir entre la adsorción física y la quimisorción.

La dependencia de los calores de adsorción con la cobertura superficial tiene su base en la heterogeneidad energética de la mayoría de las superficies sólidas. Los primeros sitios en una superficie a ser ocupados son aquellos que atraen las moléculas del adsorbato más fuertemente y con mayor desprendimiento de energía. De esta manera el calor de adsorción disminuye con la cobertura de la superficie. Una vez que todos los sitios se hallan ocupados e inicia la adsorción de multicapas, las fuerzas dominantes serán aquellas entre las moléculas del

adsorbato, y para especies subcríticas la disminución del calor de adsorción tiende al calor de vaporización.

La ecuación de Clausius-Clapeyron para bajas presiones supone que la fase gaseosa es ideal y que la fase adsorbida es de volumen despreciable comparado con el volumen de la fase gaseosa. En consecuencia, la ecuación queda como:

$$\left(\frac{\partial \ln P}{\partial T}\right)_n = \frac{\Delta H^{av}}{RT^2} \quad (5)$$

La aplicación de esta ecuación requiere la medición de isothermas a diferentes temperaturas [30,31].

Integrando la ecuación (5) se obtiene la variante de la ecuación de Clausius-Clapeyron [27,32]:

$$\ln\left(\frac{P_1}{P_2}\right) = \frac{\Delta H_{ad}}{R} \frac{T_2 - T_1}{T_1 \cdot T_2} \quad (6)$$

donde ΔH_{ad} es el calor isostérico de adsorción y R es la constante de los gases ideales.

2.4.2. Obtención de calor de adsorción y poder separador de columna por cromatografía inversa.

La cromatografía inversa puede ser considerada como una técnica dinámica de adsorción. Diferente a la cromatografía analítica, la fase estacionaria es la muestra que se quiere investigar y la fase móvil es la sustancia conocida. Los papeles son invertidos y por ello es nombrada de esa manera.

El material poroso bajo investigación (adsorbente) es colocado en columnas de diferentes longitudes y la fase móvil (adsorbato) cubre la superficie del adsorbente. La fase móvil puede ser líquida o gaseosa, aunque usualmente es utilizada en forma de gas [33].

Para lograr una separación cromatográfica es necesario distribuir los componentes de una mezcla entre la fase estacionaria y la fase móvil. La separación se observa cuando una de las sustancias presentes en la mezcla es retenida más fuertemente por la fase estacionaria que las otras, por lo que las demás se desplazan más rápidamente por el adsorbente. La característica principal de la cromatografía es el hecho de poner en contacto dos fases inmiscibles. Cuando ambas fases son seleccionadas correctamente, es posible lograr la separación de los componentes de la fase móvil.

Gráficamente, la cromatografía nos genera un registro llamado cromatograma que nos muestra los picos de elusión para cada uno de los componentes de la fase móvil.

2.4.2.1. Datos cromatográficos directos

A partir de los picos de elusión provenientes del cromatograma, es posible obtener datos experimentales de forma directa que se nombran a continuación.

i) Tiempo de retención

Es el tiempo que tarda desde la inyección hasta la salida de la columna, la generación de la banda de concentración máxima del compuesto correspondiente.

ii) Tiempo muerto

Es generado por un gas que tiene un tiempo de retención pequeño en la columna a analizar.

iii) Ancho de pico

Es la longitud del segmento de línea base generado por la intersección con las dos tangentes de inflexión del pico. Es común el empleo del ancho medio.

iv) Altura de pico

Es la altura entre la línea base y el máximo del pico.

v) Área de pico

Es el área generada por el pico de elusión, ese valor es generado a partir de una integración realizada por el software del cromatógrafo a utilizar.

A partir de estos datos, es posible obtener parámetros físicos y termodinámicos que nos refieran a las capacidades de la fase estacionaria estudiada por esta técnica.

2.4.2.2. Volumen de retención neto (V_n)

El volumen de retención V es el volumen de fluido móvil que pasa por la columna desde la inyección de la muestra hasta el máximo del pico correspondiente a dicho soluto. Cuando el fluido móvil es un gas, deben especificarse la presión y la temperatura. El volumen de retención es igual al producto del tiempo de retención por la velocidad de flujo.

Cuando se emplea un fluido no compresible como los líquidos, este volumen carece de ambigüedad, pero cuando se utiliza un gas como fluido portador, el gradiente de presión necesario para que el gas fluya da lugar a que el volumen en

la posición de la banda difiera del volumen de gas medido a la salida de la columna. El volumen de retención verdadero es la suma de los volúmenes de gas en las posiciones de la banda a lo largo de toda la columna y es, por tanto, menor que el correspondiente volumen de gas observado a la salida de la columna. Así, cuando la fase móvil es un gas, los volúmenes de retención se deben corregir por la compresibilidad del gas [34]. El factor de corrección del gradiente de presión, S_1 , deducido por James y Martín [35], viene expresado por:

$$S_1 = \frac{3 \left[(P_i / P_0)^2 - 1 \right]}{2 \left[(P_i / P_0)^3 - 1 \right]} \quad (7)$$

donde P_i es la presión a la entrada y P_0 la presión a la salida.

Al multiplicarlo por j , el volumen de retención medido a la salida de la columna resulta idéntico al volumen del gas portador que ha fluido hasta la banda de soluto bajo la presión instantánea en la posición de la banda.

Se realiza también una corrección con respecto a la presión de vapor de agua, esto se lleva a cabo realizando el cálculo del factor que se indica a continuación:

$$S_3 = \frac{P_0 - P_{H_2O}}{P_0} \quad (8)$$

donde P_0 es la presión a la salida y P_{H_2O} es la presión de vapor a la temperatura ambiente.

Así como una corrección con respecto a la temperatura ambiente y la temperatura real de columna:

$$S_2 = \frac{T_c}{T_a} \quad (9)$$

donde T_c es la temperatura de la columna y T_a es la temperatura ambiente en K.

Obteniendo entonces como ecuación final para el V_n la siguiente expresión:

$$V_n = S_1 S_2 S_3 t_{re} V_f \quad (10)$$

donde S_1 es la corrección de James y Martín, V_f es la velocidad de flujo y t_{re} es el tiempo de retención corregido ya por el tiempo muerto.

2.4.2.3. Calor de adsorción

Green y Pust son los primeros en intentar dar una explicación detallada de la determinación del calor de adsorción en tres diferentes materiales [36].

El principio se basa en la variación de temperatura en un rango pequeño. La misma fase móvil de prueba es inyectada a esas temperaturas bajo condiciones de dilución infinita. El volumen de retención es graficado en forma de logaritmo contra el inverso de la temperatura. El valor de calor de adsorción es obtenido a través de la pendiente de la recta resultante con el gráfico mencionado. El calor de adsorción es muy útil para poder describir la interacción entre las moléculas del gas y la superficie del sólido. Estos valores son satisfactoriamente utilizados para aplicaciones donde estas interacciones son esenciales para el entendimiento del proceso [37].

También es posible obtener el calor de adsorción a través de la siguiente ecuación obtenida por Kisiliev e Iashin en 1967 [38]:

$$Q = -R \left[\frac{\Delta \ln V_n}{\Delta(1/T_c)} \right] \quad (11)$$

donde V_n es el volumen neto y T_c es la temperatura de columna.

2.4.2.4. Poder separador

El poder separador de la columna me indica si la fase estacionaria utilizada sirve para la separación de distintas mezclas de gases que le son inyectadas. Para determinar el poder separador se requiere el cálculo de la resolución ($R_{2,1}$) y el número de separación (TZ). A continuación se describen a detalle.

a) Resolución

Es la proporción entre la diferencia de las distancias de migración ($t_{r,2}-t_{r,1}$) y el promedio de los anchos de bandas (w_2+w_1) y está definida por:

$$R_{2,1} = \frac{2(t_{r,2} - t_{r,1})}{w_2 + w_1} \quad (12)$$

b) Número de Separación

Es la resolución de la columna de separación menos la unidad. Dicho poder separador describe la eficiencia del adsorbente para separar las mezclas que serán objeto de estudio.

$$TZ_{2,1} = R_{2,1} - 1 \quad (13)$$

Para considerar que se tiene una buena resolución, es necesario obtener valores de 0.5 a 1 y un poder separador mayor a 1.

Capítulo 3.

Resultados y análisis

3.1 Caracterización de las muestras

3.1.1. Microscopía Electrónica de Barrido

El microscopio electrónico de barrido (MEB) es un instrumento que permite la observación y caracterización superficial de materiales inorgánicos y orgánicos, entregando información morfológica del material analizado. A partir de él se producen distintos tipos de señal que se generan desde la muestra y se utilizan para examinar muchas de sus características. Por ello se consideró esta técnica para la caracterización de las muestras sintetizadas.

Al analizar la micrografía del hexacianocobaltato de zinc (II) es posible observar claramente las caras hexagonales que nos describen una morfología octaédrica de la cristalita (Figura 3.1).

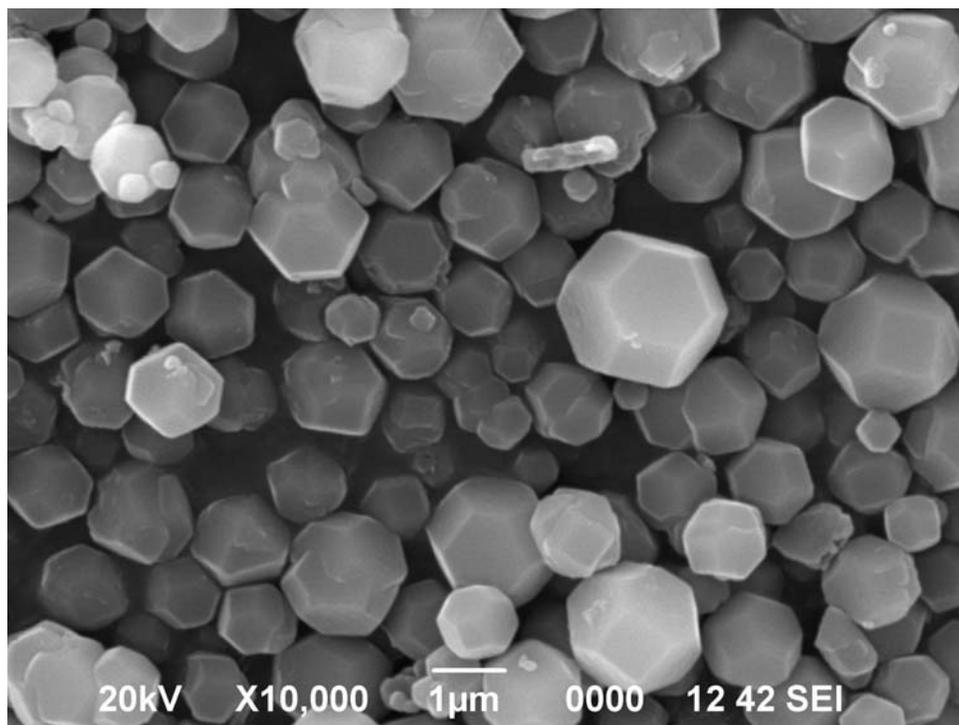


Figura 3.1. Micrografía del $Zn_3[Co(CN)_6]_2$

Con respecto a la micrografía de nitroprusiato de cobalto es posible observar una morfología cúbica de sus cristales (Figura 3.2).

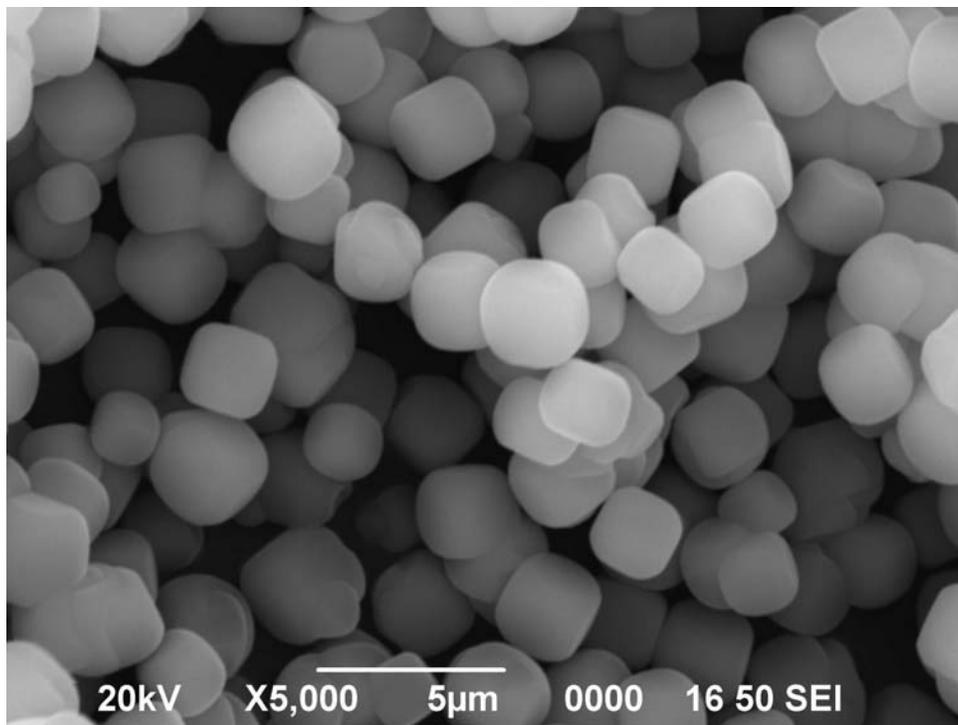


Figura 3.2. Micrografía del $\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$

Finalmente, para el hexacianocobaltato de cadmio se observa en la micrografía una morfología de cristalita cúbica (Figura 3.3).

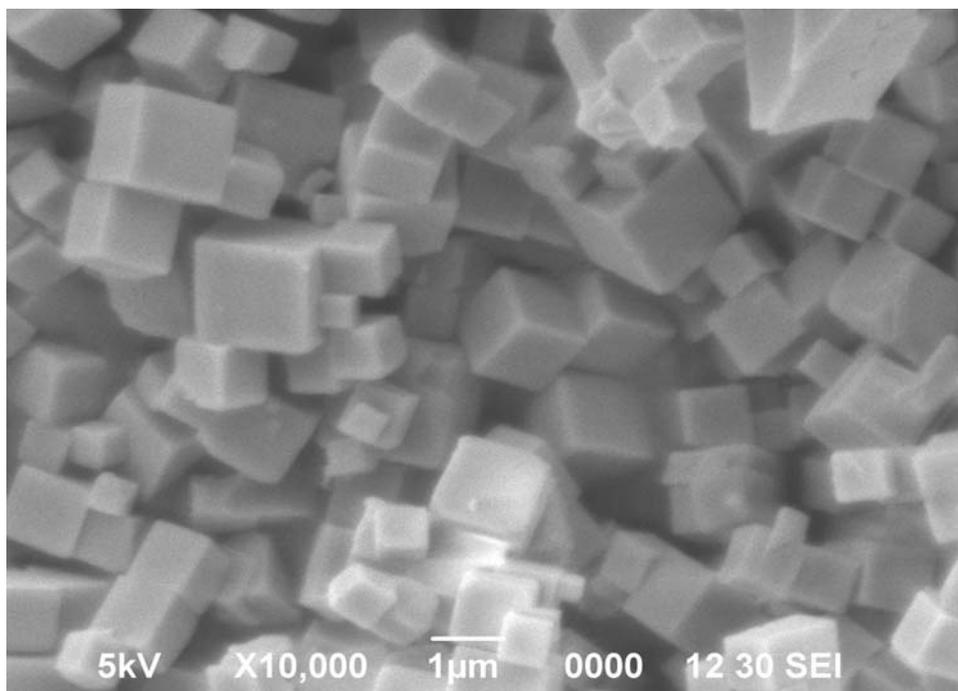


Figura 3.3. Micrografía del $\text{Cd}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$

3.1.2. EDS (Espectroscopía de Energía Dispersada de Rayos X)

Se corroboraron las proporciones atómicas de los metales de transición presentes por EDS en los sólidos sintetizados.

A continuación se presenta la tabla 3.1 de proporciones atómicas y en peso del $\text{Cd}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$.

Tabla 3.1. Proporciones en peso y atómicas obtenidas por EDS del $\text{Cd}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$

Elemento	%peso	% atómico
K	2.16	4.78
Co	28.71	42.08
Cd	69.13	53.14
Total	100.00	

En la tabla 3.1 es posible apreciar las proporciones de los metales presentes en el material. Si se analiza la fórmula del hexacianocobaltato de cadmio (II), se observa que la proporción del metal externo con respecto al metal presente en el complejo (metal interno) es de 3:2. Hay una diferencia en lo observado por EDS, esto debido a que el material aún cuenta con iones K, por lo que es necesario lavar el sólido para disminuir la cantidad de K presente.

En la tabla 3.2 que corresponde al hexacianocobaltato de zinc (II) se observa una pequeña diferencia en la proporción atómica de 3:2 del metal externo (Zn) con respecto al metal interno (Co) debido al mismo efecto provocado por el K presente en el sólido como en el caso anterior.

Tabla3.2. Proporciones en peso y atómicas obtenidas por EDS de $\text{Zn}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$

Elemento	%peso	% atómico
K	2.08	3.32
Co	32.51	34.36
Zn	65.41	62.32
Total	100.00	

Por último, en la tabla 3.3. que corresponde al nitroprusiato de cobalto (II) es posible observar la correspondencia por medio de EDS y la fórmula del material en donde la proporción de los metales interno y externo es 1:1

Tabla 3.3. Proporciones en peso y atómicas obtenidas por EDS de $\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$

Elemento	% peso	% atómico
Fe	48.67	50.01
Co	51.33	49.99
Total	100.00	

3.1.3. Espectroscopía de IR

La espectroscopía de infrarrojo se fundamenta en la absorción de la radiación IR por las moléculas en vibración. Una molécula absorberá la energía de un haz de luz infrarroja cuando dicha energía incidente sea igual a la necesaria para que se de una transición vibracional de la molécula. Es decir, la molécula comienza a vibrar de una determinada manera gracias a la energía que se le suministra mediante luz infrarroja.

Pueden distinguirse dos categorías básicas de vibraciones: de tensión y de flexión. Las vibraciones de tensión son cambios en la distancia interatómica a lo largo del eje del enlace entre dos átomos. Las vibraciones de flexión están originadas por cambios en el ángulo que forman dos enlaces, es decir tres átomos. A continuación se muestran los espectros de IR para los cuatro diferentes materiales sintetizados.

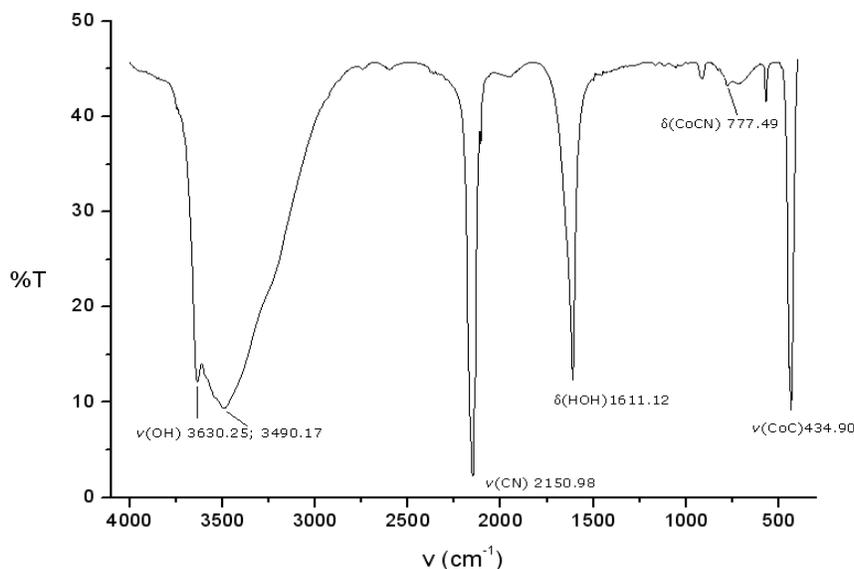


Figura 3.4. Espectro de IR de $\text{Cd}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$

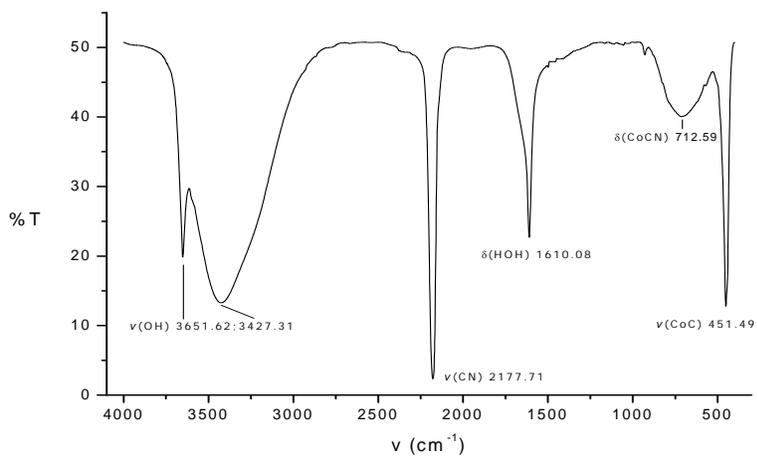


Figura 3.5. Espectro de IR de $Zn_3[Co(CN)_6]_2$

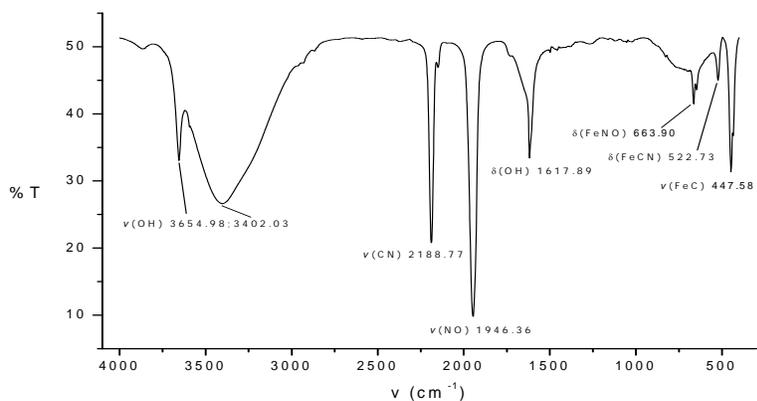


Figura 3.6. Espectro de IR de $Co[Fe(CN)_5NO]$

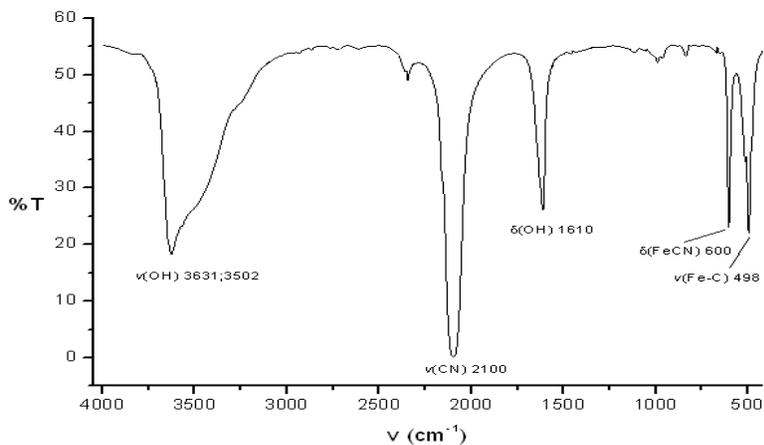


Figura 3.7. Espectro de IR de $Zn_3K_2[Fe(CN)_6]_2$

En ellos es posible observar la frecuencia característica de las aguas adsorbidas en el sólido o aguas zeolíticas entre 3600 y 3400 cm^{-1} (grupos OH) y las aguas coordinadas en el material alrededor de 1600 cm^{-1} (enlaces H-OH), así como la frecuencia de vibración de tensión característica para el grupo ciano ($\text{C}\equiv\text{N}$) alrededor de 2100 cm^{-1} . También para los hexacianocobaltatos se observa una frecuencia característica de vibración del enlace Co-C aproximadamente a 450 cm^{-1} así como la frecuencia de vibración Fe-C para el hexacianoferrato de zinc potasio y el nitroprusiato de cobalto.

Tabla 3.4. Frecuencias principales (cm^{-1}) de los hexacianocobaltatos sintetizados

Compuesto	$\nu(\text{OH})$	$\nu(\text{CN})$	$\delta(\text{HOH})$	$\delta(\text{CoCN})$	$\nu(\text{CoC})$
$\text{Zn}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	3651.62; 3427.31	2177.71	1610.08	712.59	451.49
$\text{Cd}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	3630.25; 3490.17	2150.98	1611.12	777.49	434.9

Tabla 3.5. Frecuencias principales (cm^{-1}) de nitroprusiato de cobalto (II)

$\nu(\text{OH})$	$\nu(\text{CN})$	$\nu(\text{NO})$	$\delta(\text{OH})$	$\delta(\text{FeNO})$	$\delta(\text{FeCN})$	$\nu(\text{FeC})$
3654.98; 3402.03	2188.77	1946.36	1617.89	663.90	522.73	447.58

Tabla 3.6. Frecuencias principales (cm^{-1}) de hexacianoferrato de zinc y potasio

Compuesto	$\nu(\text{OH})$	$\nu(\text{CN})$	$\delta(\text{HOH})$	$\delta(\text{CoCN})$	$\nu(\text{FeC})$
$\text{Zn}_3\text{K}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	3631; 3502	2100	1610	600	498

Por último, en el nitroprusiato de cobalto se observa también la frecuencia de vibración característica del enlace entre el metal interno (Fe) y el grupo nitro (NO) aproximadamente a 660 cm^{-1} .

Los espectros de IR nos pueden proporcionar más información, ya que la frecuencia del enlace CN en los cobaltocianuros se puede utilizar como sensor de las interacciones del C con el catión central y la interacción del metal externo enlazado al terminal N [39].

Si el grupo CN está enlazado al metal con valencia (3+) a través del C, se comporta como un ligando fuerte que da como resultado una configuración electrónica de bajo espín para el metal Co en el bloque molecular. Con respecto al N, se forma un enlace con mayor carácter iónico que le da un estado de alto espín al metal externo.

En este caso, donde se cuenta con dos cobalticianuros sintetizados, se observa que la frecuencia del enlace CN para el cobalticianuro de Zinc es ligeramente mayor a la del cobalticianuro de Cadmio, debido a que la carga positiva en el metal externo Zinc polariza la nube electrónica negativa en el grupo CN a través de un orbital σ antienlazante.

3.1.4. Análisis Termogravimétrico (TGA)

La principal información proporcionada por el análisis termogravimétrico está relacionada con el grado de hidratación de las diversas moléculas. Además de reafirmar los datos obtenidos por espectroscopía de IR. En ambas técnicas se observa primero la evacuación de las aguas zeolíticas y posteriormente las aguas coordinadas con el metal externo. En particular, el TGA nos es de gran importancia por permitirnos conocer las temperaturas de deshidratación, datos necesarios para las evaluaciones de cromatografía gaseosa y estudios de adsorción presentados en la sección 3.1.5.

Se presenta en la siguiente tabla las temperaturas de deshidratación de los cuatro materiales, obtenidas por el análisis termogravimétrico.

Tabla 3.7. Temperaturas de deshidratación de los diferentes materiales sintetizados

Muestra	T (°C)
$Zn_3[Co(CN)_6]_2 \cdot nH_2O$	51
$Cd_3[Co(CN)_6]_2 \cdot nH_2O$	78
$Co[Fe(CN)_5NO]$	88
$Zn_3K_2[Fe(CN)_6]_2 \cdot nH_2O$	150

Para los hexacianocobaltatos, las temperaturas de deshidratación son menores a 100°C, siendo la máxima la del complejo de cadmio. El grado de hidratación de cada complejo depende del metal externo ya que mientras mayor sea la interacción de las aguas coordinadas con este metal, mayor será la temperatura de deshidratación [40]. Los materiales una vez deshidratados son estables por encima de los 250°C.

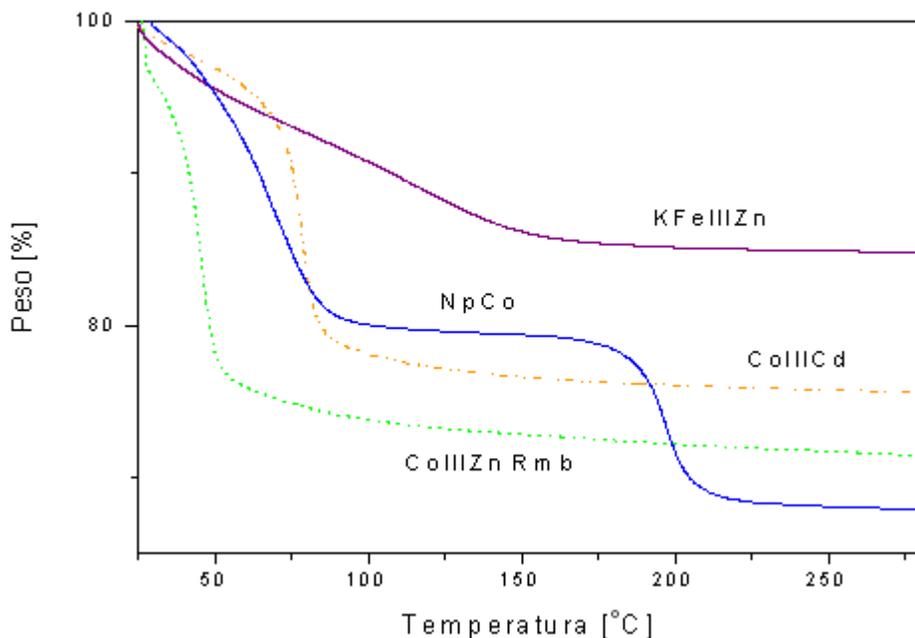


Figura 3.8. Termogramas de los materiales sintetizados

Con respecto al nitroprusiato de cobalto es posible observar una variación en los parámetros de celda debido a la deshidratación del material. La contracción es debida al retiro de 4 moléculas de agua por unidad fórmula. El retiro de moléculas de agua implica una contracción de la celda de alrededor del 2 % de reducción de volumen en el material anhidro [41].

Una vez que el nitroprusiato ha sido deshidratado permanece estable hasta aproximadamente 175 °C donde el proceso de descomposición comienza con la pérdida del ligando NO para posteriormente darse también la liberación del ligando CN [42].

Por último, en el hexacianoferrato de zinc potasio se observa una temperatura de deshidratación notablemente mayor a la de los otros cianometalatos. Esto debido a que una vez evacuadas las moléculas de agua zeolíticas que requieren de menor temperatura, las aguas coordinadas aumentan sus interacciones con los metales externos en la superficie de la cavidad y por ello se requiere de una mayor temperatura para evacuarlas [19].

3.1.5. Difracción de Rayos X (DRX)

Se obtuvieron los parámetros de celda y los grupos espaciales de cada uno de los materiales analizados, los cuales se reportan en la siguiente tabla.

Tabla 3.8. Resultados obtenidos por DRX para las cuatro muestras

Material	Parámetros de celda	Grupo Espacial
$\text{Zn}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	a: 12.4847; b: 12.4847; c: 32.756	R-3c
$\text{Cd}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	a: 10.591	Fm-3m
$\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$	a: 10.2626	Fm-3m
$\text{Zn}_3\text{K}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	a: 12.5409; b: 12.5409; c: 32.158	R-3c

Los difractogramas de cada una de las muestras se refinaron a través del método Rietveld. Dos de los materiales sintetizados tienen una estructura cúbica ($\text{Cd}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$), y los otros dos una estructura romboédrica ($\text{Zn}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Zn}_3\text{K}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$). Esto nos permite corroborar lo antes visto a través de las micrografías obtenidas con el microscopio electrónico de barrido.

Con ayuda del software Diamond versión 3.1 se ha modelado el enrejado poroso de estos materiales haciendo uso de los parámetros de celda, mostrando los resultados en las siguientes figuras.

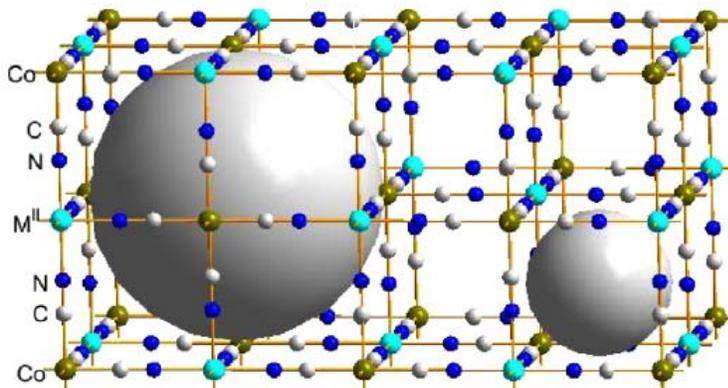


Figura 3.9.* Enrejado poroso para el hexacianocobaltato de cadmio. Los poros más grandes creados por los puestos vacantes del bloque molecular $[\text{Co}(\text{CN})_6]$ permanecen comunicados por el espacio intersticial libre.

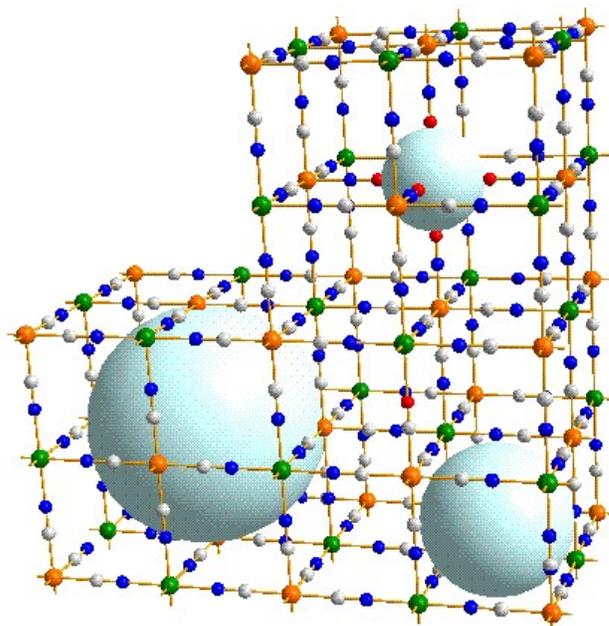


Figura 3.10.* Red porosa para el nitroprusiato de cobalto: la esfera más grande corresponde a un poro generado por una vacante del componente básico, $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$; la esfera de tamaño intermedia representa los espacios intersticiales libres; y la tercera esfera (del tamaño más pequeño) indica el espacio libre relacionado con una vacante del metal ensamblador.

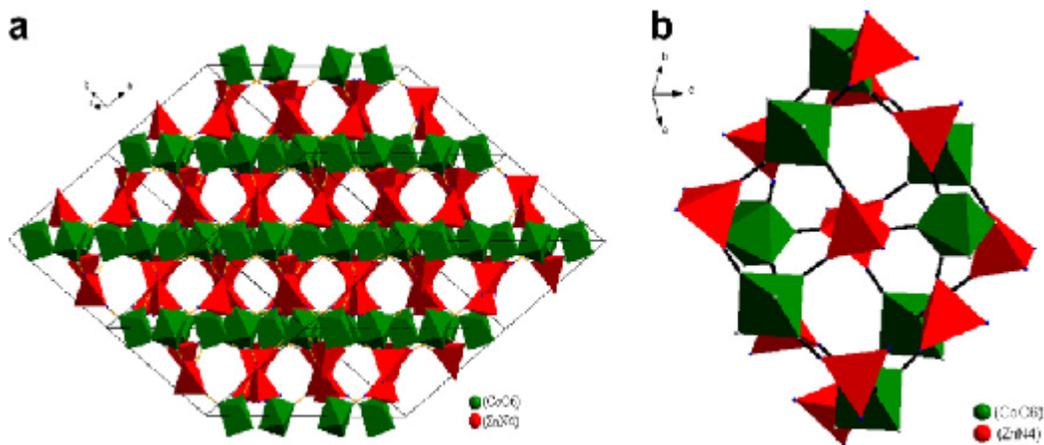


Figura 3.11.* (a) Red porosa de hexacianocobaltato de zinc hexagonal formado por el ensamble octaédrico de CoC_6 , y tetraédrico de ZnN_4 . Las cavidades elipsoidales relativamente grandes permanecen comunicadas por ventanas elípticas. (b) Una cavidad aislada donde se observan ocho octaedros CoC_6 en la superficie y 12 tetraedros ZnN_4 .

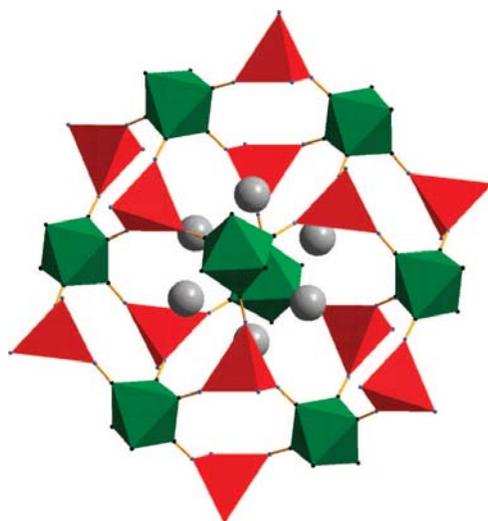


Figura 3.12. Red porosa del hexacianoferrato de zinc potasio. Los potasios localizados cerca de las esquinas del poliedro ZnN_4 son indicados con pequeñas esferas. Aquella posición para el potasio corresponde a las coordenadas estimadas para un material hidratado con cinco moléculas de agua por unidad de fórmula.*

(*) Figuras publicadas en los artículos J. Rodríguez-Hernández, et al., *J. Phys. Chemistry of Solids* 68 (2007) 1630-1642 y L. Reguera et al., *J. Phys. Chem. C* 112 (2008), 17443-17449 [19,43]

3.2. Evaluación de materiales

3.2.1. Isotermas de adsorción

A continuación se presentan las isotermas de adsorción de O_2 y N_2 a dos diferentes temperaturas para los tres materiales.

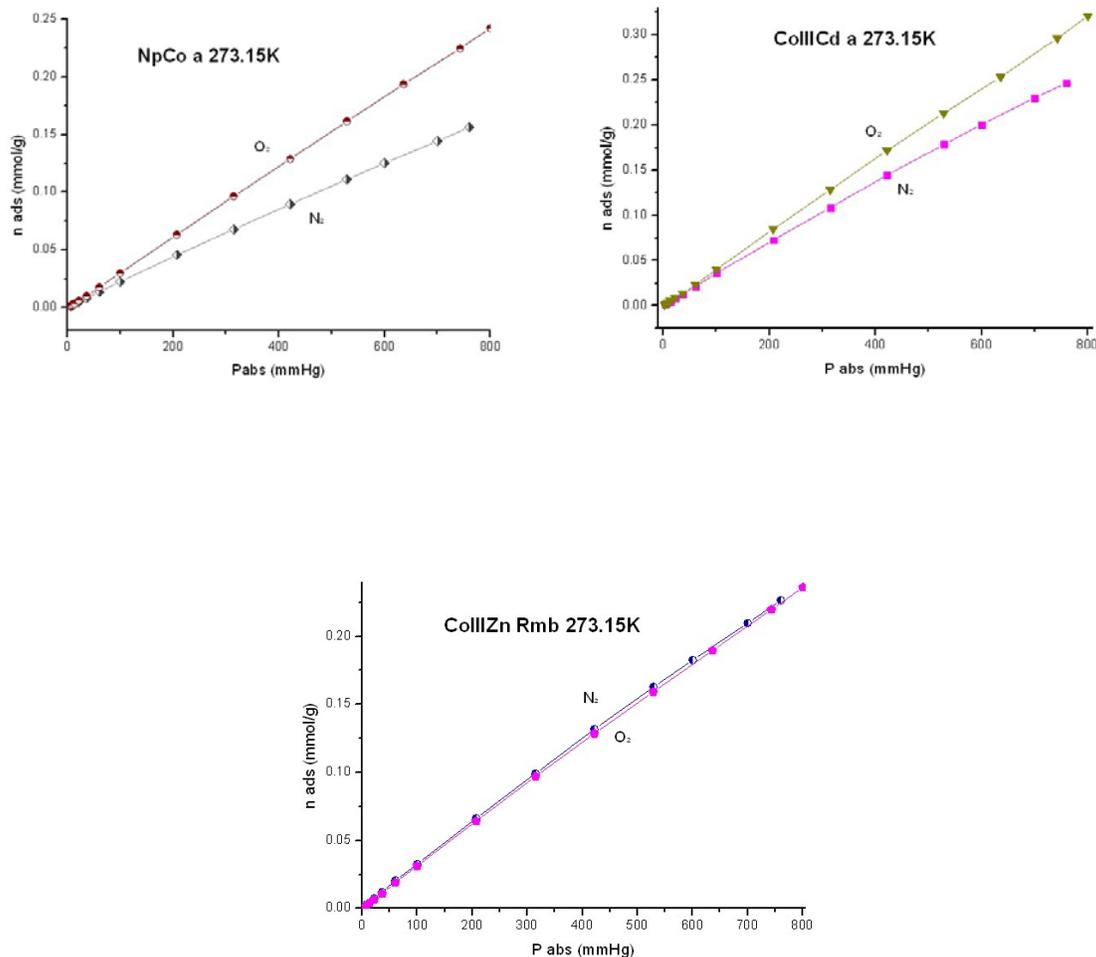


Figura 3.13. Isotermas de adsorción de O_2 y N_2 para el $Co[Fe(CN)_5NO]$, el $Cd_3[Co(CN)_6]_2$ y el $Zn_3[Co(CN)_6]_2$ a 273.15K, etiquetados como NpCo, CoIIICd y CoIII Zn Rmb respectivamente.

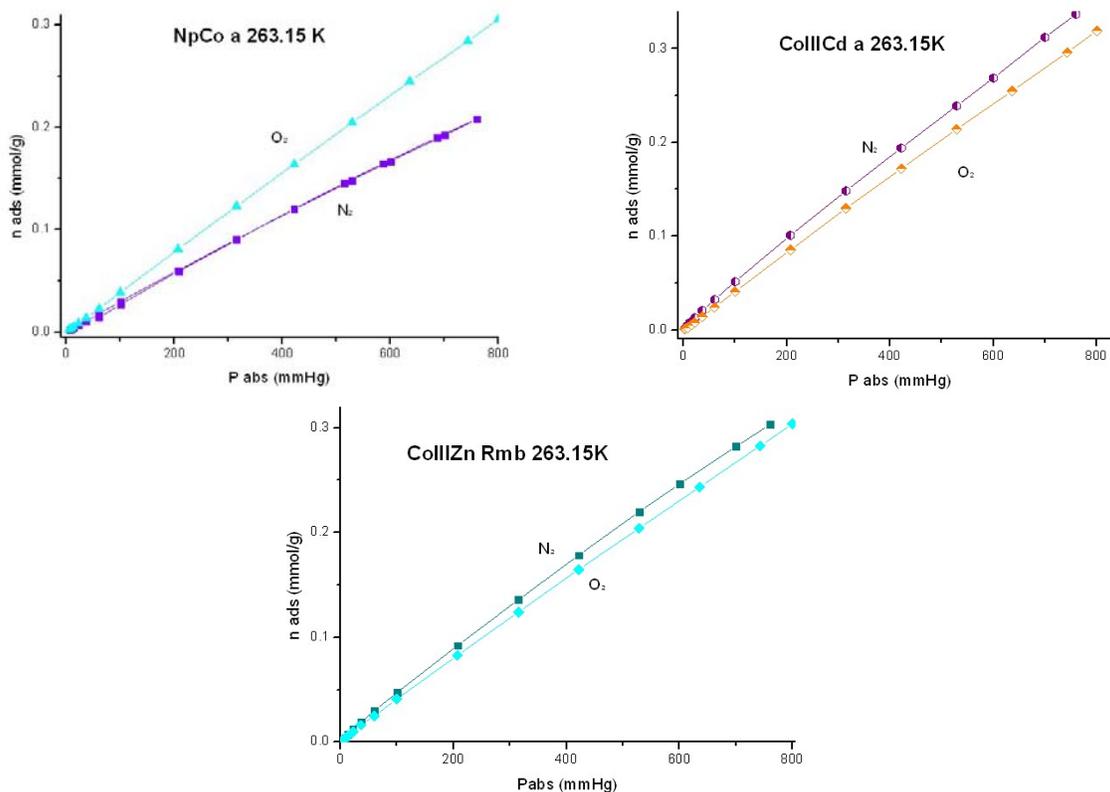


Figura 3.14. Isotermas de adsorción de O_2 y N_2 para el $Co[Fe(CN)_5NO]$, el $Cd_3[Co(CN)_6]_2$ y el $Zn_3[Co(CN)_6]_2$ a 263.15K, etiquetados como NpCo, CoIIICd y CoIII Zn Rmb respectivamente.

En las figuras 3.13 y 3.14 se advierte que la adsorción es en monocapas ya que la curva es una línea recta que obedece la ley de Henry de la adsorción.

En cada caso particular, es posible observar la afinidad del gradiente del campo eléctrico presente en la superficie de la cavidad de estos materiales por el momento cuadrupolar de una de las moléculas presentes en la mezcla de gases oxígeno-nitrógeno.

Hay una mayor afinidad por el oxígeno en los materiales nitroprusiato de cobalto y hexacianocobaltato de cadmio. A diferencia del hexacianocobaltato de zinc, quien muestra una mayor afinidad por la molécula de nitrógeno. Esto se atribuye al hecho de que este material tiene un gradiente de campo eléctrico nulo en su superficie de poro, por lo que hay mayor afinidad por el nitrógeno debido a su tamaño (mayor difusividad) y no debido a su momento cuadrupolar.

Otro dato interesante arrojado por las isotermas de adsorción del CoIIICd es que a una temperatura menor se favorece la interacción del momento cuadrupolar de la molécula de N_2 con el gradiente de campo eléctrico en la superficie de poro, ya que a 263.15K la pendiente de la isoterma de adsorción de este gas es mayor que la del O_2 ,

lo que a 273.15K sucede en el otro sentido. Esto es debido a que la temperatura disminuye el efecto del momento cuadrupolar en las moléculas, por ello, aunque el N_2 cuenta con un momento cuadrupolar mayor al del O_2 , a temperaturas más altas el gas que más se adsorbe es el oxígeno.

3.2.2. Cromatografía Gaseosa (CG)

La técnica de CG nos permitió observar el poder separador de los materiales estudiados. Además de poder obtener los calores de adsorción de las muestras para diferentes gases, realizando cromatogramas a diferentes temperaturas utilizando las ecuaciones ya mencionadas en el capítulo 2.

Se inyectaron muestras de gases puros así como en mezcla de: H_2 , N_2 , O_2 y CH_4 . Se utilizaron He y Ar como gas de arrastre y velocidades de flujo de 20 mL/min., presión manométrica de entrada del gas de arrastre de 2.4 atm para Ar y 2.8 atm para He. Corriente en el detector de 60 mA para el Ar y 100 mA para el He.

A continuación se muestran los resultados obtenidos para cada uno de los materiales evaluados.

3.2.2.1. Zeolita (material de referencia)

Se empacó una columna en tubo flexible de acero inoxidable de 2.60m de longitud, diámetro externo de 1/8" de pared delgada con una zeolita como muestra de referencia para poder comparar los materiales sintetizados con un material ya probado como tamiz molecular para la separación de la mezcla O_2+N_2 obteniéndose los siguientes resultados.

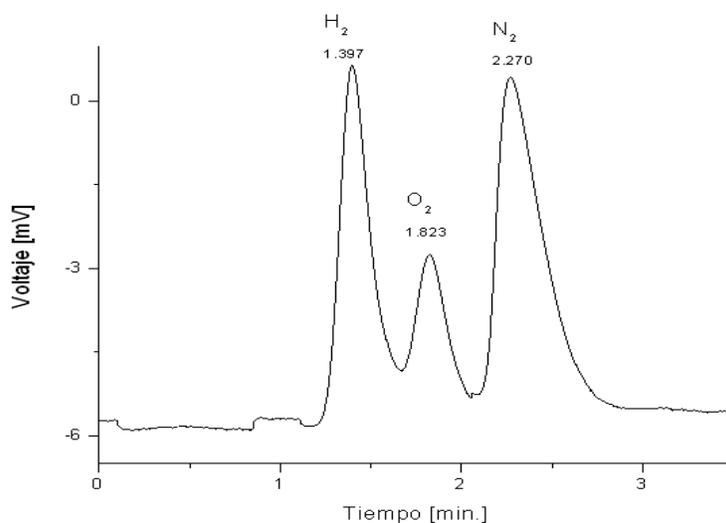


Figura 3.15. Cromatograma de una mezcla H_2 +Aire separada en columna de zeolita, velocidad de flujo (V_f) 20mL/min., $T= 20^\circ C$ y G.P. Ar.

En la figura 3.15 es posible observar la separación de la mezcla de gases así como la separación de las señales de oxígeno y nitrógeno presentes en el aire. Estos análisis se hicieron con el fin de percatarse de las condiciones de trabajo para las columnas con los materiales sintetizados y que son el objeto de estudio de este trabajo de investigación.

El H_2 , que es el gas que tiene un tiempo de retención menor, puede utilizarse como el gas que me dará el tiempo muerto de la columna.

Se inyectaron volúmenes de mezcla H_2 +Aire de entre 0.2mL y 1mL para observar la respuesta del cromatógrafo y poder definir los volúmenes de mezcla necesarios para obtener señales claras de los gases presentes en la mezcla.

3.2.2.2. Hexacianocobaltato (III) de cadmio (II)

Para obtener los cromatogramas de este material etiquetado como $CoIII Cd$, se empacó una columna de cobre de 5/32" con un diámetro interno de 3mm, el tamaño de partícula del sólido fue entre 0.3 y 0.5 mm (malla 30-malla 60).

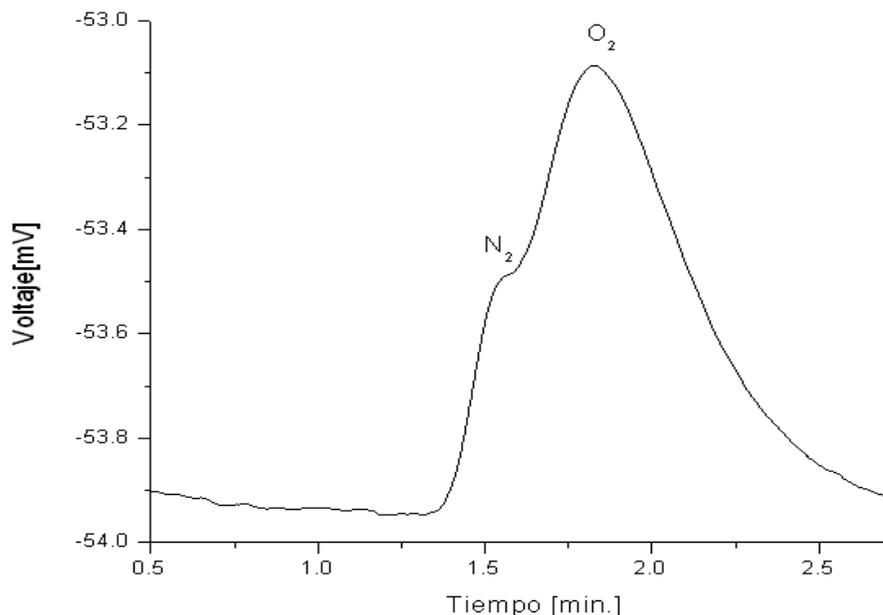


Figura 3.16. Cromatograma de O_2 en columna de $CoIIICd$, $T= 20^\circ C$ y G.P.Ar.

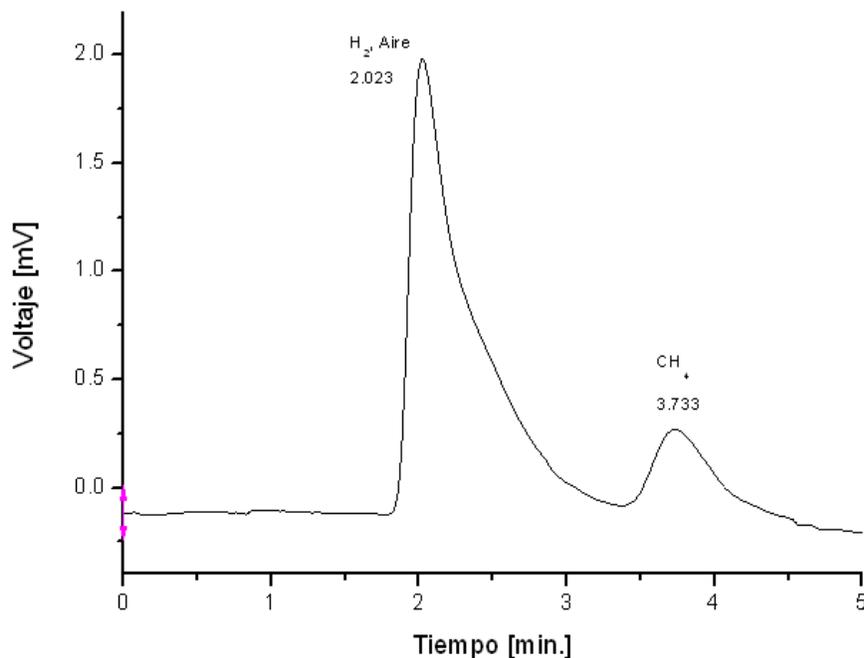


Figura 3.17. Cromatograma de mezcla H₂+Aire+CH₄ separada en columna de CoIICd, T= 21°C y G.P. He.

En las figuras 3.16 y 3.17 nos es posible observar el hecho de que el CoIICd no separa los gases de interés (O₂ y N₂) presentes en el aire pero si se observa una separación del gas CH₄. Otro de los datos importantes de la figura 3.17 es que tampoco es factible observar la señal individual de H₂, ya que su tiempo de retención es similar a los tiempos de retención de O₂ y N₂ por lo que sólo se observan dos señales.

En la figura 3.16 se inyectó oxígeno que no contaba con un alto grado de pureza, por ello se observa una pequeña cantidad de N₂, pero es suficiente para percibir el hecho de que esta columna no separa la mezcla O₂+N₂.

3.2.2.3. Nitroprusiato de cobalto (II)

Para este material, etiquetado como NpCo, se empacaron dos columnas. Una de ellas de acero inoxidable con una longitud de 1.45m y diámetro exterior de ¼", y otra columna de cobre de longitud 2.50m, con diámetro exterior de 5/32" y diámetro interno de 3mm. Tamaño de partícula de la fase estacionaria de entre 0.3- 0.5 mm (Malla 30-60).

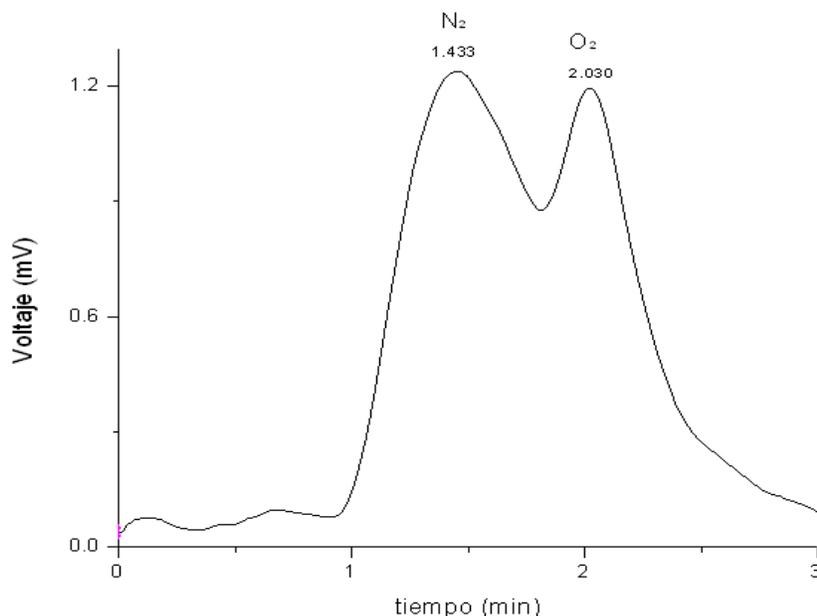


Figura 3.18. Cromatograma de Aire en columna de cobre de NpCo, $T = 18^{\circ}\text{C}$ y G.P.He .

Se muestra el cromatograma del NpCo con una inyección de aire de 0.5mL a temperatura ambiente, en donde es posible apreciar una separación de las señales de N₂ y O₂ aunque no es posible lograr una separación completa.

Con respecto a lo ya obtenido a través de las isotermas de adsorción, se corrobora el hecho de que este material tiene una interacción electrostática mayor con el momento cuadrupolar de la molécula de oxígeno que con la molécula de nitrógeno.

Es posible que optimizando la columna, variando parámetros como longitud y diámetro interno de tubo se logre observar una separación completa de O₂ y N₂ con este sólido.

3.2.2.4. Hexacianoferrato de Zinc Potasio

Se empacó una columna de cobre con una longitud de 2.50m, diámetro exterior de 5/32" y diámetro interior de 3mm. El tamaño de partícula del sólido, como en los casos anteriores fue de 0.3-0.5 mm.

Esta muestra fue etiquetada como KFeIIIZn. A continuación se muestran los cromatogramas respectivos obtenidos con esta columna.

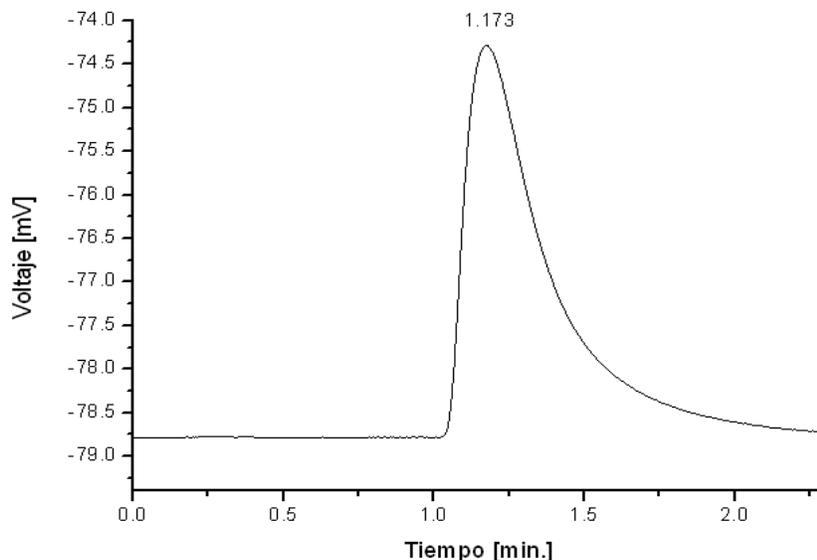


Figura 3.19. Cromatograma de mezcla Aire+CH₄ en columna de KFeIIIZn, T= 50°C y G.P. He.

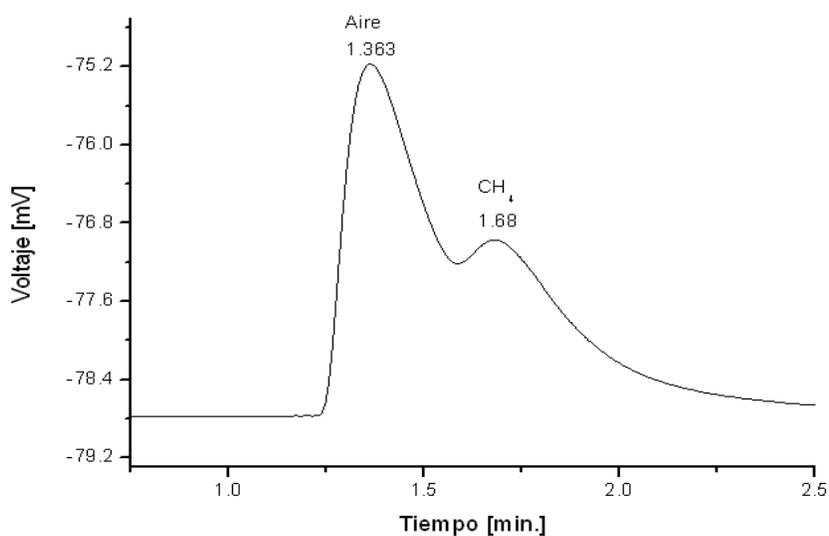


Figura 3.20. Cromatograma de mezcla Aire+CH₄ en columna de KFeIIIZn, T= 21°C y G.P. He.

Como se muestra en la figura 3.19, a una temperatura de 50 °C, la columna con fase estacionaria KFeIIIZn no muestra separación de la mezcla Aire+CH₄ debido a que el proceso de adsorción es un proceso exotérmico por lo que se favorece la desorción al aumentar temperatura y con ello los gases presentes en la mezcla no logran ser adsorbidos uno por uno. A temperaturas mayores los tiempos de retención disminuyen y en algunos casos, no se logra la separación de la mezcla como en este caso.

En la figura 3.20 se observa una separación parcial de las señales de metano y aire de la mezcla debido a la disminución de la temperatura de operación (21°C). Los tiempos de retención de O_2 y N_2 son similares por ello aparece sólo un pico característico para el aire, eso nos indica que con este material no es posible la separación del oxígeno y nitrógeno.

3.2.2.5. Hexacianocobaltato (III) de Zinc (II)

Se empacó una columna con hexacianocobaltato de zinc, etiquetado como CoIII Zn , con tubo flexible de cobre de $5/32''$ de diámetro exterior y 3mm de diámetro interior, con una longitud de 2.50m y tamaño de partícula de la fase estacionaria de $0.3\text{-}0.5\text{ mm}$.

Para esta columna se utilizaron los dos gases de arrastre a las condiciones de operación respectivas para cada uno.

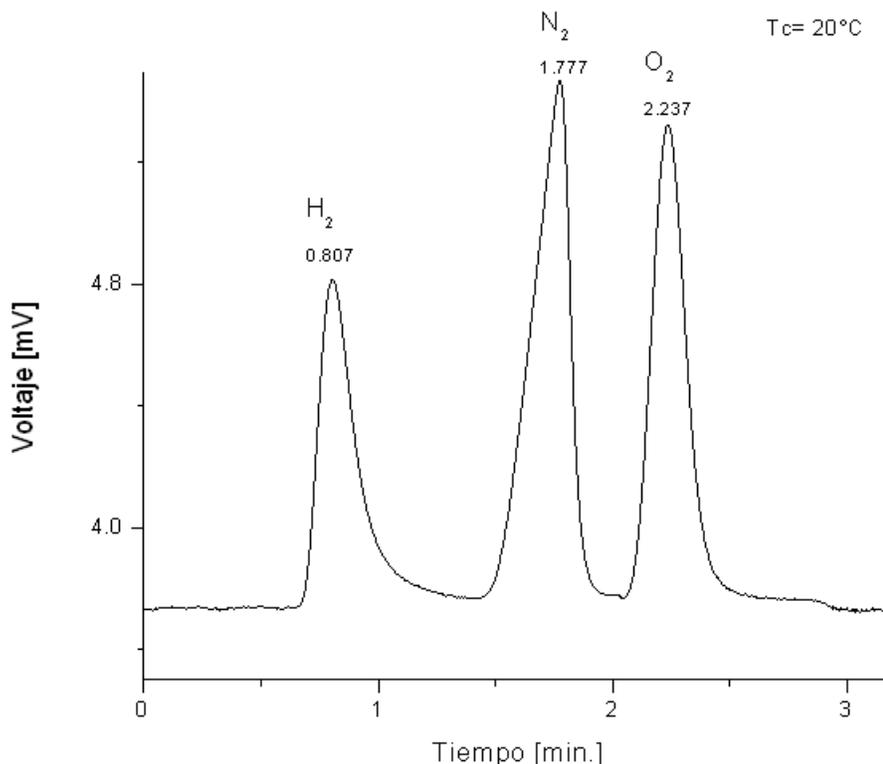


Figura 3.21. Cromatograma de mezcla $\text{H}_2 + \text{N}_2 + \text{O}_2$ separada en columna de CoIII Zn , $T = 20^{\circ}\text{C}$ y G.P. Ar.

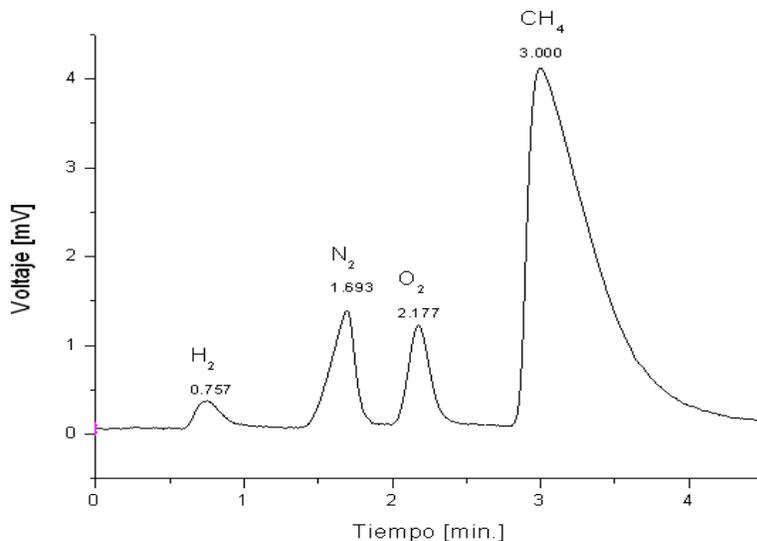


Figura 3.22. Cromatograma de mezcla $H_2+N_2+O_2+CH_4$ separada en columna de $CoIIIZn$, $T= 20^\circ C$ y G.P. Ar.

Las figuras 3.21 y 3.22 muestran cualitativamente una separación completa de los diferentes gases presentes en la mezcla a temperatura ambiente, por lo que es posible calcular parámetros termodinámicos a través de estos datos experimentales. Para ello es necesario realizar lecturas de los gases presentes en la mezcla por separado a diferentes temperaturas (figuras 3.22 a 3.25) para obtener los tiempos de retención y así calcular el calor de adsorción para cada gas presente y poder concluir cuantitativamente la separación de O_2 y N_2 con esta fase estacionaria.

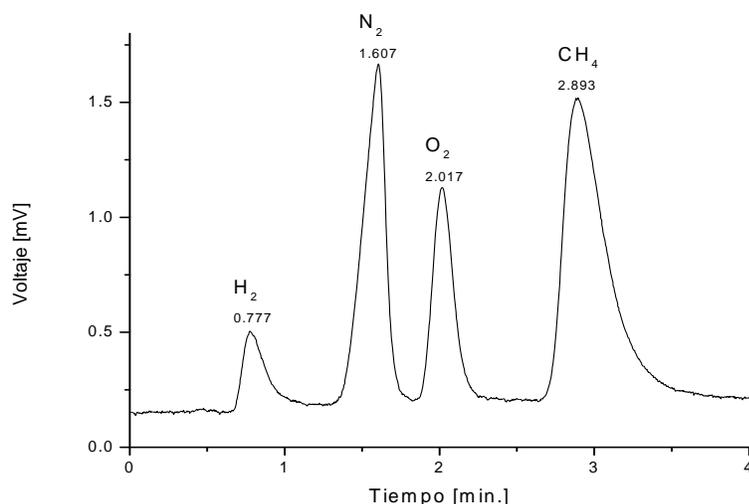


Figura 3.23. Cromatograma de mezcla $H_2+N_2+O_2+CH_4$ separada en columna de $CoIIIZn$, $T= 30^\circ C$ y G.P. Ar.

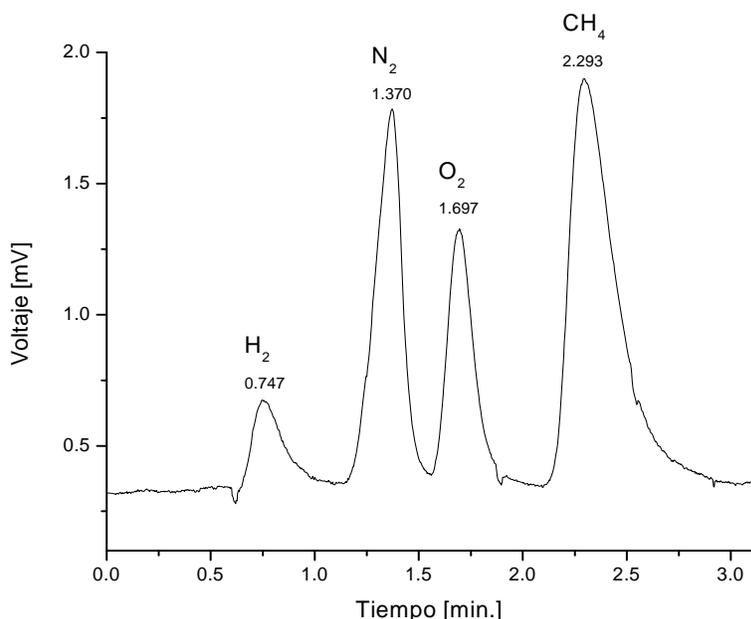


Figura 3.24. Cromatograma de mezcla H₂+N₂+O₂+CH₄ separada en columna de CoIIIZn, T= 40°C y G.P. Ar.

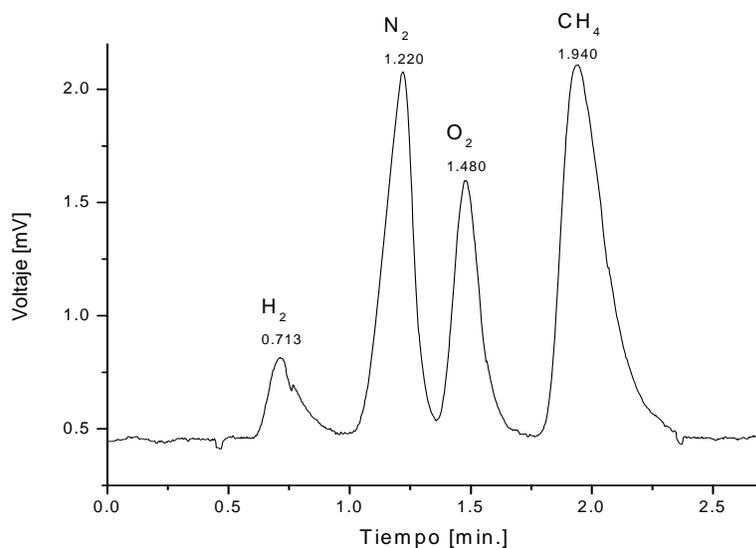


Figura 3.25. Cromatograma de mezcla H₂+N₂+O₂+CH₄ separada en columna de CoIIIZn, T= 50°C y G.P. Ar.

En la figura 3.25 también es visible apreciar que a una temperatura de 50 °C aún es posible tener una separación de los gases de interés (O₂ y N₂), por lo que, si se busca optimizar la columna empacada, probablemente con menor longitud de columna se podría seguir teniendo separación de los gases presentes en el aire.

Un dato importante obtenido con los cromatogramas de este sólido es el hecho de que se comporta como zeolita con respecto al gas metano y como carbón tipo tamiz molecular con respecto a los gases O_2 y N_2 , ya que las zeolitas aprovechan las interacciones electrostáticas en su superficie de poro con la molécula adsorbida por lo que el metano se polariza e interacciona con los sitios activos debidos a los cationes en la superficie de la zeolita a través de fuerzas de Van der Waals, por ello su tiempo de retención es mayor con respecto a los otros gases presentes en la fase móvil.

Con respecto a los gases de interés, el O_2 tiene un tiempo de retención debido a la difusividad de esta molécula por el enrejado poroso del sólido, ya que si el efecto fuera debido a interacción gradiente de campo eléctrico-momento cuadrupolar, sería el N_2 el de mayor tiempo de retención como en el caso de las zeolitas.

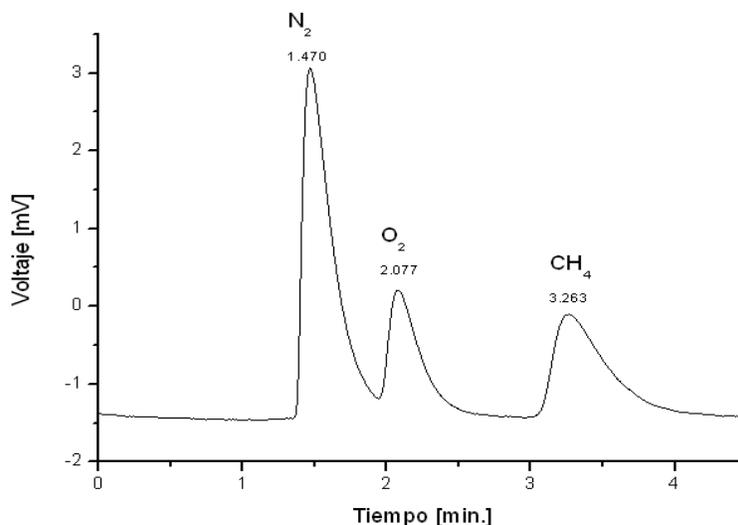


Figura 3.26. Cromatograma de mezcla $H_2+N_2+O_2+CH_4$ separadas en columna de $CoIII Zn$ a $T= 18^\circ C$ y G.P. He.

En los cromatogramas realizados en la columna con la misma fase estacionaria pero ahora con He como gas de arrastre (Figura 3.26), no es posible observar la señal del H_2 presente en la mezcla a concentraciones pequeñas, debido a que las conductividades térmicas del He y el H_2 son similares. También se observó que la señal de N_2 en estos cromatogramas tiene una altura de pico considerablemente mayor a los otros gases en la mezcla, esto debido a la gran diferencia entre las conductividades térmicas del He y el N_2 , por lo que es posible apreciar la separación total de las señales de O_2 y N_2 con este gas portador pero no tan claramente como lo observado en los cromatogramas realizados con Ar como gas portador.

3.3. Obtención de calores de adsorción y poder separador por isotermas de adsorción y cromatografía gaseosa

3.3.1. Calores isostéricos de adsorción (Ecuación de Clausius-Clapeyron y Ley de Henry)

Se realizaron los cálculos de los calores isostéricos de adsorción de O_2 y N_2 en los materiales haciendo uso de dos metodologías, una con la ayuda de la variante de la ecuación de Clausius-Clapeyron (6) y otra con el modelo de Henry (ecuaciones 2 y 3), ya mencionados en el capítulo 2, obteniéndose los resultados reportados en las figuras 3.27 y 3.28.

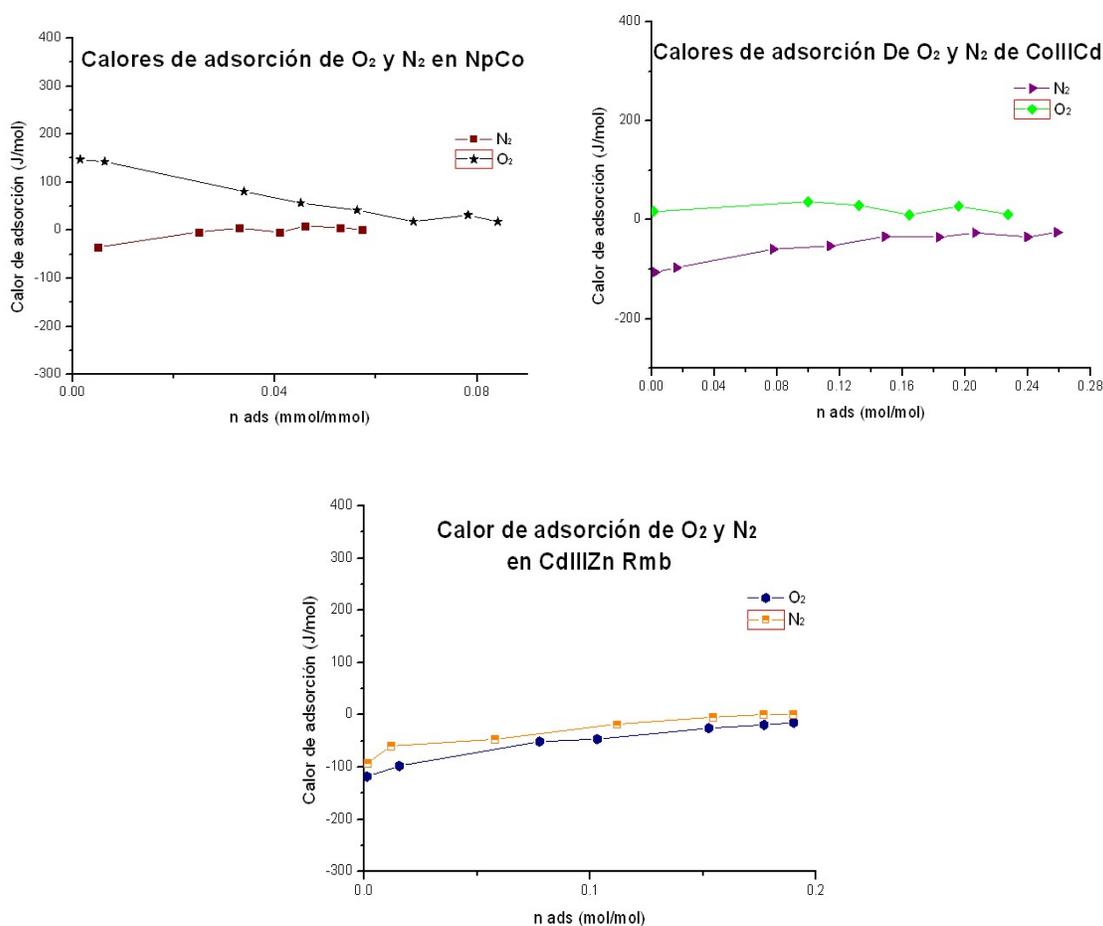


Figura 3.27. Gráficos de los calores isostéricos de adsorción de los materiales porosos obtenidos por la ecuación de Clausius-Clapeyron

En la figura 3.27 se observa al igual que en las isotermas de adsorción la afinidad de los materiales por una de las dos moléculas principales presentes en la mezcla de gases en el aire, ya que como se mencionó, los calores de adsorción nos señalan la interacción adsorbato-adsorbente, a un calor de adsorción mayor, la interacción es mayor, esto debido a la interacción del momento cuadrupolar de estas moléculas y el gradiente de campo eléctrico en la cavidad del material provocado por la esfera de coordinación incompleta del metal de transición presente en la superficie de estos materiales.

Tabla 3.9. Calores de adsorción obtenidos por ley de Henry

Material	$Q_{ad} N_2$ (KJ/mol)	$Q_{ad} O_2$ (KJ/mol)
NpCo	15.5	13.1
CoIIICd	11.4	2.2
CoIIIZn	22.3	13.1

La tabla 3.9 nos muestra los valores calculados con los datos de las isotermas de adsorción de O_2 y N_2 .

Aunque ya se observó que en cromatografía gaseosa, los resultados no son exactamente iguales a los obtenidos en los estudios de adsorción estática. Esto debido a que en la CG intervienen otros fenómenos cinéticos que facilitan la retención en la superficie de poro de algunas de las moléculas presentes en las mezclas.

3.3.2. Calores de adsorción obtenidos por cromatografía inversa

Haciendo uso de los modelos matemáticos referidos en el capítulo 2 para la obtención de calores de adsorción por cromatografía inversa, se obtuvieron los siguientes datos mostrados en la siguiente tabla.

Tabla 3.10. Datos experimentales, volumen neto y calores de adsorción calculados con la ecuación $Q = -R[\Delta \ln V_n / \Delta(1/T_c)]$ para los diferentes gases presentes en la mezcla separada con CoIII Zn y Ar como gas de arrastre a las diferentes temperaturas de operación

Gas	T _r (min)	T _r H ₂ (min)	T _{re} (min)	T (K)	V _f (cm ³ /min)	V _n (cm ³)	Q _{ads} (KJ/mol)
O ₂	1.9	0.86	1	303.15	20	7.3	12.2
O ₂	1.7	0.82	0.9	313.15	19.5	6.3	10
O ₂	1.6	0.79	0.8	323.15	19.4	5.6	11.1
N ₂	1.6	0.9	0.7	303.15	20	5.1	11.2
N ₂	1.4	0.8	0.6	313.15	19.5	4.3	9.1
N ₂	1.3	0.8	0.5	323.15	19.4	4	10.2
CH ₄	2.8	0.9	1.9	303.15	19.4	13.5	19.1
CH ₄	2.3	0.8	1.5	313.15	19.4	10.6	15.2
CH ₄	2	0.8	1.2	323.15	19.7	8.8	17.2

Realizando el cálculo de los calores de adsorción a través del gráfico $\ln V_n$ vs. $(1/T_c)$ se tiene la siguiente tabla.

Tabla 3.11. Calores de adsorción obtenidos a través de la ecuación $Q_{ads} = -Rn$

Gas	n	Q _{ads} (KJ/mol)
N ₂	1.2282	10.21
O ₂	1.3715	11.12
CH ₄	2.0691	17.2

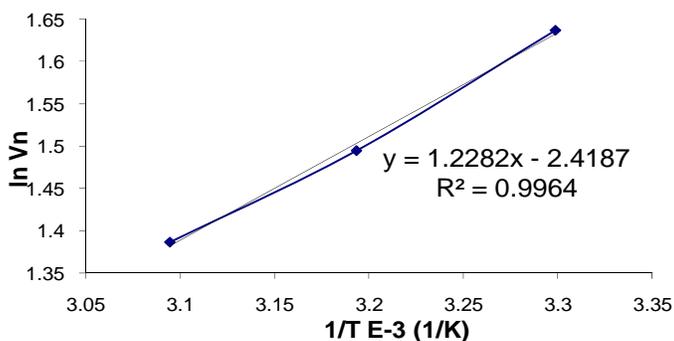


Figura 3.28. Gráfico $\ln V_n$ vs. $1/T$ y línea de tendencia para N_2

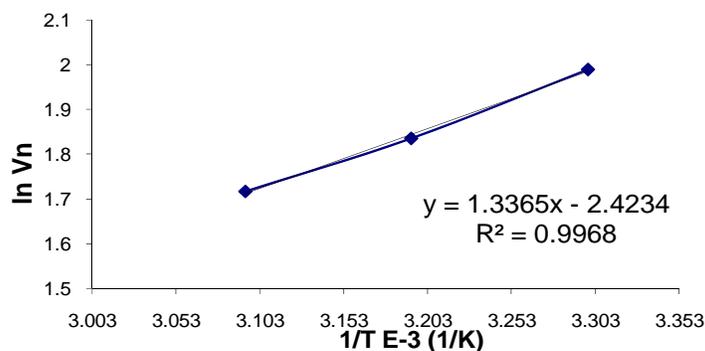


Figura 3.29. Gráfico $\ln V_n$ vs. $1/T$ y línea de tendencia para O_2

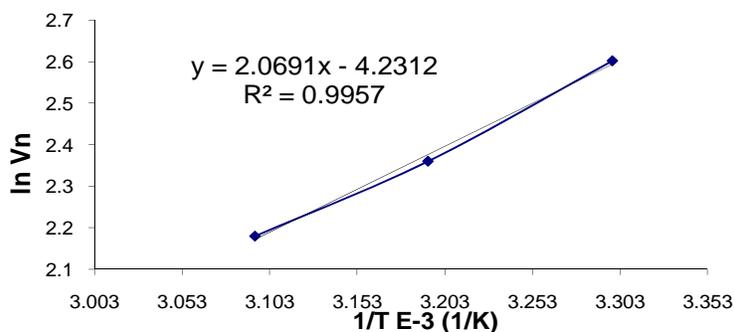


Figura 3.30. Gráfico $\ln V_n$ vs. $1/T$ y línea de tendencia para CH_4

Los valores de adsorción nos permiten visualizar que tan fuertes son las interacciones adsorbato-adsorbente en la superficie de poro de los materiales sintetizados. Mientras menor sea el calor de adsorción, estas interacciones son más débiles.

El CoIIIZn produce una amplia separación para los componentes de la mezcla de gases usada, con tiempos de retención diferentes. Las cavidades de este material tienen cierto gradiente de campo eléctrico que al interactuar con el momento cuadrupolar del H_2 , N_2 y O_2 , cierra las ventanas que podrían contribuir a la separación de estas moléculas. Lo que demuestra que ese pequeño gradiente de campo es altamente selectivo, ya que logra una interacción distinta con cada uno de los momentos cuadrupolares de estas moléculas. Sin embargo, para el CH_4 , la separación probablemente implica un grado de difusión menor relacionado con su tamaño y posiblemente también la participación de fuerzas de Van der Waals debido a que el CH_4 cuenta con cuatro hidrógenos y es altamente polarizable, lo que provoca una interacción inducida entre el metano y la superficie de la cavidad. El hecho también de que el hexacianocobaltato de zinc tenga un ángulo aproximado de 108° entre los átomos Co-C-N provoca una acumulación de carga en los N terminales en la superficie del poro lo que también favorece esta interacción.

También es posible observar que el material que logra la separación de la mezcla de gases se comporta como zeolita para el caso del CH_4 , reteniéndolo al final, y como carbón activado con respecto a la separación del O_2 y el N_2 , ya que como se observó en la figura 3.15, la zeolita tiene un tiempo de retención mayor para el nitrógeno.

3.3.3. Poder separador

Se obtuvieron los siguientes valores de resolución y poder separador que se muestran en la siguiente tabla, para las diferentes mezclas binarias de los gases presentes en la mezcla $H_2+N_2+O_2+CH_4$ en columna de CoIIIZn con G.P. Ar.

Tabla 3.12. Resolución y poder separador de columna CoIIIZn para los diferentes gases en la fase móvil a $T= 20^\circ C$ y G.P. Ar.

Mezcla binaria	t_{R1} (min.)	t_{R2} (min.)	w_1 (min.)	w_2 (min.)	Resolución	Poder separador
H_2-N_2	1	1.7	0.187	0.173	3.88	2.88
H_2-O_2	1	2.3	0.187	0.15	7.71	6.71
H_2-CH_4	1	3	0.187	0.45	6.27	5.27
N_2-O_2	1.7	2.3	0.173	0.15	3.71	2.71
N_2-CH_4	1.7	3	0.173	0.45	4.17	3.17
O_2-CH_4	2.3	3	0.15	0.45	2.33	1.33

Por los valores obtenidos en la tabla anterior se observa que para cualquiera de las mezclas binarias entre los gases presentes en la fase móvil, la columna de CoIIIZn es efectiva. Con respecto a nuestro tema de interés que es la separación de N_2 y O_2 se cumple con el objetivo buscado, ya que a temperatura ambiente se tiene una resolución de 3.71 y un poder separador de 2.71, valores lo suficientemente altos para saber que la separación de estos gases presentes en el aire es completa con esta fase estacionaria.

A continuación se presenta la resolución y el poder separador de la columna de referencia empacada con Zeolita

Tabla 3.13. Resolución y poder separador para los diferentes gases presentes en la fase móvil en columna empacada con zeolita a $T= 20^\circ\text{C}$ y G.P. Ar.

Compuesto	t_r (min)	Mezcla binaria	t_{R1}	t_{R2}	w_1	w_2	Resolución	Poder separador
H_2	1.4	H_2-N_2	1.4	1.8	0.1	0.28	2.24	1.24
N_2	1.8	H_2-O_2	1.4	2.3	0.1	0.2	5.82	4.82
O_2	2.3	N_2-O_2	1.8	2.3	0.28	0.2	1.86	0.86

Haciendo la comparación del poder separador generado con los datos experimentales de la columna con zeolita como fase móvil y la columna empacada con CoIIIZn, es notorio percatarse de la gran diferencia existente entre estos parámetros para ambas columnas. El poder separador para la mezcla de interés O_2-N_2 en la columna de zeolita es menor a la unidad lo que nos demuestra que no se da una separación completa de los gases, mientras que en la columna de CoIIIZn es de 2.71. El poder separador del material sintetizado es mayor.

Tabla 3.14. Resolución y poder separador de columna CoIIIZn para los diferentes gases en la fase móvil a $T= 50^\circ\text{C}$ y G.P. Ar.

Mezcla binaria	t_{R1}	t_{R2}	w_1	w_2	Resolución	Poder separador
H_2-N_2	0.7	1.2	0.157	0.13	3.53	2.53
H_2-O_2	0.7	1.5	0.157	0.12	5.53	4.53
H_2-CH_4	0.7	1.9	0.157	0.2	6.87	5.87
N_2-O_2	1.2	1.5	0.13	0.12	2.08	1.08
N_2-CH_4	1.2	1.9	0.13	0.2	4.36	3.36
O_2-CH_4	1.5	1.9	0.12	0.2	2.87	1.87

En la tabla 3.14 se reportan los valores de poder separador y resolución de la columna de CoIIIZn a 50°C. Como es sabido, la adsorción es un proceso exotérmico, por lo cual, al aumentar la temperatura se favorece la desorción de la fase móvil. Por tal motivo, los tiempos de retención son menores comparados con los obtenidos a 20°C. Ahora, realizando la comparación del poder separador de la columna de CoIIIZn a 50°C con el valor obtenido para la zeolita a 20°C, se observa que aún a 50°C el material de zinc tiene una separación completa con respecto al O₂ y al N₂. Lo que nos sigue indicando que este sólido es viable para lograr tal separación, cumpliéndose así con el objetivo de este trabajo de investigación.

Conclusiones

- El método de precipitación permite obtener materiales porosos de fórmula unidad $\text{Cd}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$, $\text{Zn}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$, $\text{Zn}_3\text{K}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ y $\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ con una adecuada pureza y orden cristalino.
- La espectroscopia IR resulta una poderosa herramienta analítica que a partir de la vibración de valencia del grupo CN nos permite una rápida caracterización de los materiales porosos estudiados.
- Los materiales estudiados se obtienen con una adecuada cristalinidad y pureza, lo cual se corresponde con la morfología de sus cristales, los espectros EDS e IR y los patrones de DRX.
- De acuerdo a la estructura cristalina, los materiales estudiados son representativos de la diversidad de enrejados porosos que caracterizan a los cianometalatos de metales de transición, en particular cúbicos con cavidades hidrofílicas (hexacianocobaltato de Cd), cúbicos con cavidades hidrofílicas e hidrofóbicas (nitroprusiato de Co), romboédricas con cavidades hidrofóbicas (hexacianocobaltato de Zn) y romboédrica con cavidades hidrofílicas (hexacianoferrato (II) de Zn y K).
- Los materiales estudiados resultan estables hasta al menos 100°C por encima de su temperatura de deshidratación, lo cual proporciona un margen adecuado para garantizar su activación en potenciales aplicaciones prácticas.
- De acuerdo a las isotermas de adsorción para O_2 y N_2 en muestras de CoIII Cd y CoIII Zn , los calores de adsorción para estos dos adsorbatos en dichos materiales resulta resultan lo suficientemente diferentes, $Q_{\text{N}_2} > Q_{\text{O}_2}$ como para esperar su separación por diferencia en las energías de interacción bajo régimen dinámico.
- De acuerdo a la evaluación de materiales a través de Cromatografía Gaseosa es posible concluir que el hexacianocobaltato de Zn en su fase romboédrica separa completamente la mezcla de gases H_2 , N_2 , O_2 y CH_4 , con valores de poder separador entre 1 y 7 para las posibles mezclas binarias entre ellos, logrando separación completa para temperaturas de hasta 50°C .
- El CH_4 tiene un tiempo de retención mayor en esta mezcla de gases relacionada a una menor difusividad asociada a interacciones del tipo Van der Waals con el enrejado poroso.
- Se obtuvieron los calores de adsorción para los gases estudiados por los métodos de Clausius-Clapeyron, Ley de Henry y Cromatografía Inversa. Los resultados de cromatografía sugieren que la separación O_2 y N_2 en la columna de CoIII Zn está determinada por la diferencia de difusividad y tamaño de esas dos moléculas más que por la diferencia en calores de adsorción.

Recomendaciones

1. Continuar con el estudio de cromatografía gaseosa de estos materiales para obtener una optimización de columna en el caso del NpCo y CoIII Cd , ya que probablemente con una columna de mayor longitud se pueda lograr la separación de O_2 y N_2 .
2. Con respecto al CoII Zn , es probable optimizar la columna a una longitud menor y seguir logrando la separación de O_2 y N_2 .
3. En el caso de KFeIII Zn , realizar pruebas para la separación de otras mezclas de gases de interés como mezclas de gases contaminantes o gases de reacción para la generación de hidrógeno.
4. Preparar y estudiar columnas con otro tipo de cianometalatos que nos arrojen más información y así poder analizar más a fondo los fenómenos termodinámicos y cinéticos en los materiales con estructura cúbica, así como los materiales de estructura romboédrica que contengan a un metal alcalino en su cavidad.

Anexos

Anexo A. Cromatogramas

A.1. Cromatogramas de CoIIIZn con G.P. Ar

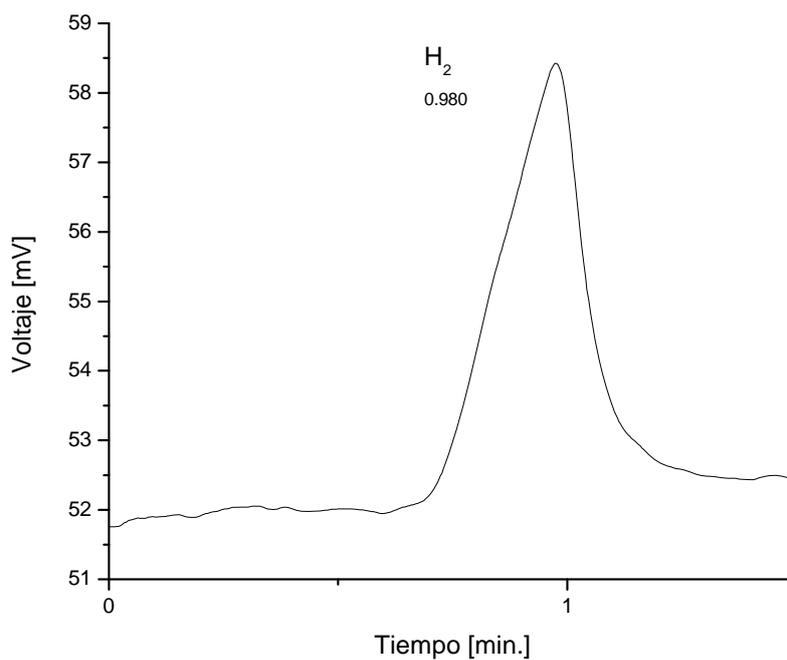


Figura A. 1. 1. Cromatograma de H_2 en columna de cobre de CoIIIZn , $L = 2.50\text{m}$, $D_i = 3\text{mm}$, tamaño de partícula: $0.3\text{-}0.5\text{mm}$, $P_{e\text{ man}} = 2.4\text{ atm}$, $V_f = 20\text{mL/min.}$, $T = 20^\circ\text{C}$ y G.P. Ar ($I_{\text{detector}} = 100\text{mA}$).

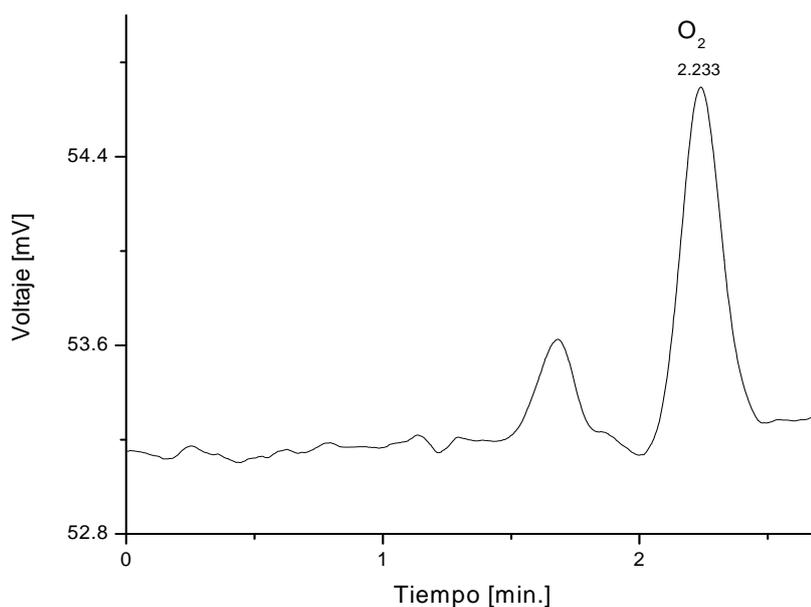


Figura A.1.2. Cromatograma de O_2 en columna de cobre de $CoIII Zn$, $L= 2.50m$, $Di= 3mm$, tamaño de partícula: $0.3-0.5mm$, $P_{e\ man}= 2.4\ atm$, $V_f= 20mL/min.$, $T= 20^\circ C$ y G.P. Ar ($I_{detector}= 100mA$).

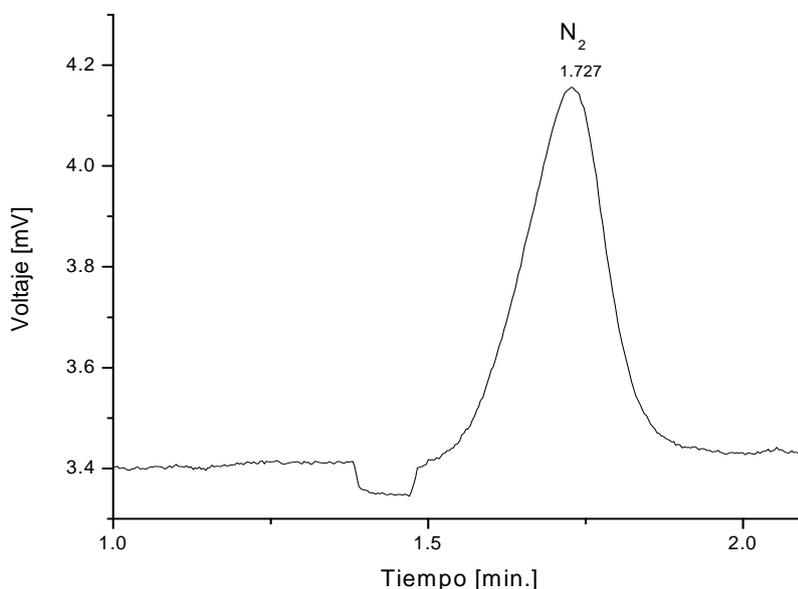


Figura A.1.3. Cromatograma de N_2 en columna de cobre de $CoIII Zn$, $L= 2.50m$, $Di= 3mm$, tamaño de partícula: $0.3-0.5mm$, $P_{e\ man}= 2.4\ atm$, $V_f= 20mL/min.$, $T= 20^\circ C$ y G.P. Ar ($I_{detector}= 100mA$).

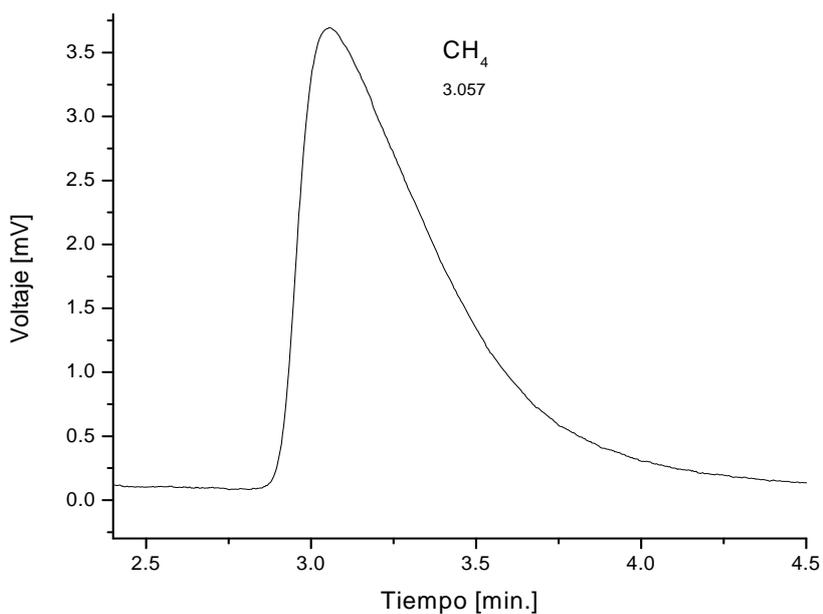


Figura A.1.4. Cromatograma de CH₄ en columna de cobre de CoIIIZn, L= 2.50m, Di= 3mm, tamaño de partícula: 0.3-0.5mm, P_{e man}= 2.4 atm, V_f= 20mL/min., T= 20°C y G.P. Ar(I_{detector}= 100mA).

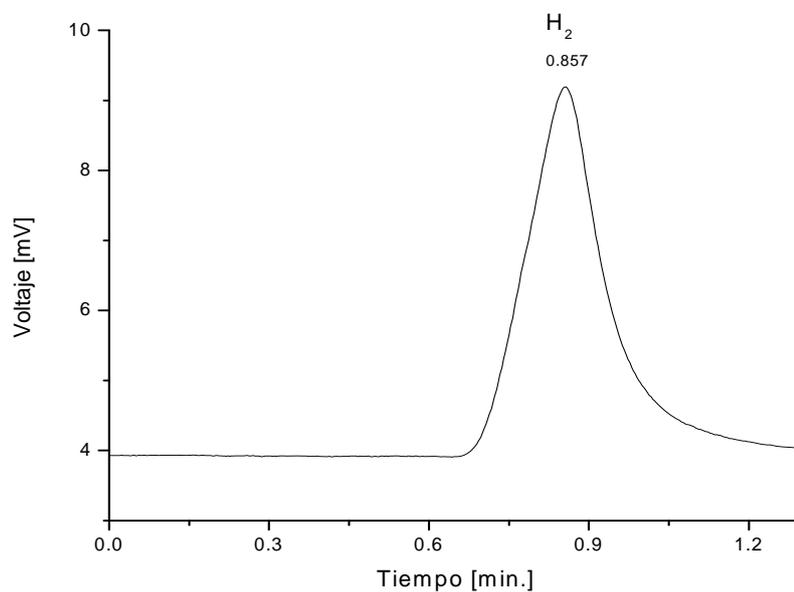


Figura A.1.5. Cromatograma de H₂ en columna de cobre de CoIIIZn, L= 2.50m, Di= 3mm, tamaño de partícula: 0.3-0.5mm, P_{e man}= 2.4 atm, V_f= 20mL/min., T= 30°C y G.P. Ar(I_{detector}= 100mA).

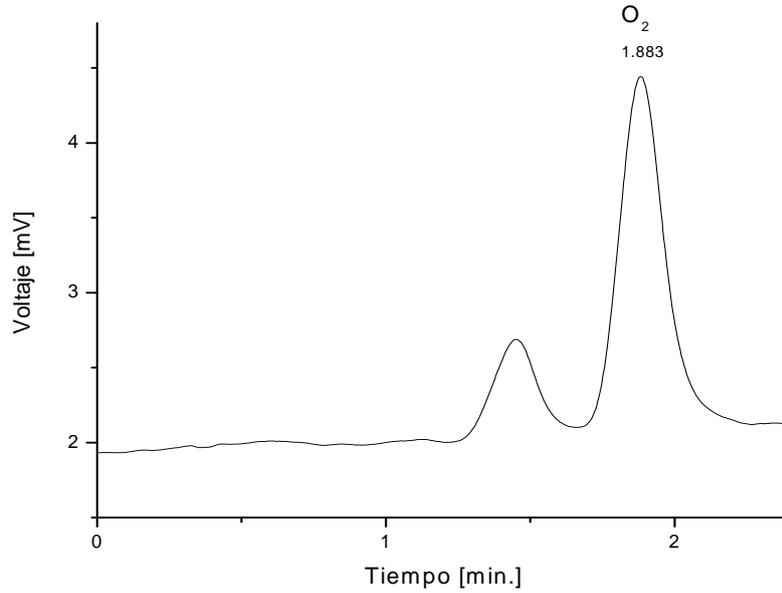


Figura A.1.6. Cromatograma de O₂ en columna de cobre de CoIIIZn, L= 2.50m, Di= 3mm, tamaño de partícula: 0.3-0.5mm, P_{e man}= 2.4 atm, V_f= 20mL/min., T= 30°C y G.P. Ar(I_{detector}= 100mA).

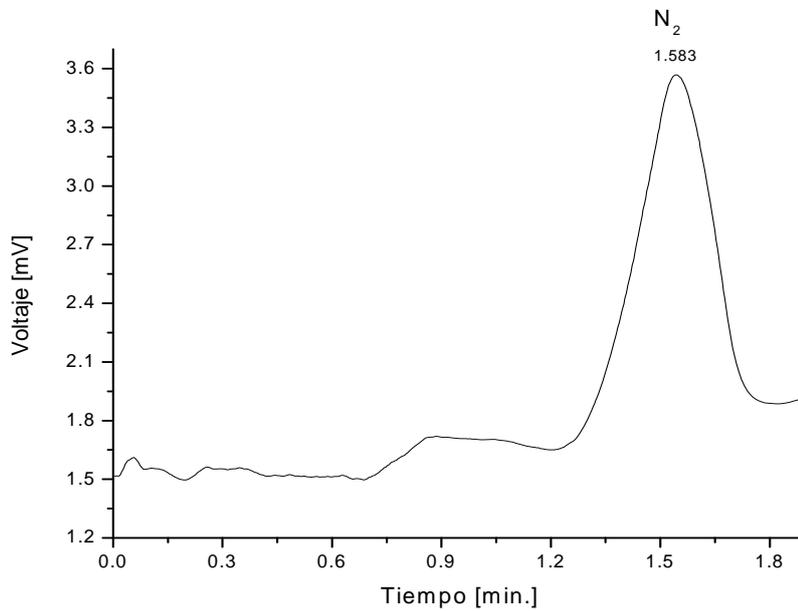


Figura A.1.7. Cromatograma de N₂ en columna de cobre de CoIIIZn, L= 2.50m, Di= 3mm, tamaño de partícula: 0.3-0.5mm, P_{e man}= 2.4 atm, V_f= 20mL/min., T= 30°C y G.P. Ar(I_{detector}= 100mA).

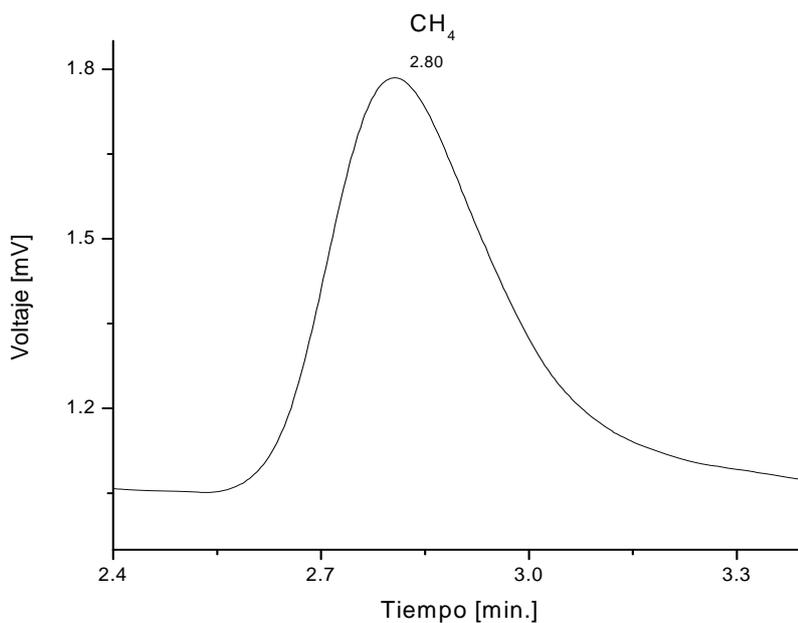


Figura A.1.8. Cromatograma de CH₄ en columna de cobre de CoIIIZn, L= 2.50m, Di= 3mm, tamaño de partícula: 0.3-0.5mm, P_{e man}= 2.4 atm, V_f= 20mL/min., T= 30°C y G.P. Ar(I_{detector}= 100mA).

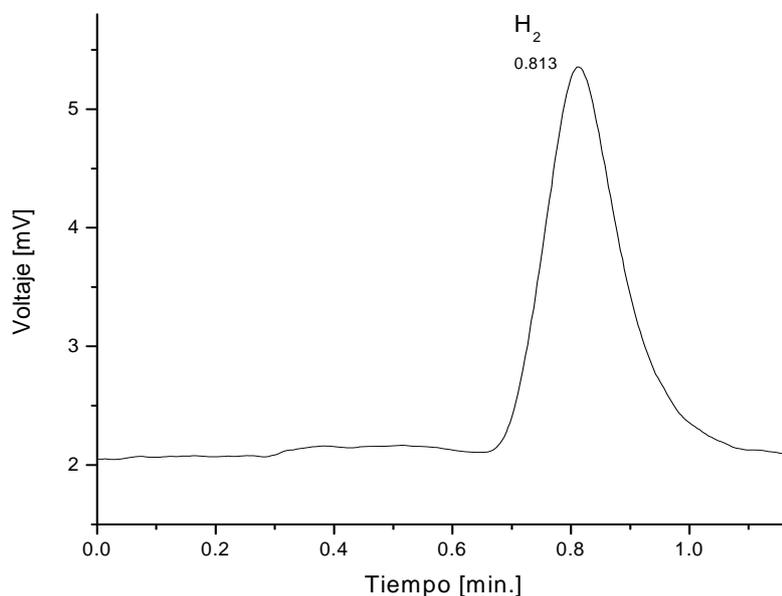


Figura A.1.9. Cromatograma de H₂ en columna de cobre de CoIIIZn, L= 2.50m, Di= 3mm, tamaño de partícula: 0.3-0.5mm, P_{e man}= 2.4 atm, V_f= 20mL/min., T= 40°C y G.P. Ar(I_{detector}= 100mA).

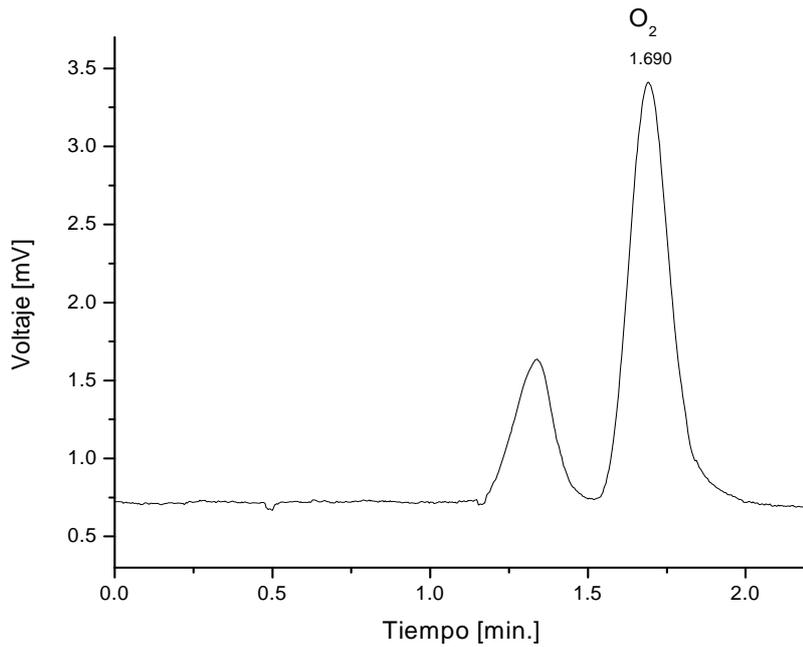


Figura A.1.10. Cromatograma de O₂ en columna de cobre de CoIIIZn, L = 2.50m, Di = 3mm, tamaño de partícula: 0.3-0.5mm, P_{e man} = 2.4 atm, V_f = 20mL/min., T = 40°C y G.P. Ar (I_{detector} = 100mA).

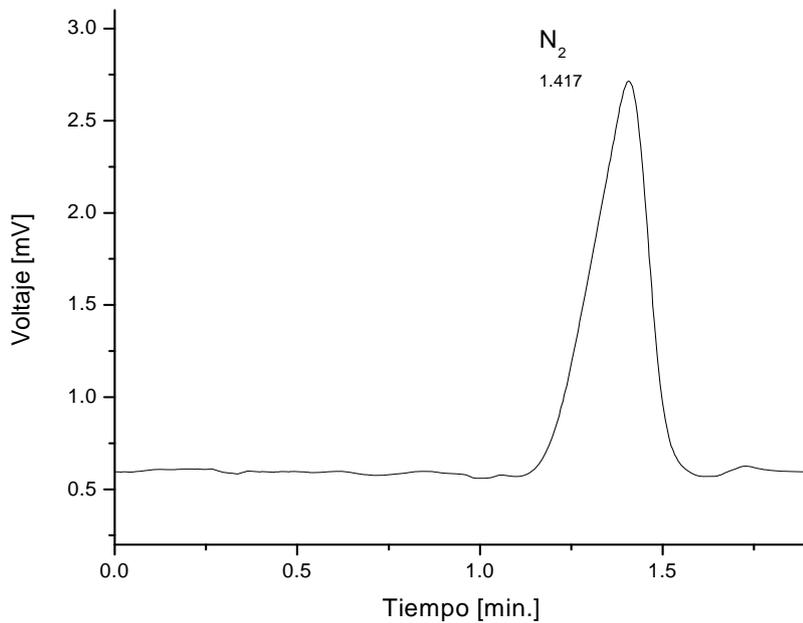


Figura A.1.11. Cromatograma de N₂ en columna de cobre de CoIIIZn, L = 2.50m, Di = 3mm, tamaño de partícula: 0.3-0.5mm, P_{e man} = 2.4 atm, V_f = 20mL/min., T = 40°C y G.P. Ar (I_{detector} = 100mA).

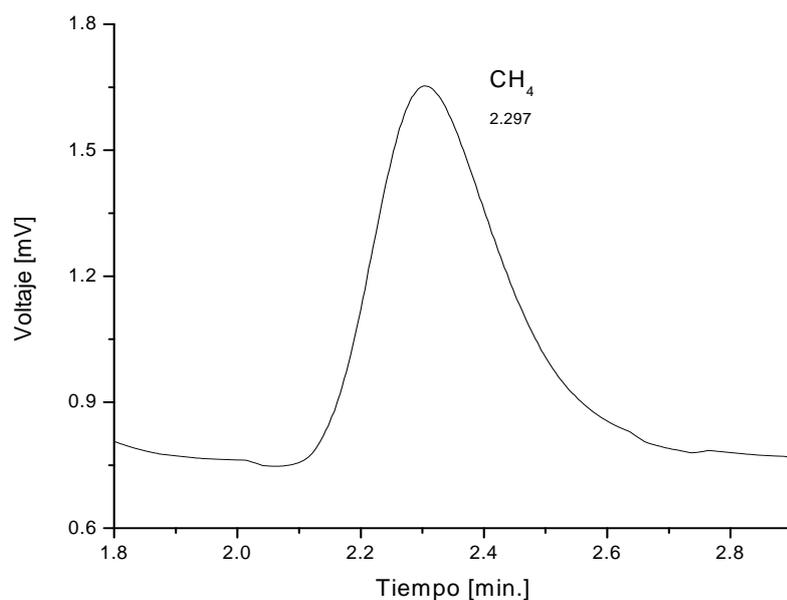


Figura A.1.12. Cromatograma de CH₄ en columna de cobre de CoIII Zn, L= 2.50m, Di= 3mm, tamaño de partícula: 0.3-0.5mm, P_{e man}= 2.4 atm, V_f= 20mL/min., T= 40°C y G.P. Ar(I_{detector}= 100mA).

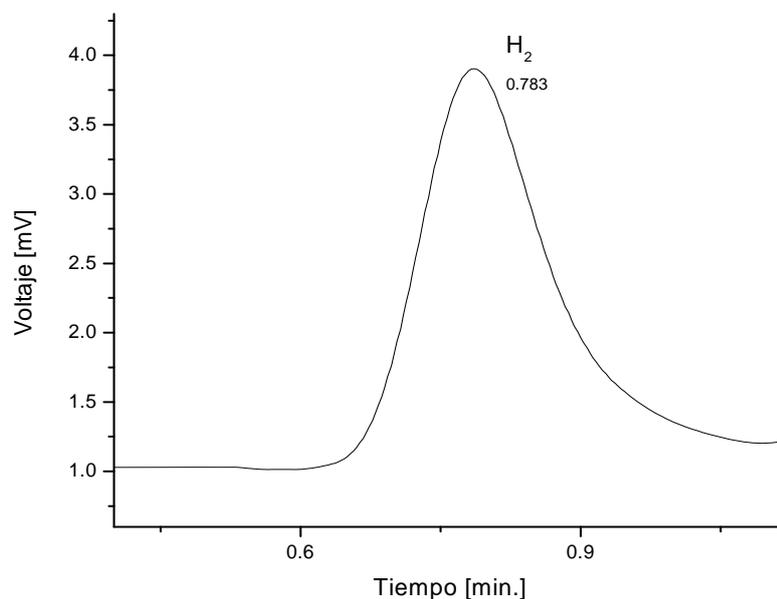


Figura A.1.13. Cromatograma de H₂ en columna de cobre de CoIII Zn, L= 2.50m, Di= 3mm, tamaño de partícula: 0.3-0.5mm, P_{e man}= 2.4 atm, V_f= 20mL/min., T= 50°C y G.P. Ar(I_{detector}= 100mA).

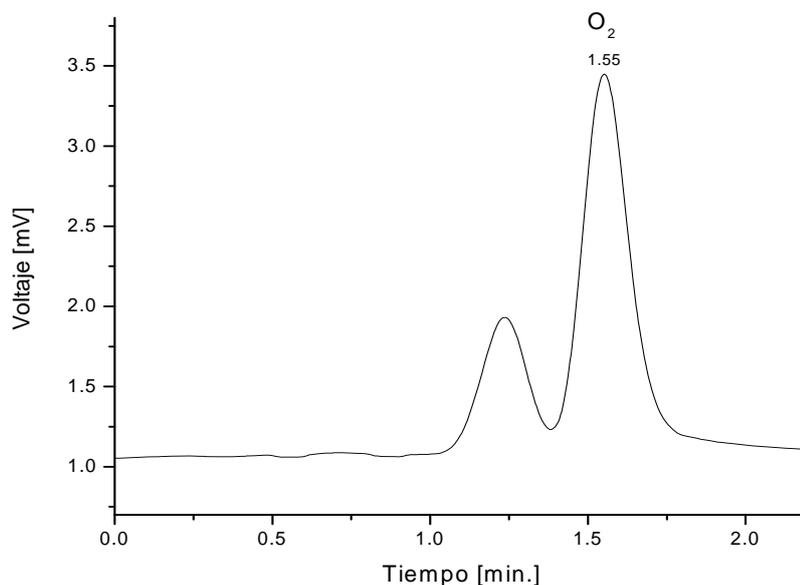


Figura A.1.14. Cromatograma de O₂ en columna de cobre de CoIIIZn, L = 2.50m, Di = 3mm, tamaño de partícula: 0.3-0.5mm, P_{e man} = 2.4 atm, V_f = 20mL/min., T = 50°C y G.P. Ar (I_{detector} = 100mA).

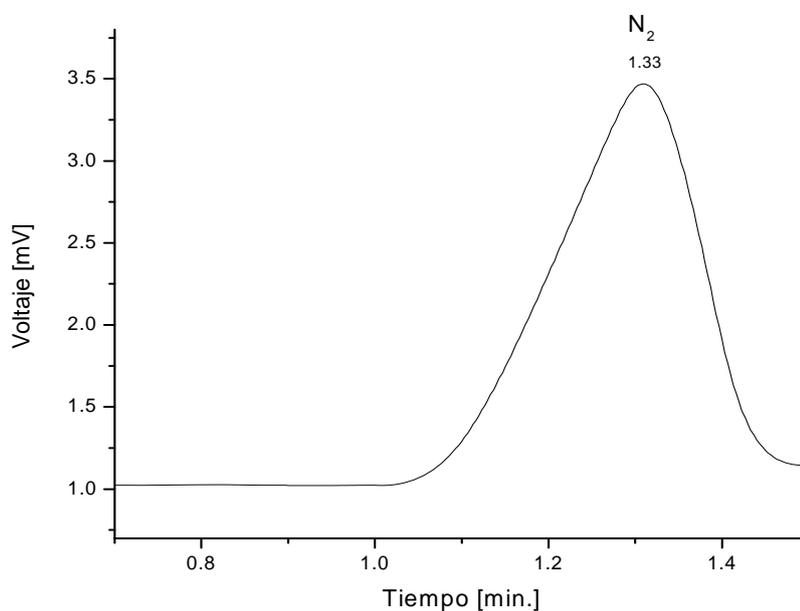


Figura A.1.15. Cromatograma de N₂ en columna de cobre de CoIIIZn, L = 2.50m, Di = 3mm, tamaño de partícula: 0.3-0.5mm, P_{e man} = 2.4 atm, V_f = 20mL/min., T = 50°C y G.P. Ar (I_{detector} = 100mA).

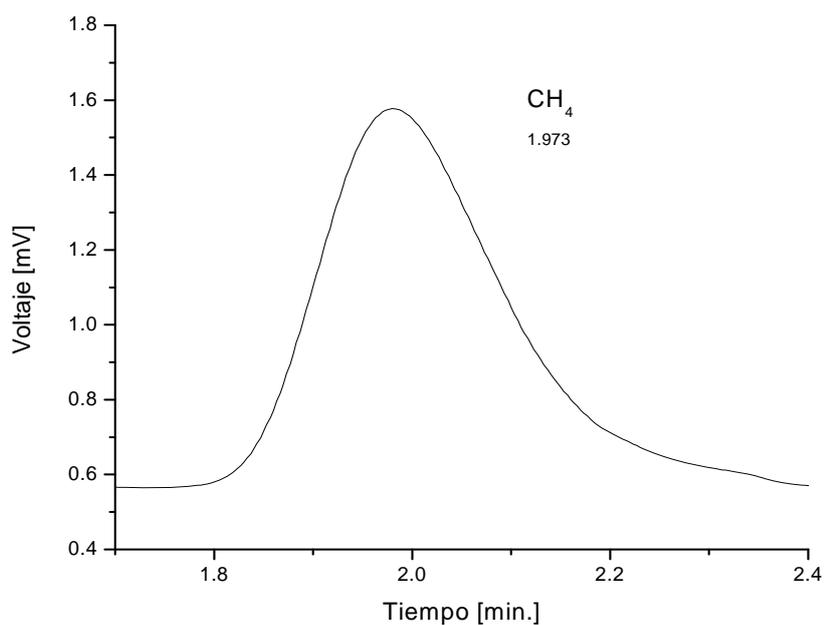


Figura A.1.16. Cromatograma de CH₄ en columna de cobre de CoIIIZn, L= 2.50m, Di= 3mm, tamaño de partícula: 0.3-0.5mm, P_{e man}= 2.4 atm, V_f= 20mL/min., T= 50°C y G.P. Ar(I_{detector}= 100mA).

A.2. Cromatogramas de CoIIIZn con G.P. He

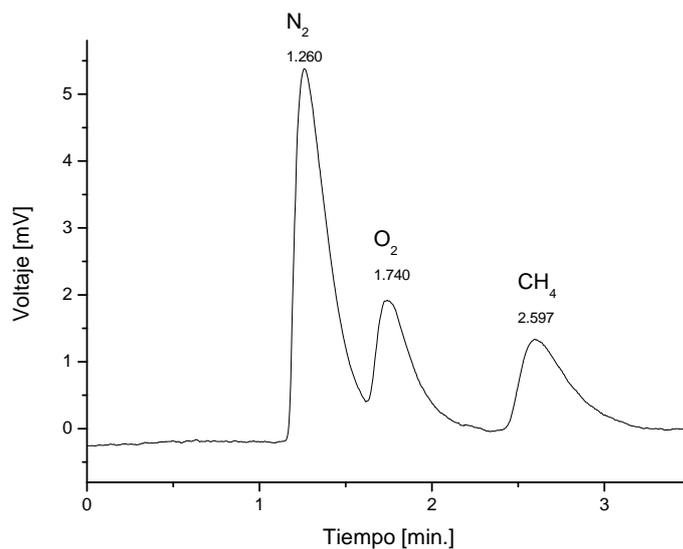


Figura A.2.1. Cromatograma de mezcla H₂+N₂+O₂+CH₄ separadas en columna de CoIIIZn, L= 2.50m, Di= 3mm, tamaño de partícula: 0.3-0.5mm, P_{e man}= 2.8 atm, V_f= 20mL/min., a T= 30°C y G.P. He.

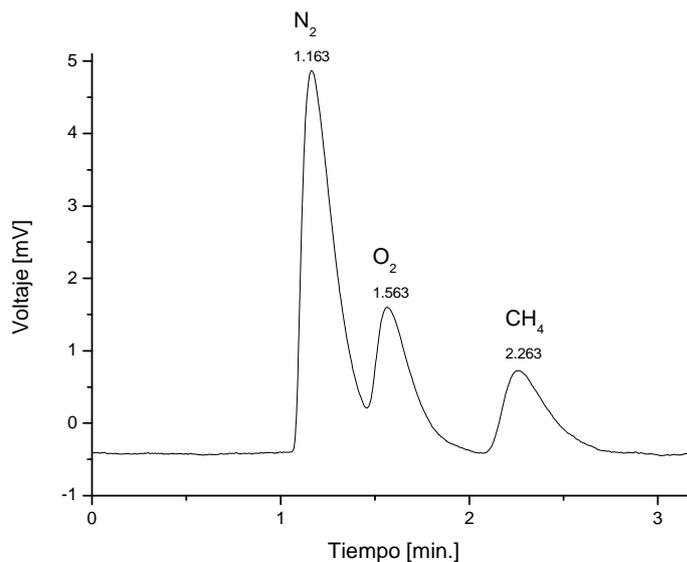


Figura A.2.2. Cromatograma de mezcla $H_2+N_2+O_2+CH_4$ separadas en columna de $CoIII Zn$, $L = 2.50m$, $Di = 3mm$, tamaño de partícula: $0.3-0.5mm$, $P_{e\ man} = 2.8\ atm$, $V_f = 20mL/min.$, a $T = 40^\circ C$ y G.P. He.

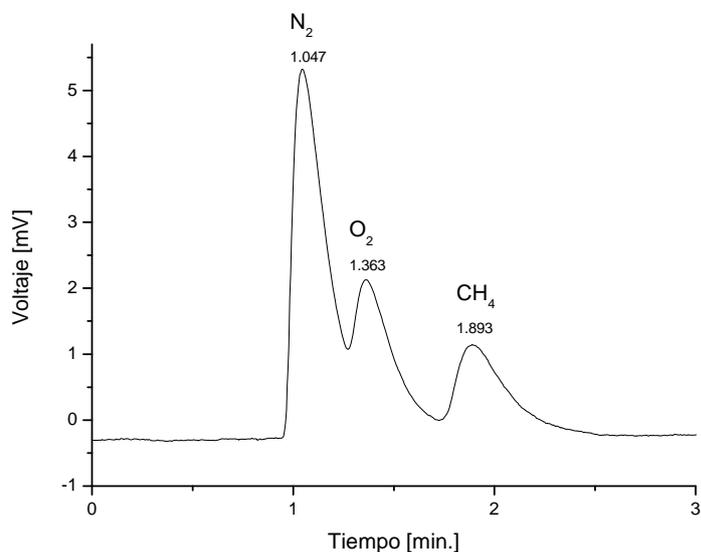


Figura A.2.3. Cromatograma de mezcla $H_2+N_2+O_2+CH_4$ separadas en columna de $CoIII Zn$, $L = 2.50m$, $Di = 3mm$, tamaño de partícula: $0.3-0.5mm$, $P_{e\ man} = 2.8\ atm$, $V_f = 20mL/min.$, a $T = 50^\circ C$ y G.P. He.

Anexo B

Tabla de datos experimentales y valores calculados de los diferentes parámetros para obtener los calores de adsorción por cromatografía

Gas	tr (min)	tr H ₂ (min)	tre (min)	Tc (K)	V _r (cm ³ /min)	S1	S2	S3	P	Vn (cm ³)	ln Vn	1/T _c E ³ (K ⁻¹)	Δ ln Vn	Δ(1/T _c)E ⁴	Q(cm ³ atm/mol)	Q (KJ/mol)
O ₂	2.3	1	1.3	293.15	19.5	0.35	1	0.99	4.12	8.6	2.14	3.411223	-0.27	-2.04159	-109547.25	-11.1
O ₂	1.8	0.8	1	303.15	20	0.35	1.03	0.99	4.12	7.3	1.98	3.298697	-0.15	1.12526	-115309.92	-11.7
O ₂	1.7	0.8	0.9	313.15	19.5	0.35	1.07	0.99	4.12	6.3	1.83	3.193358	-0.15	1.05339	-119976.46	-12.2
O ₂	1.5	0.8	0.7	323.15	19.4	0.35	1.1	0.99	4.12	5.6	1.71	3.094538	-0.11	-0.988197	-98429.99	-10
N ₂	1.7	1	0.7	293.15	19.5	0.35	1	0.99	4.12	4.8	1.56	3.411223	-0.25	-2.04159	-100664.21	-10.2
N ₂	1.6	0.8	0.8	303.15	20	0.35	1.03	0.99	4.12	5.1	1.63	3.298697	0.07	-1.12526	-49682.31	-5.03
N ₂	1.4	0.8	0.6	313.15	19.5	0.35	1.07	0.99	4.12	4.3	1.49	3.193358	-0.14	-1.05339	-110828.1	-11.2
N ₂	1.3	0.8	0.5	323.15	19.4	0.35	1.1	0.99	4.12	4	1.38	3.094538	-0.11	-0.988197	-89829.78	-9.1
CH ₄	3	1	2	293.15	19.7	0.35	1	0.99	4.12	13.6	2.61	3.411223	-0.42	-2.04159	-169567.99	-17.2
CH ₄	2.8	0.8	2	303.15	19.4	0.35	1.03	0.99	4.12	13.5	2.6	3.298697	-0.01	-1.12526	-6734.01	-0.7
CH ₄	2.3	0.8	1.5	313.15	19.4	0.35	1.07	0.99	4.12	10.6	2.36	3.193358	-0.24	-1.05339	-188328.13	-19.1
CH ₄	2	0.8	1.2	323.15	19.7	0.35	1.1	0.99	4.12	8.8	2.17	3.094538	-0.18	-0.988197	-149570.18	-15.2

Tabla B.1. Datos cromatográficos y valores calculados con los modelos matemáticos descritos en el capítulo 2 para la obtención de los calores de adsorción por CGI de los diferentes gases presentes en la fase móvil para la columna de ColIIZn con G.P. Ar.

Anexo C

Productos del trabajo de Tesis

- Artículo publicado en el libro de resúmenes del 1er simposio de Tecnología Avanzada llevado a cabo en la Cd. de México del 16 al 20 de junio de 2008

*XI Simposio de Tecnología Avanzada
CICATA-IPN México D.F., Junio 16-20, 2008*



Estudio de materiales porosos para la separación de Oxígeno y Nitrógeno

B.E. Estrella Espinoza¹

¹Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada del Instituto Politécnico Nacional, Legaria 694, Colonia Irigoyen, 11500 México D.F.

[Resumen]

Las propiedades físicas de los cianometalatos y nanoporosos pueden ser moduladas con relativa flexibilidad a través de la combinación de los bloques moleculares y el modo de ensamblaje. En modulaciones permitidas estos materiales porosos para infinidad de aplicaciones. En el presente trabajo de investigación se hace uso de los materiales de estas familias: Cd [Co(CN)₄], Zn [Co(CN)₄], en su fase romboédrica y Co [Fe(CN)₆] para lograr la separación de la mezcla de gases oxígeno-nitrógeno. Apoyados con técnicas termo gravimétricas y estudios de adsorción se reportan por vez primera los retornos de adsorción de O₂ en estos materiales además de las energías de adsorción de O₂ y N₂ calculadas a través de la ecuación de Clausius-Clapeyron[1].

[Introducción]

En muchos de los procesos tecnológicos actuales la energía se obtiene de un portador energético a través del proceso de oxidación. De modo que la disponibilidad de oxígeno con la calidad adecuada para todos estos procesos es un factor que contribuye a un óptimo aprovechamiento de estos portadores. Una opción para tal optimización consiste en encontrar procesos sencillos y económicos para lograr la separación de oxígeno y nitrógeno del aire y con ello cumplir en tales procesos de combustión un oxígeno rico en energía y por consiguiente más eficiente. Los materiales moleculares porosos de la familia de los cianometalatos y nanoporosos están adquiriendo una importancia creciente como prototipo para la separación de mezclas de gases [2,3], por ello han sido seleccionados para el presente trabajo donde se busca encontrar un material que nos permita obtener oxígeno de alta pureza.

[Procedimiento Experimental]

El análisis termo gravimétrico se llevó a cabo en una termobalanza de alta resolución TA Instrument 2950. Las muestras fueron aproximadamente de 5mg y se saturaron con agua destilada.

Los retornos de adsorción de N₂ y O₂ se realizaron en un adsorbente metálico Micromeritics modelo ASAP 2020. Las muestras de aproximadamente 100mg fueron activadas para evacuar las moléculas de agua presentes en ellas a las temperaturas de deshidratación obtenidas en el análisis termo gravimétrico. Se realizaron retornos a dos temperaturas diferentes (243.15 K y 273.15 K) para obtener los calores de adsorción por sitio de los dos gases.

[Resultados y Análisis]

Las muestras fueron activadas para su fácil escritura como CoIII Cd para Cd [Co(CN)₄], CoIII Zn para Zn [Co(CN)₄] y FeCo para Co [Fe(CN)₆]. La figura 1 muestra los termogramas de los materiales estudiados y a tabla 1 las temperaturas de deshidratación.

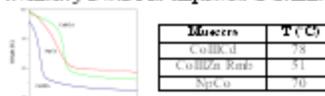


Figura 1

Tabla 1

En la figura 2 se muestra la comparación de los retornos de adsorción de N₂ y O₂ a 273.15 K para FeCo (a) y CoIII Cd (b) y a 243.15 K para CoIII Zn Rom (c).

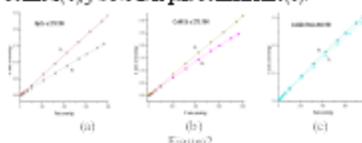


Figura 2

Es posible observar la diferencia de los pendientes de los retornos de adsorción de O₂ y N₂ para los tres materiales así como la afinidad de estos hacia uno de los gases presentes en la mezcla oxígeno-nitrógeno. En la tabla 2 se muestran las energías de adsorción de O₂ y N₂ obtenidas con la ecuación de Clausius-Clapeyron.

Muestra	E _a de O ₂ (kJ/mol)	E _a de N ₂ (kJ/mol)
CoIII Cd		
CoIII Zn Rom		
FeCo		

[Referencia]

- [1] Ross, Olivier., On Physical Adsorption, Interscience Publishers
- [2] J. Balmeida, R., E. Reguera, A. Gomez, J. Roque, C. Vázquez, M. Ausio. On the Microporous of Transition Metal Nitrosopossides. J. Phys. Chem. B, 2003, 107, p. 11360-11369.
- [3] J. Roque, E. Reguera, J. Balmeida, Rodríguez, H.I., L. Reguera, del Castillo, L.F. Porous heteroatom-substituted (III) Role of the metal on the framework properties. Microporous and Mesoporous Materials, 103 (2007) p. 57-71.

CTM-01

- Presentación en modalidad de poster en el XVII International Materials Research Congress celebrado en Cancún Quintana Roo, México, del 17 al 21 de Agosto de 2008.



STUDY OF POROUS MATERIALS FOR SEPARATION OF OXYGEN AND NITROGEN

G. E. Zamora¹, U. L. Contreras L. T., J. Bahassad², E. Reguera³

¹Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada del Instituto Politécnico Nacional, Legaria S.M. Col. Irigación, 11500 México D.F. Univ. del Estado Autónoma Morelos, Unidad Aeroespacial, Av. San Pablo 180 Col. Raymundo Tamarit, Ajpa, 62000 México D.F. ²Instituto de Investigaciones en Matemáticas, UNAM Ciudad Univ. en Lerma México D.F. E-mail: blanca_zamora_yg@ipn.com.mx

The heusunguanosulases and nitroprusulides are porous materials, where the physical properties can be varied with relative flexibility combining a structural feature. Such a modification of properties is possible through an appropriate combination of both, the molecular block and the assembling mesh. The kinetic diameter of the oxygen and nitrogen are quite similar, so it is recommended the finding of more selective porous materials for their separation. A porous material has been based on the quadrupole moment for these molecules, which is significantly different. In the present work, two materials of the group of the heusunguanosulases: Cd₂(CoCN)₄ and Zn₂(CoCN)₄, and a nitroprusulide: CoFe(CN)₆ were prepared and evaluated. The obtained solids were characterized from XRD, CDH and IR data. The porous framework of this series of coordination polymers is related to a systematic variation of the building block, [Co(CN)₄] or [Fe(CN)₆] with a network of low free diameter communicated by linear link species of size 4.5 Å. In the heusunguanosulase material, these cavities remain filled of coordinated and hydrogen bonded water molecules, which can be removed through moderate heating below 100 °C. Once the crystal water is removed, a volume is available to be used for small molecule storage and separation. For Cd and Co the cavity has a medium strength electric field gradient able to interact with the quadrupole moment of the O₂ and N₂ molecules, while for Zn the cavity electric field gradient is very weak, all the transition ions of van der Waals type. The ability of these materials for the oxygen and nitrogen separation was evaluated from adsorption isotherms, recorded at two different temperatures (-15 and 0°C) in order to understand the involved adsorb heat of adsorption and also from gas chromatographic data. The obtained results for O₂ and N₂ in these three materials are discussed.

Characterization

The authors are grateful to the support offered to G.E.Z. by CONACYT (CoE-02-03-04), CONICIT (CoE-02-03-04) and by the IPN (CoE-02-03-04).

X-Ray Diffraction (XRD)

Sample	Cell edge values (Å)	Space Group
HpCo	a=11.0200	Fd3m
CoZnCo	a=11.058	Fd3m
CoZnRmb	a=12.484	R-3c

Table 1. Cell edge values and space group of the three samples.

Scanning Electron Microscopy (SEM)



Figure 1. (a) Micrograph of CoZnCo, (b) Micrograph of HpCo and (c) Micrograph of CoZnRmb.

Infrared Spectroscopy

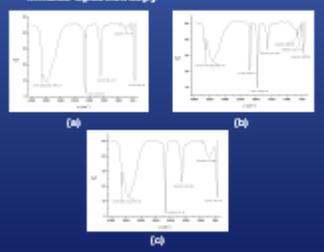


Figure 2. (a) IR spectrum of CoZnCo, (b) IR spectrum of HpCo and (c) IR spectrum of CoZnRmb.

Oxygen and Nitrogen Adsorption Isotherms

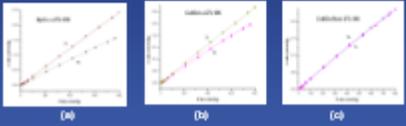


Figure 3. Adsorption isotherms of the heusunguanosulases: (a) Adsorption isotherms of CoZnCo as O₂, (b) Adsorption isotherms of CoZnCo as N₂, (c) Adsorption isotherms of CoZnRmb as O₂.

Isothermic Heat of Adsorption (IHA)

Method: Henry's Law

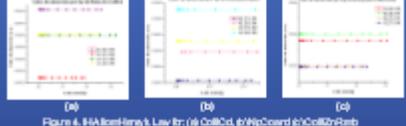


Figure 4. IHA following Henry's Law for: (a) CoZnCo, (b) HpCo and (c) CoZnRmb.

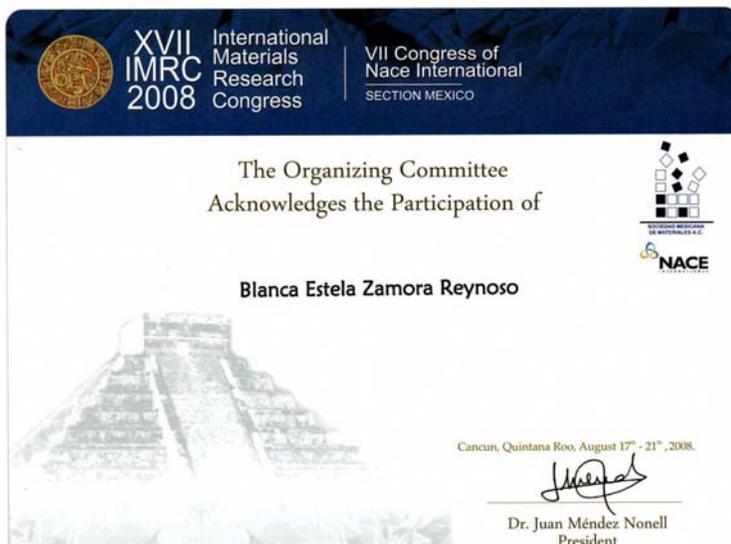
Conclusions

By means of the chemical analyses and physicochemical realized to these samples used in this project of investigation, it was possible to observe the type of crystalline structure as well as the frequency of adsorption of the principal atomic links present in these compounds. With the information obtained having realized the isotherms of adsorption of O₂ and N₂ was possible to calculate the isothermic heats of adsorption and this way to know the affinity of the three solid ones towards one of two principal present gases in the air (oxygen and nitrogen): major affinity for the oxygen on behalf of the HpCo and the CoZnCo, and for nitrogen for the CoZnRmb. These differences also show us that it is possible to realize the separation of oxygen and nitrogen of the air with the above mentioned materials.

References

- Bahassad, J., E. Reguera, A. Gomez, J. Rojas, C. Uraguer, M. Alda. On the Microporous of Transition Metal Nitroprusulides. *J. Inorg. Chem.* 8, 2003, 597, p. 11360-11369.
- Roux, Olivier. On Physical Adsorption. *Interciencia* Publisher.
- Meyer, L.M., Reinhart, R.M., Rampeau, D., Ric, G.R., *Tetrahedral Transition Metal Cyanide Complexes*. *Inorg. Chem.* 1997, 36, p. 1707-1714.
- Rojas, J., Reguera, J., Bahassad, Rodríguez, J.L., Uraguer, del Castillo, L.R. *Atomic Nitroprusulides (III): Role of the metal on the framework properties*. *Microporous and Mesoporous Materials*, 88 (2007) p. 67-71.

The authors are grateful for the support offered to CONACYT, CONACyT, and program of scholarships IPN



- Resumen enviado al 21st North American Catalysis Society (NACS) que se llevará a cabo en San Francisco California del 7 al 12 de junio de 2009

60 Gases separation in a zeolite-like hexacyanometallate

B. Zamora¹, M. Autie^{1,2}, J.L. Contreras³, M. Centeno¹, E. Reguera^{1,2*}

¹ Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada del IPN, Unidad Legaria, Legaria 694, Col. Irrigación, C. P. 11500, México DF

² Instituto de Ciencia y Tecnología de Materiales, Universidad de La Habana, Cuba

³ Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Azcapotzalco, Mexico, D.F.

*ereguera@yahoo.com (corresponding author)

Introduction

Transition metals hexacyanometallates have received a renewed attention in the last few years mainly due to their role as prototype of porous solids for the hydrogen storage [1,2]. This series of compounds crystallizes with a cubic or pseudo-cubic unit cell, and the porosity is related to the existence of systematic vacancies for the building block. At the cavity surface metal centers (T) with an open coordination environment are found. These open metal sites are responsible for the adsorption potential of porous PB analogues [3]. For T = Zn, the assembling metal is found with a tetrahedral coordination to the N ends resulting a porous solid free of open metal sites at the cavities surface [4]. The wide diversity of topologies for the porous framework of hexacyanometallates and the possibility of an easy modulation for the adsorption potential make of this family of compounds attractive materials to be evaluated for gases separation. In this contribution we are reporting the results obtained from a study on H₂, CH₄, N₂ and O₂ separation in Zn₃[Co(CN)₆]₂ (rhombohedral phase). The porous framework of this solid is formed by ellipsoidal cavities of ca. 12 x 9 x 8 Å that remain communicated by elliptical windows of about 5 Å of larger diameter [4,5]. These cavities are free of exchangeable metal and the adsorption potential is related to the charge concentration around the N ends of the framework CN groups [4,5].

Materials and Methods

The material to be studied was prepared mixing 0.01 M aqueous solutions of potassium hexacyanocobaltate (III) and of Zn sulfate. The formed precipitate was then separated by centrifugation followed by successive washing with distilled water and finally air dried until it had constant weight. The characterization of the obtained solid was carried according to a previously reported procedure [4,5]. The samples were activated within the used tubing (of 3 mm and 2.5 m of inner diameter and length, respectively) at a temperature of 80 °C for 1 h. The evaluation of gases separation was tested from chromatographic data, and the involved adsorption heats values calculated according to [6]: $Q = -R[\Delta \ln V_n / \Delta(1/T_c)]$.

Results and Discussion

Figure 1 shows a series of chromatographic curves for the studied gases mixture and in Table 1 the calculated parameters are collected. The material under study produces a wide separation for the components of the used gases mixture, with quite different retention times. The cavities of this material has certain electric field gradient close the windows which could contribute to the separation of those molecules containing quadrupole moment (H₂, N₂, O₂) through a different electrostatic with each of them. However, for methane the separation probably involves a minor diffusion rate related to its size and probably also the participation of van der Waals interaction with host framework.

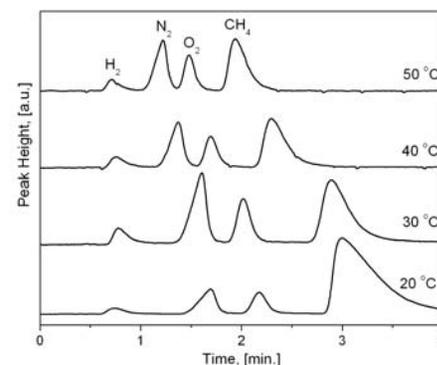


Figure 1: Chromatograms for the mixture of H₂, N₂, O₂ and CH₄. Indicated is the column temperature.

Table 1: Calculated adsorption heats from the recorded chromatographic data

Gas	Tr (min)	Tr H ₂ (min)	Tre (min)	Tc (K)	Vf (cm ³ /min)	Vn (cm ³)	Qads (KJ/mol)
O ₂	1.9	0.86	1	303.15	20	7.3	12.2
O ₂	1.7	0.82	0.9	313.15	19.5	6.3	10
O ₂	1.6	0.79	0.8	323.15	19.4	5.6	11.1
N ₂	1.6	0.9	0.7	303.15	20	5.1	11.2
N ₂	1.4	0.8	0.6	313.15	19.5	4.3	9.1
N ₂	1.3	0.8	0.5	323.15	19.4	4	10.2
CH ₄	2.8	0.9	1.9	303.15	19.4	13.5	19.1
CH ₄	2.3	0.8	1.5	313.15	19.4	10.6	15.2
CH ₄	2	0.8	1.2	323.15	19.7	8.8	17.2

References:

- Kaye, S. S., Long, J. R., *J. Am. Chem. Soc.*, 127, 6506 (2005)
- Reguera, L., Krap, C. P., Balmaseda, J., Reguera, E., *J. Phys. Chem. C*, 112, 15893 (2008)
- Roque, J., Reguera, E., Balmaseda, J., Rodríguez-Hernández, J., Reguera, L., del Castillo, L. F., *Micropor. Mesopor. Mater.*, 103, 57 (2007)
- Reguera, L., Balmaseda, J., del Castillo, L. F., Reguera, E., *J. Phys. Chem. C*, 112, 5589 (2008)
- Reguera, L., Balmaseda, J., Krap, C. P., Ávila, M., Reguera, E., *J. Phys. Chem. C*, 112, 17443 (2008)
- Kisiliev A. V., Iashin Ia. I., Gazo-Adsorptsionnaia Jromatografía. Izd. "Nauka" Moskva, 1967 (in Russian).

Bibliografía

- [1] Sato, O.; Iyoda, T.; Fujishima, A.; Hashimoto, K. *Science*. 271 (1996), 49-55.
- [2] Entley, W. R.; Girolami, G. S. *Science*. 268 (1995), p. 397-401.
- [3] Ohkoshi, S.; Abe, Y.; Fujishima, A.; Hashimoto, K. *Phys. Rev. Lett.* 82 (1999), p. 1285-1288.
- [4] Verdaguer, M. *Polyhedron*, 20(2001), p.1115-1128.
- [5] Ohkoshi, S.; Mizuno, M.; Hung, G.; Hashimoto, K. *J. Phys. Chem. B*, 104 (2000), p. 9365-9367.
- [6] Mallah, T.; Thie ´baut, S.; Verdaguer, M.; Veillet, P. *Science*, 262 (1993), p. 1554-1557.
- [7] Ng., C. W.; Ding, J.; Shi, Y.; Gan, L. M. *J. Phys. Chem. Solids*, 62 (2001), p.767-775.
- [8] Salah El Fallah, M.; Ribas, J.; Solans, X.; Font-Bardia, M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (2001), p. 247-250.
- [9] S.S Kaye, and J.R. Long, *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005), p. 6506
- [10] K. W. Chapman, P. D. Southon, C. L. Weeks, and C. J. Kepert, *Chem. Comm.* (2005), p. 3322
- [11] M. R. Hartman, V. K. Peterson, Y. Liu, S. S. Kaye, and J. R. Long, *Mater. Chem.* 18 (2006), p. 3221
- [12] J. Balmaseda, E. Reguera, A. Gomez, J. Roque, C. Vazquez, and M. Autie; *J. Phys. Chem. B* 107 (2003), p. 11360
- [13] J. T. Culp, C. Matranga, M. Smith, E. W. Bittner, and B. Bockrath, *J. Phys. Chem. B*. 110 (2006), p.8325
- [14] Reguera E., Balmaseda J., Rodríguez-Hernández J., Autie A., Gordillo A., and Yee-Madeira, H., *J. Porous Mater.*, 11 (2004), p. 219–228
- [15] Gu Z.Z., Sato O., Iyoda T., Hashimoto K., Fujishima A., *Chem. Mater.*, 9 (1997), p. 1092–1097.
- [16] Gutlich P., Garcia Y., Woike Th., *Coord. Chem. Rev.*, 219(2001), p. 839-879
- [17] Gu Z.Z., Sato O., Iyoda T., Hashimoto K., Fujishima A., *J. Phys. Chem.*, 100(1996), p. 18289-18291.
- [18] Gravereau, P.; Garnier, E.; Hardy, A. *Acta Crystallogr. B*, 35 (1979), p. 2843.
- [19] J. Rodriguez Hernández, E. Reguera, E. Limac, J. Balmaseda, R. Martínez-García, H. Yee-Madeira, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 68 (2007), p. 1630–1642
- [20] S.S. Kaye, J.R. Long, *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005), p. 6506.
- [21] K.W. Chapman, P.D. Southon, C.L. Weeks, C.J. Kepert, *Chem. Commun.* (2005), p. 3322.
- [22] M.R. Hartman, V.K. Peterson, Y. Liu, S.S. Kaye, J.R. Long, *Mater. Chem.* 18 (2006), p. 3221.
- [23] S.S. Kaye, J.R. Long, *Catal. Today* (2006).
- [24] C.P. Krap, Tesis Maestría "Preparación y Caracterización de Materiales Moleculares Porosos potencialmente útiles para almacenar Hidrógeno". CICATA-IPN, 2007
- [25] J.M. Smith, H.C. Van Ness, M.M. Abbott, *Introducción a la termodinámica en Ingeniería química*, 6ª. Edición. Ed. Mc Graw Hill

- [26] Gibbs, J.W. *Collected works of J.W. Gibbs*, Longmans and Green, New York (1928)
- [27] A.L. Myers, *Thermodynamics of Adsorption in Porous Materials*, A.I.Ch.E. Journal, Vol. 48, No. 1 (2002)
- [28] Steele, W.A., *The interaction of Gases with Solid Surfaces*, Pergamon Press, New York, p. 107 (1974)
- [29] Meeks O. R., Ribolt, T. R., *J. Coll. Interf. Sci.*, 196 (1997), p. 103-109.
- [30] Ross, Olivier., *On Physical Adsorption*, Interscience Publishers
- [31] P. Webb, C. Orr, R. Camp., *Analytical Methods in Fine Particle Technology*, First Edition, Second printing, USA
- [32].Gimeno, O., Plucinski P., Álvarez, P. M., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 42 (2000), p. 10
- [33] F. Thielmann, *J. Chromatogr. A*. 1037 (2004), p. 115-123
- [34] Herbert A. Latinnen, Walter E. Harris, *Análisis Químico*
- [35] A. T. James, A. J. P. Martín, *Biochem. J.*, 50 (1952), p. 679
- [36] S.A.Green, H. Pust, *J. Phys. Chem.*, 62 (1958), p. 55
- [37] J.F.M. Denayer, G.V. Baron, *Adsorption*, 3 (1997), p. 251
- [38] Kisiliev A. V., Iashin Ia. I., *Gazo-Adsorptionsionnaia Jromatografia*. Izd. "Nauka" Moskva, 1967 (en Ruso).
- [39] J.F. Beltrán, J.B.P. y E.R., *Spectrochimic Acta*, 46 (1990).
- [40] J. Roque, E.R., J. Balmaseda, J. Rodríguez Hernández, L. Reguera, L.F. del Castillo, *Microporous and Mesoporous Materials*, 103(2007), p. 57-71.
- [41] A. Gómez, J. Rodríguez-Hernández, E. Reguera, *Powder diffraction*, 22(2007), p. 27-34.
- [42] Inoue H., Narino, S., Yoshioka N., and Fluck E., *Z. Naturforsch*, 55b (2000), p. 685-690.
- [43] L. Reguera, J. Balmaseda, C. P. Krap, M. Avila, E. Reguera, *J. Phys. Chem. C*, 112 (2008), p. 17443