

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



TESIS DOCTORAL

Síntesis de Zeolita A de sodio

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

María Luisa Gutiérrez Carreras

DIRECTORES:

José Luis Sotelo Sancho
Enrique Costa Novella

Madrid, 2015



UNIVERSIDAD COMPLUTENSE



5322348051

T1

66.0

GUT

SINTESIS DE ZEOLITA A DE SODIO

616399122

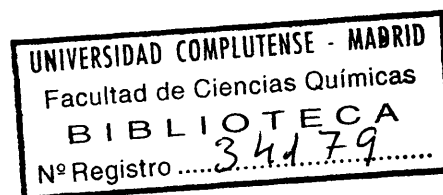
i 34779437

MEMORIA:

que para optar al grado de Doctor en Ciencias Químicas

PRESENTA

MARIA LUISA GUTIERREZ CARRERAS



RECONOCIMIENTO

La presente investigación se realizó en el Laboratorio de Ingeniería Química de la Facultad de Ciencias de la Universidad Complutense de Madrid, bajo la dirección del Catedrático D. Enrique Costa Novella y del Profesor Agregado D. José Luis Sotelo Sancho, en quienes siempre encontré el estímulo, la ayuda y consejo que posibilitaron mi labor y a quienes expreso aquí mi más sincero agradecimiento.

También he de expresar mi gratitud a todas las personas que con su ayuda contribuyeron a la realización de este trabajo, en especial a D. J.A. Rausell Colom, Profesor de Investigación del Instituto de Edafología y Biología Vegetal (C.S.I.C.) así como al Dr. Ruiz Amil del Instituto de Química Inorgánica Elhuyar (C.S.I.C.); al Claustro de Profesores de la Facultad de Ciencias de la Universidad Complutense de Madrid al que debo mi formación científica y técnica y al Ministerio de Educación y Ciencia por la ayuda económica prestada para la adquisición de material y becas que me otorgaron durante el desarrollo de este trabajo.

INDICE

	pag
1. RESUMEN	1
2. INTRODUCCION	4
2.1. Estructura de las zeolitas	5
2.2. Propiedades y aplicaciones industriales	10
2.3. Síntesis de zeolitas	14
2.3.1. Consideraciones generales	14
2.3.2. Síntesis de zeolitas de sodio a baja temperatura. Variables de operación	16
2.3.3. Procesos industriales de síntesis	20
3.4. Objeto y alcance de la presente investiga ción	25
3. APARATO	27
3.1. Sistema de reacción	27
3.2. Sistema de calefacción	29
3.3. Sistema de flujo de aire	29
3.4. Sistema de agitación	29

	pag.
4. MATERIALES Y PROCEDIMIENTO	31
4.1. Productos usados	31
4.2. Planteamiento de un experimento	31
4.3. Desarrollo de un experimento	32
4.4. Método analítico	33
4.4.1. Fundamento	33
4.4.2. Método	36
4.4.3. Procedimiento	38
5. RESULTADOS	46
5.1. Experimentos previos	46
5.1.1. Selección del procedimiento de síntesis	46
5.1.2. Selección de reaccionante fuente de SiO ₂	46
5.1.3. Identificación del producto de reac- ción	49
5.1.4. Influencia de las variables controlables	57
5.1.5. Propiedades del producto de reacción	57
5.2. Estudio de optimización	72
5.2.1. 1 ^{er} diseño experimental previo	72
5.2.2. 2 ^o diseño experimental alrededor del punto central	85

	pag
5.2.3. Desplazamiento de las condiciones operativas en dirección al óptimo	85
5.2.4. 3 ^{er} diseño experimental en la sub <u>re</u> gión aceptada como óptima	99
5.2.5. 4 ^o diseño experimental para el estudio de la variable grado de agitación en la subregión óptima	109
6. <u>DISCUSION DE RESULTADOS</u>	119
6.1. Experimentos previos	119
6.1.1. Selección del procedimiento de síntesis	119
6.1.2. Selección de los reaccionantes	123
6.1.3. Identificación	125
6.1.4. Influencia de las variables controlables	130
6.1.5. Propiedades del producto de reacción	141
6.2. Estudio de optimación	145
6.2.1. Consideraciones preliminares: 1 ^{er} dise <u>ñ</u> o experimental previo	145
6.2.2. Aplicación del método de Box-Wilson	151
6.2.3. Estudio de la variable grado de agita <u>ci</u> ón en la subregión óptima	167
6.2.4. Estudio de las variables temperatura y concentración de Na(OH)	178

	pag
6.3. Estudio cinético	184
6.3.1. Planteamiento	184
6.3.2. Consideraciones generales	185
6.2.3. Mecanismos	186
7. CONCLUSIONES	207
8. RECOMENDACIONES	210
9. APENDICE	211
9.1. Clasificación y nomenclatura de las zeolitas	211
9.2. Aparatos, detalles y accesorios	215
9.2.1. Sistema de agitación	215
9.2.2. Aparato de análisis de grado de <u>cris</u> talinidad	217
9.2.3. Microscopio electrónico para medida del tamaño medio de partículas	218
9.2.4. Sorptómetro para medida de capacidad de adsorción de N ₂	218
9.3. Método analítico	218
9.3.1. Consideraciones sobre la medida de las intensidades de difracción	218
9.3.2. Precisión del método analítico	224

	pag
9.4. Métodos de cálculo	235
9.4.1. Calculos de un experimento	235
9.4.2. Tablas experimentales	238
9.5. Optimización	250
9.5.1. Introducción	250
9.5.2. Métodos de optimación	251
9.5.3. Método de Box-Wilson	253
9.5.4. Dócima F de significación	276
9.5.5. Errores típicos, límites de confian <u>za</u> y significación de los coeficien <u>tes</u> de regresión	278
9.6. Integración de las ecuaciones de velocidad	280
9.7. Análisis de regresión no lineal	284
10. BIBLIOGRAFIA	286

1. RESUMEN

La investigación desarrollada objeto de esta tesis doctoral constituye la iniciación de un programa sobre síntesis de zeolitas en el laboratorio de Ingeniería Química de la Facultad de Químicas de la Universidad Complutense. En esta memoria que la resume se informa sobre los resultados alcanzados al investigar la síntesis de la zeolita A de sodio.

La estructura cristalina de las zeolitas determina sus peculiares propiedades y su consiguiente utilización como adsorbentes selectivos, catalizadores y cambiadores iónicos. En tal sentido el consumo de zeolitas sintéticas ha crecido espectacularmente en los últimos años. Así por ejemplo, en 1964 las zeolitas supusieron solamente el 15% de los catalizadores de craqueo, mientras que en 1970 tal porcentaje alcanzadaba el 90%, llegando a la cifra de consumo de catalizadores conteniendo zeolita a las 100000 Tm.

Pese al elevado número de artículos científicos y tecnológicos publicados sobre zeolitas, si se exceptúan las patentes, es muy escasa la información respecto a su síntesis.

Por estas razones se consideró interesante iniciar una investigación al respecto, puesto que todavía no se fabrican en nuestro país, comenzando por el estudio de la síntesis de la zeolita A de sodio.

A tal fin se diseñó y equipó un reactor discontinuo tipo tanque agitado, perfectamente termostatzado que permitió

el control de las distintas variables, poniéndose a punto el sistema de toma de muestras y tratamiento de las mismas para su ulterior análisis.

Se seleccionó un procedimiento de síntesis adecuado, escogiéndose los reaccionantes disponibles más convenientes, silicato sódico pentahidrato, aluminato sódico y disolución de hidróxido sódico.

La identificación del producto obtenido se llevó a cabo de diversos modos (difracción de rayos x, análisis de i.r. etc....).

Dada la identidad química de la zeolita cristalina y el sustrato amorfo constituyente del gel reaccionante, hubo que recurrir a un método analítico basado en la difracción de rayos x que permite determinar el porcentaje de zeolita en el mismo. Se puso a punto el método, analizándose estadísticamente su precisión, que fué del 13,5% en las primeras muestras de cada experimento de cristalinidad baja, del 0,6% en las muestras intermedias y del 2,3% en las últimas muestras de cristalinidad elevada.

Entre las variables controlables del proceso se escogieron las que conveía optimar con miras a obtener la máxima cantidad de producto de la debida calidad en el tiempo mínimo: temperatura, concentración de Na(OH) en la disolución inicial y grado de agitación.

El método de optimación de Box-Wilson condujo tanto a establecer los valores óptimos de las citadas variables controlables, con los que el periodo inicial de la reacción (indicativo de la reactividad del gel reaccionante) es mínimo, como a determinar su influencia sobre dicho periodo. En tal sentido para un valor de grado de agitación de 500 r.p.m., se establecieron los siguientes intervalos óptimos para las dos restantes variables:

temperatura: 93,8°C-99,8°C, concentración de Na(OH) en la disolución inicial: 2,7-3,3 mol/l, resultando para esos intervalos:

$$\begin{aligned} \text{periodo inicial} &= 5,49 \pm 1,27 \\ (\text{ minutos}) & \end{aligned}$$

Estudiada la influencia del grado de agitación en la región óptima final, se llegó a la conclusión de que éste debía ser al menos de 500 r.p.m. para los intervalos citados.

En las reacciones de periodo inicial mínimo se alcanzaron elevadas conversiones en tiempos muy cortos. Así, en el punto central del intervalo óptimo (96,8°C, 3,0 mol/l, 500 r.p.m.) se alcanzaron conversiones del 95% en 10,25 min.

Un conjunto de muestras de zeolita, obtenidas en condiciones muy dispares, se sometieron a una serie de pruebas (medida de tamaño medio de partículas, estabilidad térmica, adsorción de H₂O y N₂, etc....) para comparar su calidad que resultó equivalente en todos los casos.

Basándose en los datos experimentales se propone tanto un mecanismo de reacción como una ecuación de velocidad. Integrada ésta se obtuvo una relación general que expresa el tiempo de reacción en función de la concentración de Na(OH) de la disolución inicial y de la fracción másica de zeolita en fase sólida, a partir de conversiones del 15% en el intervalo de temperaturas 57°C-89°C

2. INTRODUCCION

Puede decirse que las zeolitas naturales fueron descubiertas en 1867 por el barón Cronsted que observó que al calentar ciertos minerales parecía que fundían y hervían sucesivamente, denominándolas por ello zeolitas (del griego "zeo" hervir y "lithos", piedra).

Posteriormente diversos autores fueron dando a conocer una serie de propiedades características de estos minerales: capacidad de cambio iónico, deshidratación reversible, adsorción selectiva, etc. Mc Bain (1) propuso en 1932 el término de Tamices Moleculares para los materiales que, como las zeolitas, tenían capacidad de separar moléculas por su tamaño. Años después, cuando las técnicas de rayos X permitieron la determinación de las estructuras cristalinas, Barrer estudió las propiedades de adsorción de ciertas zeolitas naturales (2) y dió a conocer la síntesis de la mordenita y de otras zeolitas (3,4, 5).

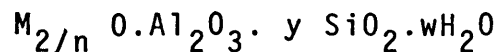
El uso industrial de zeolitas naturales para la separación de gases data de las investigaciones de R.M. Milton (División Linde de la Union Carbide Corporation) en 1948, al tiempo que algunos de sus colegas trabajaban con éxito sobre la síntesis de zeolitas hasta el punto de que ya en 1952 sintetizaban por procedimientos hidrotérmicos algunas zeolitas análogas a las naturales y otras totalmente nuevas (6, 7).

A partir de 1960 comenzaron a utilizarse como catalizadores

2.1. ESTRUCTURA DE LAS ZEOLITAS

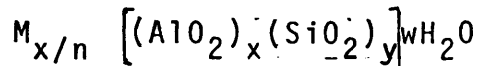
Las zeolitas cristalinas son aluminosilicatos alcalinos y alcalino-terreos hidratados, cuyo esqueleto está constituido por una red de tetraedros SiO_4 , AlO_4 enlazados entre sí mediante iones oxígeno.

Se pueden representar por la fórmula empírica:



siendo M el catión de valencia n, y, generalmente igual o menor que dos y w el n° de moléculas de H_2O .

La fórmula estructural de una zeolita se expresa mediante la composición de su celdilla cristalográfica unidad:



El significado de M, n y w es el indicado en el párrafo anterior. La relación y/x está comprendida entre 1 y 5 dependiendo de su estructura. La suma x+y es el número total de tetraedros de la celdilla unidad y la expresión entre corchetes representa la composición del esqueleto.

Cada tetraedro SiO_4 ó AlO_4 , Figura 2.1, se denomina unidad fundamental o primaria de la zeolita. Las unidades primarias se enlazan a través de iones oxígeno dando lugar a estructuras poliédricas, más o menos complejas, denominadas unidades secundarias de construcción (U.S.C.). Se generan así una serie de cavidades o canales de diferente tamaño, en los que se sitúan cationes y moléculas de agua, conectados entre sí por medio de aberturas o poros de dimensiones constantes.

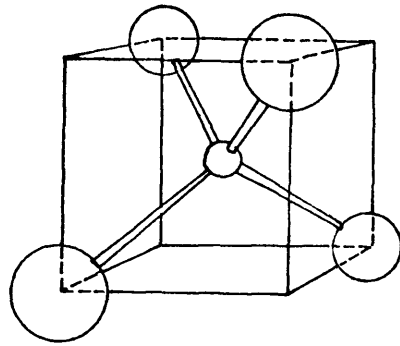


Figura 2.1

Tetraedro unidad fundamental

$$O-O \text{ a } 2 = 2,62 \text{ \AA}$$

$$Si-O \text{ a } 3/2 = 1,61 \text{ \AA}$$

$$O-Si-O = 109^{\circ}28'$$

Posición central ocupada por Si^{4+} : carga total de la unidad 4^{-}

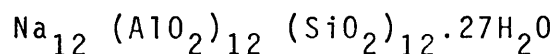
Posición central ocupada por Al^{3+} : carga total de la unidad 5^{-}

Las diversas formas de coordinarse los tetraedros, así como la variación en la relación Si/Al origina los diversos tipos de zeolitas y determina la forma y tamaño de sus cavidades y aberturas. Los cationes en el interior de este esqueleto de tetraedros aportan las cargas positivas necesarias para la neutralidad eléctrica del cristal (cada átomo de Al que sustituye isomórficamente a un átomo de Si origina una carga negativa).

(En el apéndice 9.1 se resume la nomenclatura y clasificación de los tipos de zeolitas habituales).

A continuación se expone un breve resumen de la estructura cristalina de la zeolita A de sodio, objeto del presente trabajo, estudiada extensamente por Reed y Breck (8) y posteriormente por otros autores (9, 10).

Su celdilla unidad tiene la fórmula:



Estructuralmente está constituida por unidades de sodalita (Figura 2.2) coordinadas en forma cúbica a través de sus caras cuadradas (Figura 2.3) dando lugar en el centro de la celdilla unidad a una cavidad en forma de cubo-octaedro truncado (Figura 2.4) conocida por el nombre de cavidad α , con un diámetro de 11,4 Å.

Esta cavidad está comunicada con otras seis cavidades adyacentes, de celdillas vecinas, por seis aberturas circulares formadas por ocho átomos de oxígeno, de 4,2 Å de diámetro y también con otras ocho cavidades β que determinan la celdilla unidad a través de aberturas de 2,2 Å de diámetro.

De los doce cationes sodio que posee la celdilla

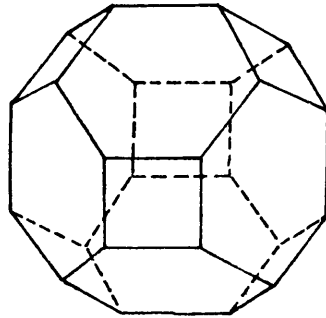


Figura 2.2

Unidad sodalita

Octaedro truncado: 36 ejes, 24 vértices, 6 caras cuadradas y 6 caras exagonales. Un átomo tetraédrico situado en cada vértice, los átomos de oxígeno situados entre los átomos tetraédricos pero no necesariamente en los ejes. (Los ejes no significan enlaces, simplemente la geometría del poliedro.)

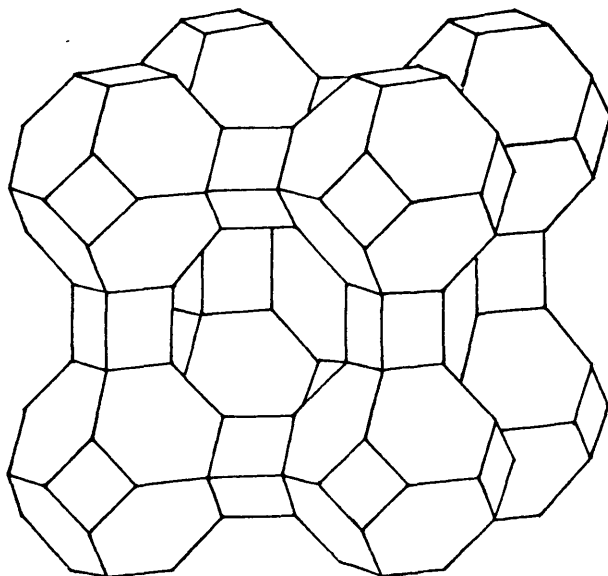


Figura 2.3

Disposición cúbica de octaedros truncados y anillos dobles que constituye la celdilla unidad de la zeolita tipo A

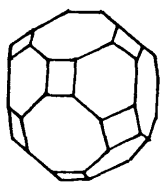


Figura 2.4

Cubo-octaedro truncado: 48 vértices, 72 ejes, 12 caras cuadradas y 6 octogonales.

unidad, ocho de ellos están situados dentro de la cavidad α , en el centro de las caras hexagonales de las sodalitas y los otros cuatro ocupan las posiciones adyacentes a las aberturas de 4,2 Å.

2.2. PROPIEDADES Y APLICACIONES INDUSTRIALES DE LAS ZEOLITAS (11, 12, 13).

Las aplicaciones industriales de las zeolitas derivan de sus propiedades físico-químicas, algunas de ellas únicas, como, por ejemplo, la uniformidad del tamaño de poros, ya mencionada al tratar su estructura, que las sitúa ventajosamente frente a otros productos de características análogas.

A continuación se describen brevemente las propiedades más interesantes y las principales aplicaciones industriales de ellas.

Adsorción

Las zeolitas recién sintetizadas retienen sobre la superficie de sus cavidades agua adsorbida. Este agua se puede eliminar con relativa facilidad mediante la acción simultánea de calor y vacío ó, en el caso de usos industriales, de un agente de arrastre inerte como el aire, nitrógeno o metano. Durante la desecación de ciertas zeolitas su estructura puede modificarse, si bien, en las que se utilizan con más frecuencia, la deshidratación no produce cambios en su esqueleto constitucional manteniéndose intactas sus propiedades.

Las zeolitas deshidratadas poseen gran capacidad adsorbente, con las siguientes características peculiares frente a otros adsorbentes clásicos como el carbón o la gel de sílice:

- La adsorción se efectúa preferentemente por atracción electrostática entre los cationes de la zeolita y la parte negativa de moléculas polares o de dipolos que

son capaces de inducir en moléculas polarizables como, por ejemplo, compuestos insaturados. De este modo, la adsorción selectiva se ejerce según el tamaño molecular (14) y la polaridad de las moléculas (15, 16) y no de acuerdo con el punto de ebullición, como ocurre cuando las fuerzas atractivas son de tipo van der Waals.

- En todo caso las zeolitas presentan una adsorción preferencial de agua que se incorpora a su estructura.
- La capacidad de adsorción debe explicarse más en función del volumen de huecos, próximo al 50% para zeolitas del tipo A, que de su gran superficie interna (del orden de 600 a 900 m²/gr).
- La capacidad de adsorción es muy elevada, comparativamente con otros adsorbentes, en condiciones adversas, como son elevadas temperaturas o pequeñas concentraciones de adsorbato en contacto con la zeolita.

Entre las principales aplicaciones industriales de las zeolitas como adsorbentes mencionaremos:

- Secado de gases: hidrógeno procedente de reformado catalítico de fracciones de petróleo; hidrógeno para síntesis de amoníaco (17); olefinas (18, 19,20); acetileno; gas de hidrocrackeo; gas natural (21); G.L.P.; oxígeno; nitrógeno (22); argon; helio.
- Secado de líquidos: aceite de transformadores; disolventes (acetona, acetonitrilo, benceno, tricloroetileno, etc..) óxido de propileno; isopropanol; fenol.
- Separación de mezclas. Mediante zeolitas modificadas con calcio, tipo 5A, es posible separar parafinas lineales de otras ramificadas y cíclicas (23) para su utilización en la síntesis de detergentes biodegradables (24) ó para mejorar el índice de octano de la fracción residual (25). También pueden separarse compuestos aromáticos (26,27) o nitrógeno de oxígeno (28,29).

- Purificación de mezclas; eliminación de compuestos sulfúricos de G.L.P., aromáticos o gas natural; eliminación de CO₂ de gases olefínicos; purificación de gases de síntesis; eliminación de hidrocarburos de aire.

Intercambio iónico

La capacidad de intercambio de los iones de la red de las zeolitas, fundamentalmente cationes, por otros distintos es una propiedad conocida desde hace tiempo que ha conducido a numerosas aplicaciones no sólo dentro del campo específico del intercambio iónico sino, como se verá más adelante, para la preparación de catalizadores que contengan iones específicos.

Las zeolitas poseen capacidad y selectividad más elevada que otros intercambiadores clásicos, como las resinas sintéticas. Así las zeolitas Linde tipos A y X tienen una capacidad de 5,9 y 5,1 meq/cm³ frente a 4,8, 1,8 y 1,8 de las resinas Amberlite IRC-50 e IRC-120 y Dovex 50, respectivamente (11). Sin embargo, presentan el inconveniente de una menor resistencia frente a ácidos y bases. Recientemente, se ha propuesto la utilización de la capacidad intercambiadora de las zeolitas para eliminar elementos de elevada radioactividad como Cs, Sr, Ce ó Zr de residuos radioactivos (30) ó para preparar radioisótopos (31).

Actividad catalítica

Probablemente, la aplicación de las zeolitas más interesante y prometedora sea su actividad catalítica, descrita por vez primera en 1960 por Weisz y Frilette (32) y por Rabo y col. (33). Las zeolitas, bien sin modificar o con la incorporación de determinadas especies o metales aprovechando su capacidad de intercambio iónico catalizan numerosos tipos de reacciones. Entre ellos los más importantes son (34):

- Reacciones de craqueo. Inicialmente se utilizó zeolita XNa (32). Posteriormente se emplearon zeolitas sustituidas con cationes polivalentes o protones, mejorando sustancialmente su comportamiento, hasta el punto de que su actividad y selectividad son muy superiores a las de los catalizadores convencionales de sílice-alúmina. Estos últimos que prácticamente eran exclusivos para este tipo de reacciones en 1963, han sido sustituidos hoy en día casi por completo por zeolitas modificadas.
- Reacciones de isomerización. La isomerización de parafinas normales fue otra de las primeras reacciones a las que se aplicaron las zeolitas como catalizadores, especialmente en forma de zeolitas parcialmente sustituidas por calcio o por protones. También presentan ventajas sobre los catalizadores convencionales, esencialmente la insensibilidad frente a los compuestos de azufre (mercaptanos y tiofenos) y la ausencia de haluros metálicos (presente en aquéllos) que se arrastran fácilmente con el vapor de agua que suele acompañar al alimento. Sin embargo, su uso no se ha generalizado hasta el momento tan ampliamente como en el caso anterior.
- Reacciones de reformado. Se ha comprobado también la eficacia de las zeolitas en reacciones de reformado, así como su resistencia frente a venenos constituidos por compuestos nitrogenados (35) que suelen estar presentes en las fracciones sometidas a este proceso y que suelen interferir con los catalizadores difuncionales, o bien obligan a tratar previamente las fracciones para eliminarlos.
- Otras reacciones. Las zeolitas han mostrado su actividad catalítica prácticamente con todos los tipos de reacciones de interés, a escala de laboratorio o planta piloto. Sin embargo, en muchos casos los procesos no se han llevado a escala comercial, no por carecer de interés práctico sino más bien por tratarse de desa

rrollos muy recientes (todos ellos se han producido prácticamente en los diez últimos años).

De forma resumida se señalan a continuación reacciones catalizadas por zeolitas:

- . Alquilación de hidrocarburos aromáticos con olefinas o con haluros de alquilo (zeolitas desca-tionizadas o con cationes polivalentes (36).
- . Polimerización de olefinas (zeolitas intercambiadas con Ni, Ca, etc...) (37).
- . Hidrosulfuración.
- . Hidrogenación-Deshidrogenación (38,39).
- . Oxidación
- . Hidrataciones y deshidrataciones.

En resumen, por ahora el uso industrial de zeolitas como catalizadores se ha impuesto en craqueo e hidrocraqueo, y en menor medida pero en escala creciente en procesos de isomerización de parafinas o craqueo selectivo. Otros procesos catalizados muy activamente por zeolitas como alquilación, polimerización y reformado todavía no han sido desarrollados a escala industrial debido a su reciente descubrimiento.

2.3. SINTESIS DE ZEOLITAS

2.3.1. Consideraciones generales.

La síntesis de zeolitas se lleva a cabo en condiciones hidrotérmicas, es decir, en medio acuoso a partir de aluminosilicatos amorfos que contienen los componentes químicos necesarios.

En los primeros procesos, desarrollados hacia principios de este siglo, la síntesis se efectuaba tratando los reac

cionantes a temperaturas superiores a 200°C y a presiones elevadas.

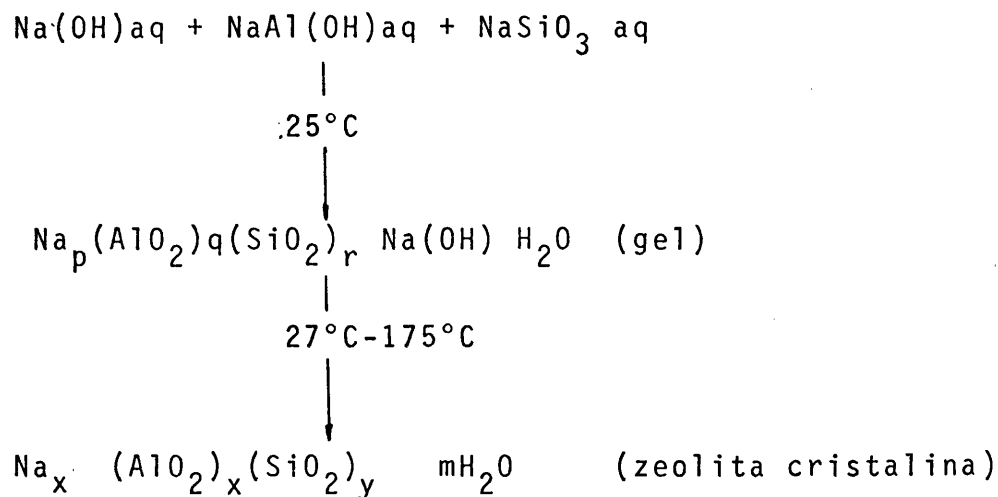
Los métodos modernos de síntesis de zeolitas se inician con un programa desarrollado a partir de 1950 por Union Carbide bajo la dirección de R.M. Milton, en el que se consiguió sintetizar zeolitas (7) a partir de materias primas muy reactivas, operando a temperaturas inferiores a las utilizadas anteriormente y a presión ambiente, habitualmente la atmosférica ó la de saturación del agua a la temperatura de operación. Este programa fué consecuencia de una serie de investigaciones sobre la existencia de zeolitas en depósitos sedimentarios que se habían mantenido a temperaturas relativamente bajas.

En general, las condiciones que deben satisfacerse para la síntesis hidrotérmica de zeolitas a baja temperatura (40) pueden resumirse en:

- i) Utilización como materiales de partida de geles recién precipitados o sólidos amorfos.
- ii) Consecución de un pH muy elevado mediante la incorporación de un hidróxido alcalino o de alguna otra base fuerte.
- iii) Alto grado de sobresaturación de los reaccionantes que conduce a la formación de un elevado número de núcleos de cristalización.

La preparación del gel o alumino-silicato hidratado inicial puede realizarse mediante diferentes procedimientos, así, puede partirse de reaccionantes en forma de disolución acuosa, dispersión coloidal o sólidos, como sucede por ejemplo con el metacaolín. Los geles obtenidos pueden presentar aspectos muy diferentes variando desde precipitados gelatinosos opacos a sólidos amorfos dispersos en disolución acuosa.

Tomando como ejemplo el sistema $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$, la formación del gel y la síntesis posterior de una zeolita corresponde a la siguiente secuencia de transformaciones (40):



La facilidad de cristalización de las zeolitas se atribuye a la alta reactividad del gel, a la concentración de hidróxido alcalino y a la gran superficie debida al pequeño tamaño de las fases sólidas involucradas. El gel probablemente se produce por copolimerización de las especies individuales aluminato y silicato, a través de un mecanismo de condensación-polimerización.

2.3.2. Síntesis de zeolitas de sodio a baja temperatura. Variables de operación.

La obtención de un tipo determinado de zeolita de sodio en el sistema $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ depende fundamentalmente de las siguientes variables:

- | | |
|---------------------------------|--|
| - Proporción de los componentes | $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ |
| o relaciones molares | $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ |
| | $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ |

- Temperatura
- Naturaleza de los reaccionantes

Aunque la formación de zeolitas es, desde un punto de vista termodinámico, un proceso de no equilibrio ya que las zeolitas obtenidas son fases metaestables que se transforman en otras fases cristalinas si se dejan en contacto con las aguas madres, se utilizan diagramas de fases similares a los de equilibrio para relacionar la composición del gel de partida con la de la fase zeolítica obtenida (40,41). Los más utilizados son los diagramas triangulares que representan secciones transversales de un tetraedro, cada una para un contenido de agua constante (40) ó bien los diagramas en coordenadas rectangulares en los que se representa la razón $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ frente a la razón $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ (42).

En la Figura 2.5 se representan tres diagramas triangulares.

En la Figura 2.6 se representan diagramas en coordenadas rectangulares.

En todos ellos se aprecia claramente el efecto de las variables citadas de las que depende la obtención de un determinado tipo de zeolita.

Los reaccionantes base para la formación de geles que conducen a las zeolitas de sodio pueden resumirse en la Tabla 2.1.

En el sistema $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ se han sintetizado como fases puras seis zeolitas sintéticas: A, P, R, S, X e Y. (42).

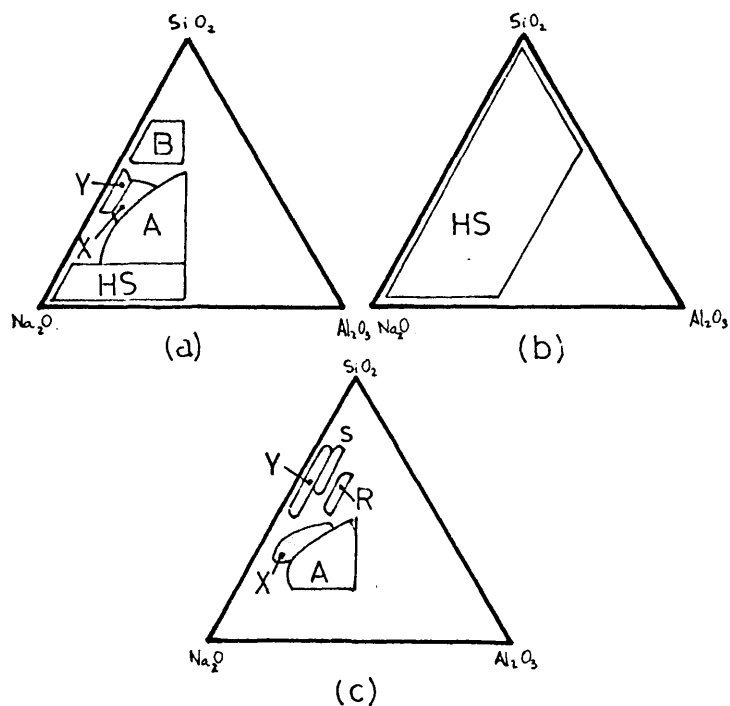


Figura 2.5

Diagramas triangulares

Proyección del sistema $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
 Composición en % molar. Las áreas identificadas por letras se refieren a la composición que conduce a la zeolita señalada.

- a) T^a : 100°C ; contenido en H_2O : 90%-98%;
silicato sódico fuente de SiO_2
- b) T^a : 100°C ; contenido en H_2O : 60%-85%;
silicato sódico fuente de SiO_2
- c) T^a : 100°C ; contenido en H_2O : 90%-98%;
sílice coloidal fuente de SiO_2

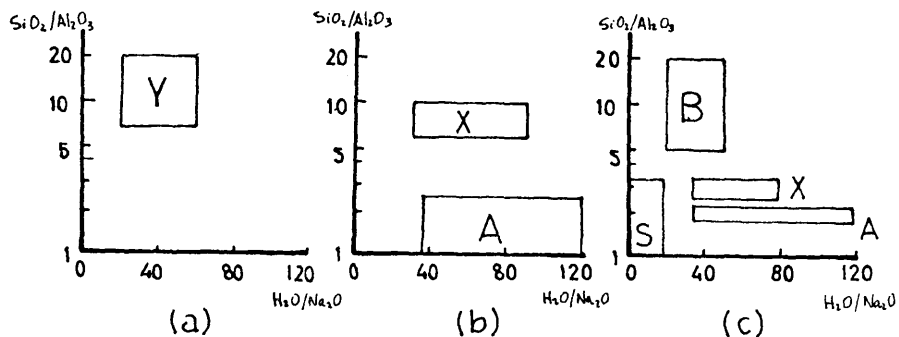


Figura 2.6

Diagramas en coordenadas rectangulares
 Sistema $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Las áreas
 identificadas por letras se refieren a la
 composición que conduce a la zeolita seña
 lada.

- a) T^a : 25°C ; Sílice coloidal fuente de SiO_2 ; $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 0,61-0,80$.
- b) T^a : 25°C ; Silicato sódico fuente de SiO_2 ; $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 0,6-1,6$.
- c) T^a : 120°C ; Silicato sódico fuente de SiO_2 ; $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 0,6-1,3$ para P, 1,2-1,5 para x, 1-2 para A.

TABLA 2.1

Reaccionantes empleados en la obtención de zeolitas de sodio

Reaccionante fuente de Na_2O	Hidróxido sódico
Reaccionante fuente de Al_2O_3	Aluminato sódico (NaAlO_2) Alumina trihidrato ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)
Reaccionante fuente de SiO_2	Sílice coloidal Acido silícico Silicato sódico

La zeolita A (23) se ha sintetizado a temperaturas entre 25°C y 150°C . Si después de su cristalización, la zeolita A, permanece en contacto con las aguas madres se convierte en zeolita P cuando la concentración es aproximadamente 1 N. Con un mayor exceso de $\text{Na}(\text{OH})$ se convierte en hidroxisodalita.

2.3.3. Procesos industriales de síntesis (41)

Los procesos de fabricación de tamices moleculares pueden clasificarse en tres grupos:

- 1.- Preparación de zeolitas como polvo cristalino de alta pureza o aglomerados en "pastillas" a partir de geles alumino-silícicos muy reactivos: *Procesos hidrogélicos.*
- 2.- Conversión de minerales arcillosos, caolín en particular, en zeolitas, ya sea en forma de polvo o aglomeradas en pastillas: *Procesos de conversión de arcillas.*

3.- Otros procesos basados en el uso de otros materiales naturales.

Estos tres tipos de procesos aparecen resumidos en la Tabla 2.2 con los reaccionantes utilizados y las características de los productos obtenidos.

TABLA 2.2.

Procesos de preparación de zeolitas-tamices moleculares

Proceso	Reaccionantes	Productos
Hidrogélico	óxidos reactivos silicatos solubles aluminatos solubles	polvo de alta pureza geles preformados gel matriz de zeolitas
Conversión de arcillas	caolín natural metacaolín caolín calcinado silicatos solubles hidróxidos alcalinos cloruro sódico	polvo de alta y baja pureza aglomerados de alta pureza aglomerados diluidos con arcillas
Otros procesos	SiO ₂ natural arcillas tratadas con ácido minerales amorfos vidrios volcánicos hidróxidos alcalinos Al ₂ O ₃ .3 H ₂ O	polvo de alta y baja pureza zeolitas en soportes cerámicos aglomerados

A continuación se resumen las características más significativas de cada uno de ellos:

i) Procesos hidrogélicos.

Fueron los primeros que se emplearon para la preparación de zeolitas en gran escala, basados en los resultados de las síntesis de laboratorio empleando hidrogeles amorfos (Apartado 2.2.1). Los materiales típicos de partida incluyen silicato sódico en solución acuosa, solución de aluminato e hidróxido sódico. En la Tabla 2.3 dichos procesos aparecen clasificados en tres categorías.

TABLA 2.3

Procesos hidrogélicos

Proceso	Reaccionantes	Producto
Geles homogéneos	silicato sódico aluminato sódico hidróxidos alcalinos $Al_2O_3 \cdot 3 H_2O$	tipo A (polvo) tipo X (polvo) tipo Y (polvo)
Geles heterogéneos	$Al_2O_3 \cdot H_2O$ aluminato sódico sílice gel sílice amorfa sólido silicato sódico hidróxidos alcalinos	zeolón-mordenita (polvo) tipo X (polvo) tipo Y (polvo)
Geles prefabricados	aluminato sódico sílice amorfa silicato sódico	tipo A esferas tipo Y esferas tipo Y en gel matriz

ii) Procesos de conversión de arcillas

El material de partida más utilizado en este tipo de procesos es el caolín deshidroxilado. La deshidroxilación de caolín se realiza por calcinación. En general se emplean dos tipos de caolín calcinado: caolín calcinado a 550°C (metacaolín) y caolín calcinado a 925°C.

Los procesos de fabricación de zeolitas a partir de caolín se encuentran resumidos en la Tabla 2.4.

TABLA 2.4

Procesos de conversión de arcillas

Procesos	Reaccionantes	Productos
Polvo alta pureza	hidróxidos alcalinos metacaolín silicato sódico allophane	tipo A tipo X tipo Y
Cristalización "in situ" para aglomerados de alta pureza	metacaolín hidróxidos alcalinos silicato sódico tierras diatomeas	tipo A tipo X tipo Y zeolon- mordenita
Conversión "in situ" para aglomerados diluidos con arcillas	caústicos metacaolín caolín calcinado silicato sódico caolín natural	tipo X tipo Y

iii) Otros procesos

Otros procesos de fabricación de zeolitas aparecen resumidos en la Tabla 2.5 En general se basan en la utilización de reaccionantes heterogéneos procedentes de fuentes naturales de sílice y alúmina. En algunos casos se emplea un aluminosilicato mineral, principal constituyente de los suelos de origen volcánico denominado Allophane.

TABLA 2.5

Otros procesos

Procesos	Reaccionantes	Productos
Geles heterogéneos	diatomeas calcinadas aluminato sódico	tipo Y (polvo)
Conversión de caolín Geles heterogéneos sembrados	metacaolín e hidro gel	tipo Y (polvo)
Geles heterogéneos	metacaolín hidróxidos alcalinos	tipo Y (polvo)
Geles heterogéneos mezclados	sílices naturales vidrios volcánicos diatomeas	Zeolón- mordenita
Geles heterogéneos mezclados con arcillas naturales	$Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ Sílice amorfa hidróxidos alcalinos caolín	tipo y aglomerado con diluyente amorfo
Hidrogel impregnado en poros de materia les cerámicos	Silicato sódico Aluminato sódico Hidróxidos alcalinos $\alpha-Al_2O_3 \cdot 3H_2O$	zeolita sobre so porte cerámico tipo A tipo x

2.4. OBJETO Y ALCANCE DE LA PRESENTE INVESTIGACION

Dada la importancia de las zeolitas sintéticas, puesta de manifiesto en las líneas precedentes y teniendo en cuenta que todavía no se fabrican en nuestro país, se consideró de interés iniciar una investigación sobre su síntesis.

Del elevado número de zeolitas existentes, las de mayor número de aplicaciones industriales son las sintéticas tipo A, X, Y junto con la mordenita. Comienzan a ser conocidas y aplicadas otras zeolitas como las tipos L que es posible alcanzar en el futuro importación similar a las citadas.

En vista de ello se consideró conveniente comenzar por el estudio de la primera, ya que evidentemente era una de las de mayor interés práctico en la actualidad.

La investigación se orientó a los siguientes aspectos:

Obtención de zeolita A de sodio: elección de reactivos procedimiento operativo y fijación de variables del proceso.

Puesta a punto de un método analítico que permitiera determinar cuantitativamente y con la debida precisión la zeolita cristalina existente junto al aluminosilicato amorfo a partir del cual se genera.

Optimación de las variables controlables: intervalo de valores de las mismas que condujeran al máximo rendimiento de producto en el tiempo mínimo.

Estudio cinético del proceso y ecuación de velocidad.

El programa planteado y desarrollado fué:

- 1.- Experimentos previos, encaminados a la selección del procedimiento de síntesis y reaccionantes, determinación de las variables controlables y estudio de las propiedades del producto obtenido.
- 2.- Aplicación de la técnica de difracción de rayos x para análisis cuantitativo. Procedimiento a emplear y precisión del método.
- 3.- Estudio de optimación mediante la utilización del método "Box Wilson" para optimar las variables controlables que se consideran más significativas:
 - Temperatura
 - Concentración de Na(OH) de la disolución inicial.
 - Grado de agitación
- 4.- Estudio cinético del proceso:
 - Influencia de la temperatura
 - Influencia de la concentración de Na(OH) de la disolución inicial

3. APARATO

Los experimentos realizados se han llevado a cabo en la instalación esquematizada en la Figura 3.1.

Esta instalación consta de cuatro partes:

- Sistema de reacción
- Sistema de calefacción
- Sistema de flujo de aire para toma de muestras
- Sistema de agitación

3.1. SISTEMA DE REACCION

Constituido por un recipiente de vidrio, cilíndrico, de dos litros de capacidad y fondo redondo, con cubierta esmerilada (Figura 3.2) de la que emergen 5 bocas de cierre esmerilado con las características y funciones siguientes:

Boca nº 1 - B 14/23, para entrada de flujo de aire destinado a impulsar la salida de producto a través del dispositivo de toma de muestras.

Boca nº 2 - B 14/23, para la colocación de termómetro de vástago largo.

Boca nº 3 - B 29/32, para toma de muestras mediante dispositivo a través del cual se impulsa la muestra mediante el aire a presión introducido a través de la boca nº 1.

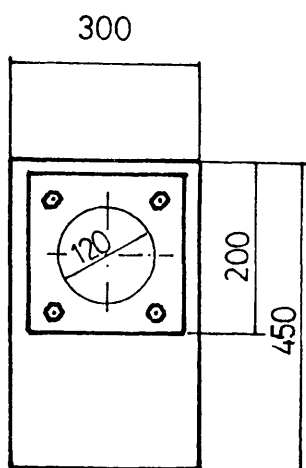
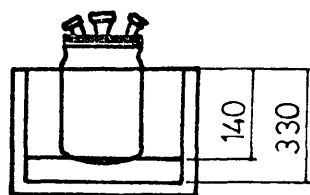
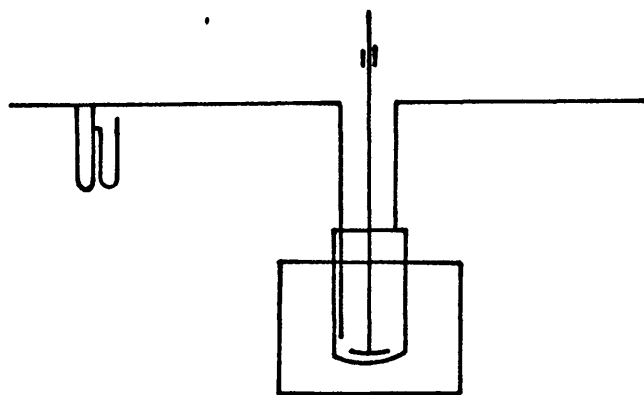


Figura 3.1

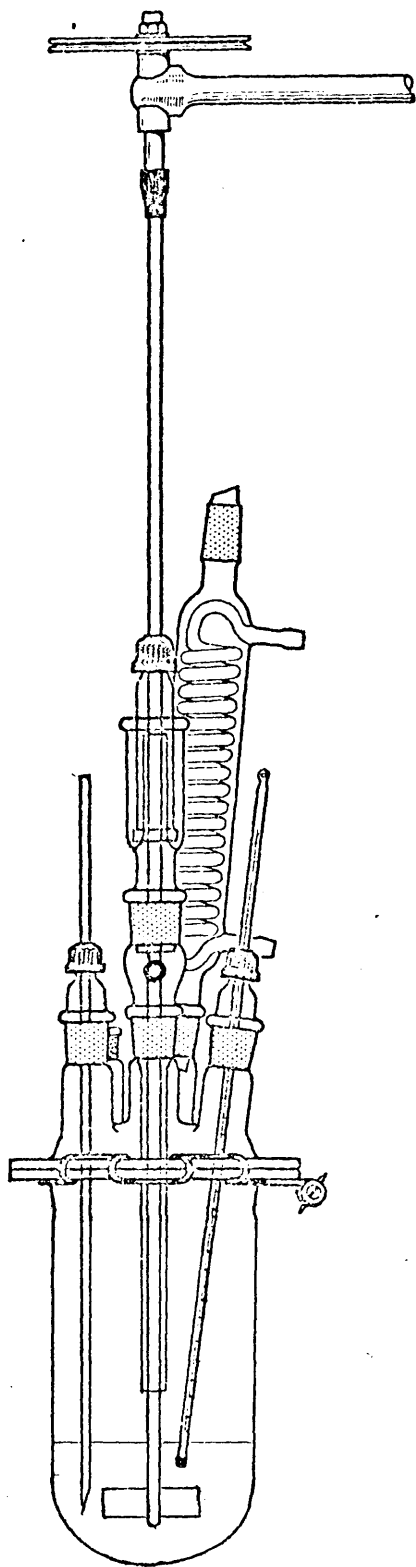


Figura 3.2

Boca nº 4 - B 29/32, para la colocación de refrigerante de reflujo.

Boca nº 5 - b 29/32, para inserción del sistema de agitación.

3.2. SISTEMA DE CALEFACCION

Consiste en un baño termostático, constituido por un recipiente paralelepédico de acero (Figura 3.3.), lleno de aceite de silicona (Rhodorsil 47/v/100) como fluido calefactor.

La temperatura se estabiliza por medio de un termostato que lleva incorporada una resistencia eléctrica para la calefacción, un termómetro de contacto y relais electrónico controlador de la temperatura, así como un agitador que produce la turbulencia necesaria para la calefacción uniforme.

3.3. SISTEMA DE FLUJO DE AIRE

Constituido por una bala de aire, provista de manoreductor que proporciona el caudal necesario para impulsar la salida de producto a través del dispositivo de toma de muestras.

3.4. SISTEMA DE AGITACION

Constituido por un motor monofásico, provisto de control mecánico para la velocidad de agitación en el rango 25-2000 rpm. Dicho motor acciona un agitador de paletas de vidrio para producir mezcla perfecta del sistema de reacción.

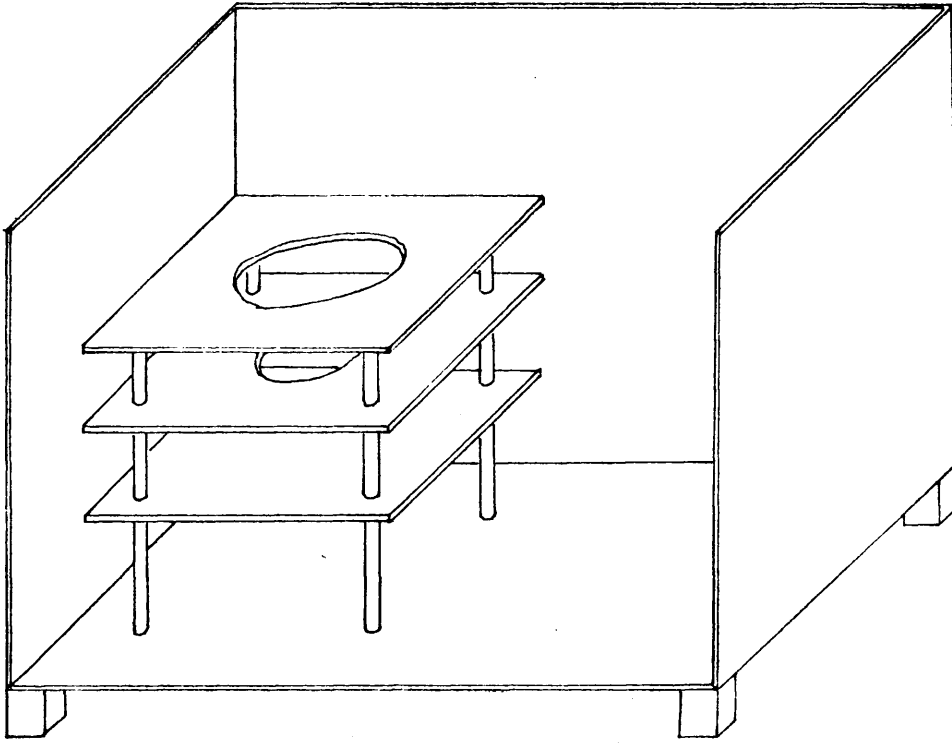


Figura 3.3

4. MATERIALES Y PROCEDIMIENTO

4.1. PRODUCTOS USADOS

Se utilizaron los siguientes productos:

- 1 Sodium Metasilicate technical ($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) BDH
- 2 Silicato sódico neutro (27% SiO_2 , 8% Na_2O) PANREAC
- 3 Sodio Aluminato (NaAlO_2) CARLO ERBA
- 4 Hidróxido sódico pro analysi MERCK

4.2. PLANTEAMIENTO DE UN EXPERIMENTO

Como se indicó en el Apartado 2.3.2 la obtención de una determinada zeolita de sodio en el sistema $\text{NaO}_2\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ depende de:

- 1 Naturaleza de los reaccionantes empleados
- 2 Proporciones de los componentes expresadas mediante las relaciones molares $\text{SiO}_2\text{: Al}_2\text{O}_3$, $\text{H}_2\text{O: Na}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{O: SiO}_2$.
- 3 Temperatura
- 4 Procedimiento de formación del gel inicial
- 5 Factores que afectan a la nucleación: grado de agitación y volumen de reacción

Una vez determinados en los experimentos previos los reaccionantes a emplear así como el procedimiento operativo de

formación del gel inicial, en los restantes experimentos se ha prefijado de antemano:

- 1 Naturaleza de los reaccionantes empleados
- 2 Procedimiento operativo
- 3 Relación molar $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$
- 4 Concentración de $\text{SiO}_3\text{Na}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
- 5 Volumen de la disolución de Na (OH)

Se han variado a lo largo de la experimentación, manteniéndose fijas en cada experimento:

- 1 Temperatura
- 2 Grado de agitación
- 3 Concentración de la disolución inicial de NaOH

La variación de la concentración de Na (OH) trae como consecuencia la variación de las relaciones molares $\text{H}_2\text{O} : \text{Na}_2\text{O}, \text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$.

4.3. DESARROLLO DE UN EXPERIMENTO

Determinado en los experimentos previos el procedimiento de constitución del gel inicial más conveniente, en los restantes experimentos se procede del siguiente modo:

Una disolución de Na (OH) previamente valorada se introduce en el reactor adicionándose el aluminato sódico hasta disolución total en continua agitación. A continuación se ajusta el regulador de temperatura en el valor previsto.

Cuando se alcanza la temperatura de reacción en el interior del reactor, se añade el silicato sódico (momento que se considera como tiempo cero o de comienzo de la reacción),

constituyéndose un gel blanco que se mantiene bajo agitación durante el transcurso de toda la reacción.

A intervalos de tiempo fijos, mediante el dispositivo de toma de muestra descrito en el Apartado 3.3, se extrae una muestra de volumen no superior a 30 ml. que se conduce directamente a una placa porosa donde se filtra vacío, separándose instantáneamente el sólido de las aguas madres. Se lava y se introduce en una estufa a 120°C para evitar la posible continuación de la reacción (el tiempo de reacción asignado a la muestra es el correspondiente a la eliminación total de las aguas madres).

Una vez secas, todas las muestras obtenidas se pulverizan y clasifican para su posterior análisis, determinándose la cantidad de zeolita presente en cada una de ellas mediante el procedimiento de análisis descrito en el Apartado 4.4.

En el Apéndice 9.4 se especifican los cálculos de un experimento completo tomado a modo de ejemplo

4.4 METODO ANALITICO

4.4.1. Fundamento.

Para la evaluación de la fracción cristalina o *grado de cristalinidad* de las muestras de zeolita A, se adaptó el método desarrollado por Hermans y Weidinger (43) para la determinación del grado de cristalinidad en la celulosa, posteriormente aplicado a la misma determinación en polímeros sintéticos, como el polietileno, propileno isotáctico, poliestireno, etc.

El método es aplicable a muestras cristalinas siempre que se puedan delimitar aceptablemente las difracciones electrónicas.

nicas producidas por las fracciones cristalina y amorfa en el intervalo angular del difractograma en el que se presenta el halo amorfo principal. En tales condiciones, al ser las intensidades difractadas por un conjunto de átomos, para cualquier ángulo de incidencia de haz de rayos X, independiente de su estado de orden o desorden, puede estimarse la fracción cristalina a partir de la relación entre la intensidad difractada por la misma y la suma de las intensidades difractadas por las fracciones cristalina y amorfa.

Los citados autores proponen un método simplificado, en el que, despreciando ciertos factores de difracción, como los de polarización, difracción incoherente, difusión térmica, de fluorescencia, etc, suponen existe una proporcionalidad directa entre las fracciones cristalina, x_c , y amorfa, x_a y sus respectivas intensidades de difracción I_c e I_a :

$$x_c = p I_c \quad [1]$$

$$1 - x_c = x_a = q I_a \quad [2]$$

expresiones en las que p y q representan las constantes de proporcionalidad desconocidas.

Si se representan las intensidades de difracción que corresponderían a muestras totalmente cristalina y totalmente amorfa por I_{100c} e I_{100a} respectivamente, se comprende que teniendo en cuenta la proporcionalidad indicada por las expresiones [1] y [2] podrá escribirse para cualquier muestra:

$$x_c = \frac{I_c}{I_{100c}} \quad [3]$$

$$1 - x_c = x_a = \frac{I_a}{I_{100a}} \quad [4]$$

o lo que es lo mismo, comparando las relaciones [1] y [3] por un lado y [2] y [4] por otro:

$$p = \frac{1}{I_{100c}} \quad [5]$$

$$q = \frac{1}{I_{100a}} \quad [6]$$

De las ecuaciones [3] y [4] se deduce:

$$I_c = - \frac{I_{100c}}{I_{100a}} I_a + I_{100c} \quad [7]$$

relación lineal entre las intensidades I_c e I_a que se denomina *recta de regresión*, cuya ordenada en el origen es el valor de la intensidad I_{100c} , es decir, la inversa de la constante p , ecuación [5], y de cuyo valor y el de la pendiente negativa I_{100c}/I_{100a} , se deduce el valor de la intensidad I_{100a} , o sea, la inversa de la constante q , ecuación [6].

De las ecuaciones [1] y [2] se deducen, asimismo, las expresiones de las dos fracciones x_c y x_a :

$$x_c = \frac{1}{1 + \frac{qI_a}{pI_c}} \quad [8]$$

$$x_a = \frac{\frac{qI_a}{pI_c}}{1 + \frac{qI_a}{pI_c}} \quad [9]$$

4.4.2. Método.

El método simplificado de las autores indicados comprende los siguientes pasos:

1º Determinación del intervalo angular del difractograma correspondiente al halo amorfo principal.

En el difractograma correspondiente a una muestra amorfa ó con reducido grado de cristalinidad se determina visualmente el intervalo angular en que se manifiesta la difracción del del haz de rayos X producido por la fracción amorfa.

2º Trazado de la línea base.

La recta horizontal o de reducida pendiente tangente a los dos extremos del halo amorfo elimina la región del difractograma que no corresponde a la difracción de la sustancia analizada, y si a otras causas como la difracción incoherente, fluorescencia debida a la absorción energética, etc...

3º Trazado de la línea de delimitación entre las difracciones producidas por las fracciones amorfa y cristalina.

En el difractograma correspondiente a una muestra de grado de cristalinidad intermedio se traza la curva tangente a la base de los picos del difractograma que resulte coherente con la curva representativa del halo amorfo, es decir, con análogos valores angulares para sus extremos y valores máximos.

4º Selección de la medida proporcional a la difracción producida por la fracción cristalina, I_c .

El área integrada de todos los picos que aparecen en el difractograma constituye la medida de la difracción debida a la fracción cristalina, proporcional a la misma. No obstante,

como medida proporcional a la difracción debida a la fracción cristalina, puede tomarse el área integrada de un sólo pico, siempre que se haya comprobado previamente que:

- a) El área integrada de cada pico constituye una fracción constante del área integrada de todos los picos.
- b) No existe orientación preferente en las muestras.

Satifechas las anteriores premisas se procede a la elección del pico más conveniente según el criterio que se expone a continuación:

En el difractograma correspondiente a una muestra de elevado grado de cristalinidad se seleccionan los picos de mayor intensidad, eligiéndose entre todos ellos aquél o aquéllos que se encuentren más separados de los adyacentes, de modo que en los extremos del pico o picos elegidos la intensidad cristalina decrezca a cero. De esta forma es posible la medida de su área a partir de los impulsos leídos en el contador del difractómetro, como más adelante se explicará.

5º Selección de la medida proporcional a la difracción producida por la fracción amorfa. Ia.

El área comprendida entre la línea de separación de las intensidades cristalina y amorfa y la línea base, denominada área del halo amorfo, constituye la difracción debida a la fracción amorfa, proporcional a la misma. No obstante, como medida proporcional a la difracción debida a la fracción amorfa puede tomarse la altura máxima del área indicada, que es factible medir, según demuestran experimentalmente Hermans y Weidinger (43). Para la elección de dicha magnitud se procede según se indica a continuación.

En el difractograma correspondiente a una muestra de reducido grado de cristalinidad se determina el valor angular para el cual la intensidad debida a la fracción amorfa es máxima y la intensidad debida a la fracción cristalina decrece a cero simultáneamente. La altura del halo amorfo, correspondiente al valor angular así prefijado, constituye una medida del difractograma proporcional a la fracción amorfa, medida que se puede determinar a partir de los impulsos/seg del contador del difractómetro, como más adelante se explicará.

6° Trazado de la recta de regresión.

A partir de los valores de las intensidades I_c e I_a que resulten de los difractogramas correspondientes a muestras con grado de cristalinidad variado, se traza la recta representada por la ecuación [7]

4.4.3. Procedimiento.

Obtenidos los difractogramas de tres muestras de grado de cristalinidad nulo, intermedio y elevado, Figuras 1, 2 y 3 respectivamente, se procedió consecuentemente con los pasos indicados en el Apartado 2. De esta forma se determinaron:

1° Intervalo angular correspondiente al halo amorfo principal: Intervalo comprendido entre 18° y 35° (Figura 4.1)

2° Línea base: recta AB de las Figuras 1, 2 y 3.

3° Línea de delimitación entre las difracciones debidas a las fracciones cristalina y amorfa: línea ACB de las Figuras 1 y 2

4° Medida de la intensidad de difracción proporcional a la fracción cristalina de las muestras: área integrada del pico (311) que aparece a $23,5^\circ$ (Figuras 4.2 y 4.3). El pico más intenso situado a $29,3^\circ$ no se consideró apto por aparecer muy

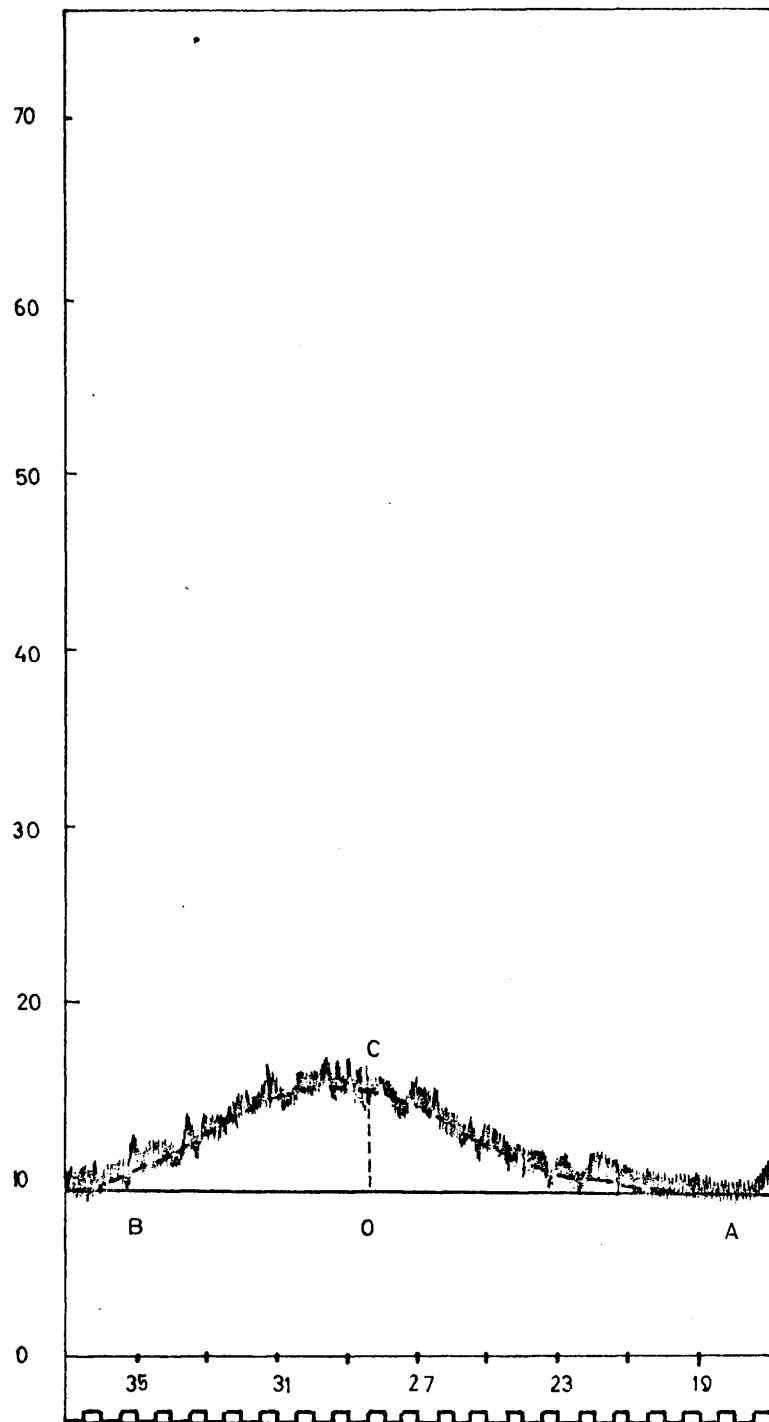


Figura 4.1

Difractograma de una muestra totalmente amorfa

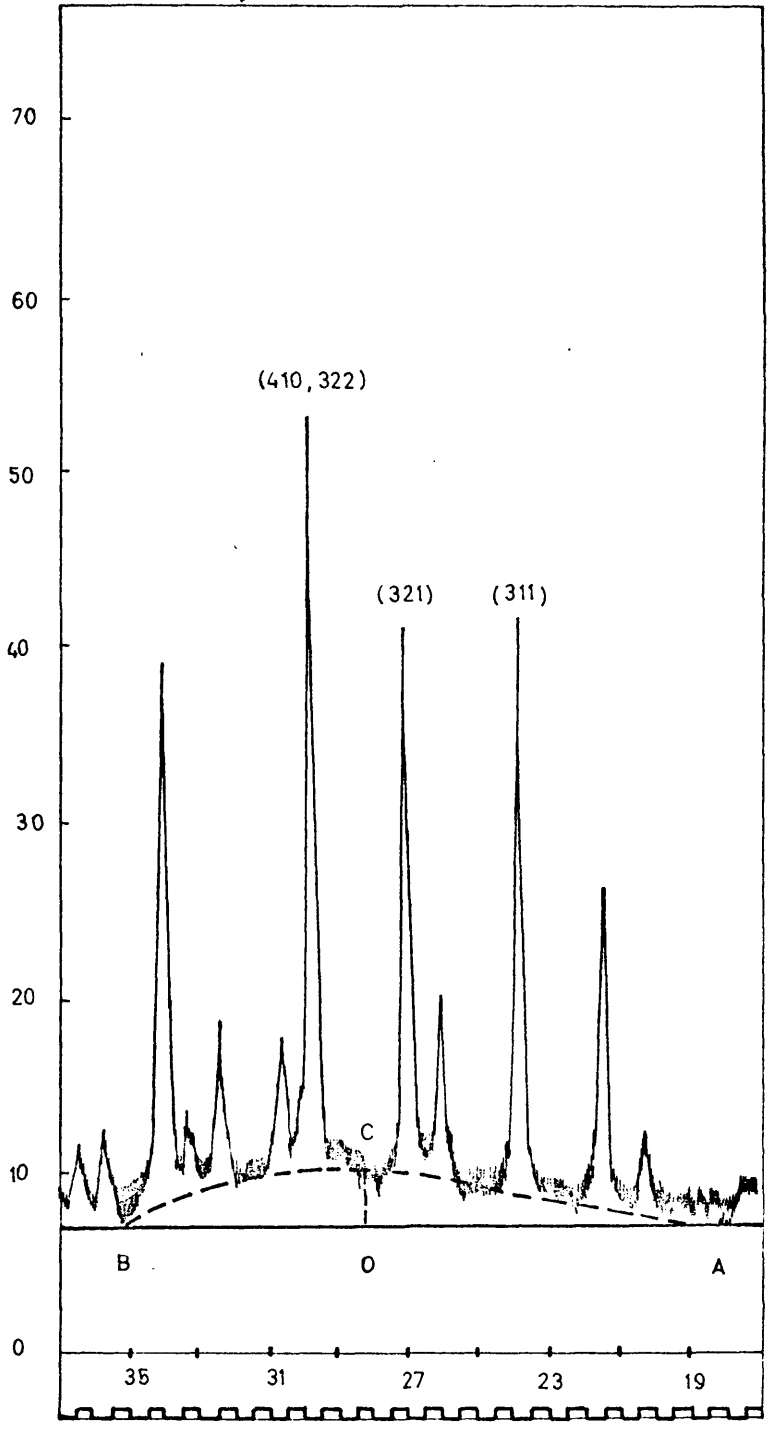


Figura 4.2

Difractograma de una muestra de grado de cristalinidad intermedio

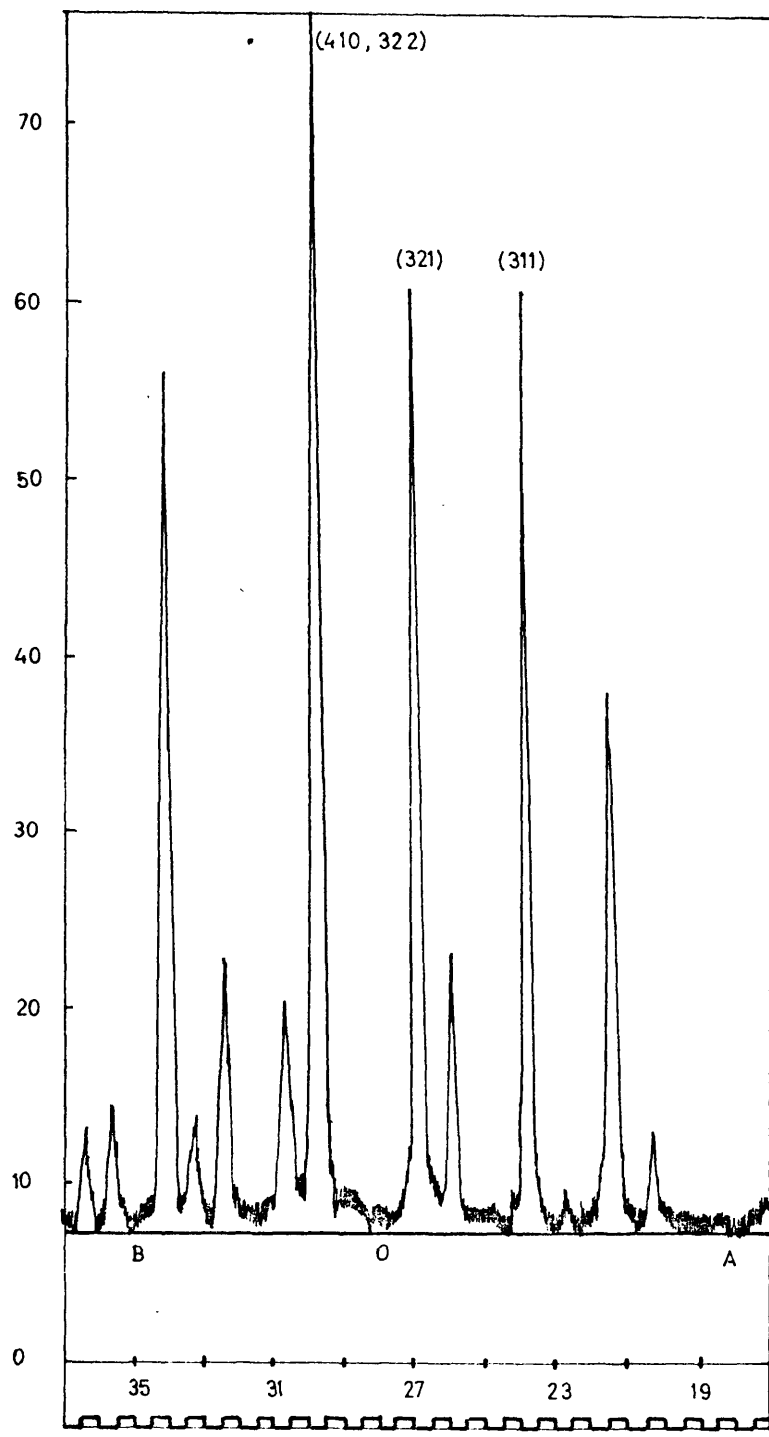


Figura 4.3

Difractograma de una muestra totalmente cristalina

próximo al adyacente.

La intensidad integrada del pico de difracción (311) elegido como proporcional a la fracción cristalina, se realiza en términos de impulsos medidos en el contador proporcional del difractómetro empleado.

Se determinarán, por tanto, los impulsos correspondientes al intervalo angular 23° a $24,66^\circ$ (impulsos/segundo en 400 segundos, cuando el goniómetro gira a una velocidad de $\frac{1}{4}^\circ$ /minuto). Dichos impulsos son proporcionales al área D de la Figura 4.4, en la cual se representa un esquema del diagrama de difracción correspondiente al intervalo angular 23° a $24,66^\circ$. A estos impulsos hay que restar los impulsos proporcionales al área C de la Figura 4.5.

El número de impulsos proporcional al área C se determina contando: a) los impulsos/segundo correspondientes a 23° , b) los impulsos/segundo correspondientes a $24,66^\circ$, c) tomando la media aritmética entre ambos y multiplicando la misma por el intervalo de tiempo (400 segundos).

Restando, al número de impulsos proporcionales al área D, el número de impulsos proporcionales al área C, se obtendrá el número de impulsos correspondientes al área D-C (Figura 4.6), número que representa la intensidad de difracción debida a la fracción cristalina I_c y que es proporcional a dicha fracción X_c de la muestra.

5º Medida de la intensidad de difracción proporcional a la fracción amorfa de las muestras: distancia entre la línea base y el punto C, segmento OC de las Figuras 4.1 y 4.2. El punto C situado entre los picos (321) y (410,322), se encuentra localizado a 28° . La separación de los picos mencionados es de 3° , intervalo que se considera lo suficientemente amplio para suponer que la intensidad debida a la fracción cristalina decrece a cero.

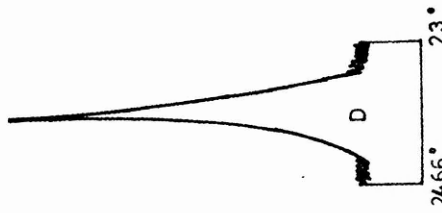


Figura 4.4



Figura 4.5

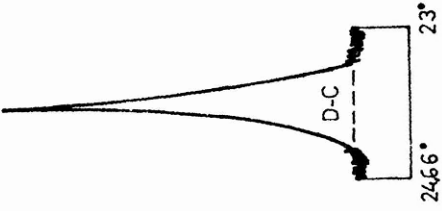


Figura 4.6

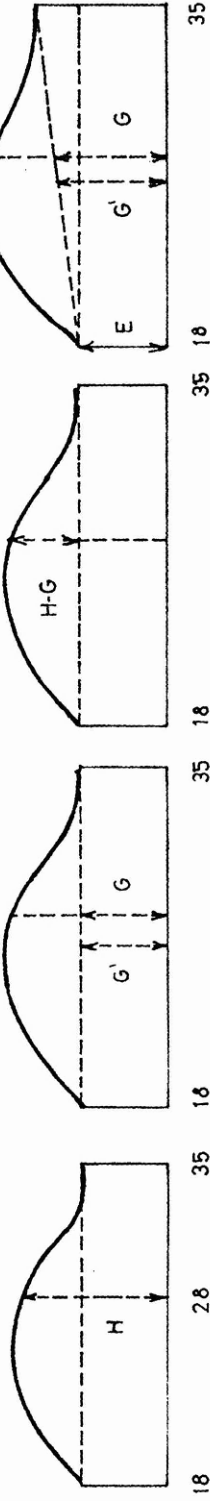


Figura 4.7

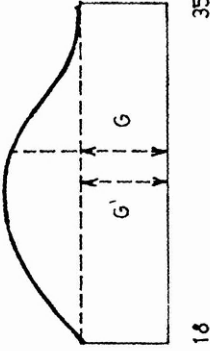


Figura 4.8

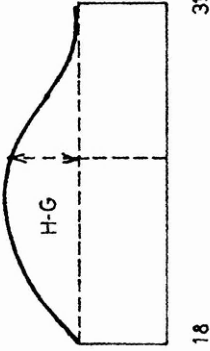


Figura 4.9

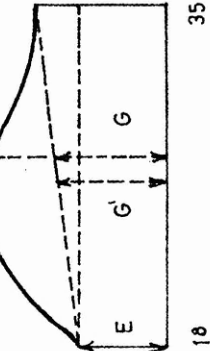


Figura 4.10

La altura máxima de fondo, medida a 28° se determina en términos de impulsos/segundo medidos a 28° , a los cuales hay que restar los impulsos/segundo correspondientes a los componentes de intensidad no proporcional.

El número de impulsos/segundo medidos a 28° es proporcional a la altura H de la Figura 4.7, en la que se representa un esquema del intervalo angular $18^\circ - 35^\circ$ del difractograma de una muestra totalmente amorfa.

A este número hay que restar, como se ha señalado, los impulsos/segundo correspondientes a los componentes de intensidad no proporcional: la media aritmética entre el número de impulsos/segundo a 18° (E) y 35° (F) es proporcional a la altura G' de la Figura 4.8 (intensidad no proporcional a $\frac{18+35}{2} = 26,5^\circ$), que coincide con la intensidad no proporcional a 28° (G), siempre que el número de impulsos a 18° y 35° sean del mismo orden. Caso de no serlo (Figura 4.10) es preciso corregir dicho valor mediante la proporción:

$$\frac{G - E}{28 - 18} = \frac{G' - E}{26,5 - 18}$$

El número de impulsos/segundo correspondientes a la intensidad no proporcional así calculado se resta del número de impulsos/segundo a 28° , obteniéndose el número de impulsos/segundos proporcional a H-G (Figura 4.9), número que representa la intensidad de difracción debida a la fracción amorfa I_a y que es proporcional a dicha fracción I_a de la muestra.

6º Trazado de la recta de regresión: con los difractogramas de una serie de muestras de grado de cristalinidad creciente, se construyen las siguientes Tablas:

N° de muestra	A imp./s. a 23°	B imp./s. a 24,66°	C impulsos $C = \frac{A+B}{2}$ 40023-24,66	D impulsos 23-24,66	I_c $I_c = D - C$
1					
2					
.					
.					
N					

N° de muestra	E imp./s. a 18°	F imp./s. a 35°	G imp./s. $G = \frac{E+F}{2}$	H imp./s. a 28°	I_a $I_a = H - G$
1					
2					
.					
.					
N					

Al representar los valores de las intensidades I_c frente a los de las intensidades I_a , se obtendrá la recta de regresión de acuerdo con la ecuación [7] y trazando sobre dicha recta una escala se obtendrá por lectura directa el grado de cristalinidad de cada muestra.

5. RESULTADOS

En la presentación de resultados se utilizan los conceptos siguientes:

- Conversión: fracción másica de zeolita cristalina en fase sólida.

- Periodo inicial: tiempo necesario para alcanzar una conversión de 0,15.

5.1. EXPERIMENTOS PREVIOS

5.1.1. Selección del procedimiento de síntesis

Se ensayaron dos procedimientos de síntesis del gel inicial, el resultado obtenido en cada caso se resume en la Tabla 5.1.

Se determinó el contenido en Si y Al por absorción atómica en las aguas madres que restaban tras separar el producto obtenido mediante el primero de los dos procedimientos de síntesis del gel inicial. Se determinaron además el peso total de sólido y la conversión finales. Los resultados se resumen en la Tabla 5.2.

5.1.2. Selección del reaccionante fuente de SiO₂.

Con objeto de determinar el reaccionante más conveniente a utilizar como fuente de SiO₂ se realizaron dos experimentos con dos reaccionantes diferentes, silicato sódico penta hidrato y silicato sódico neutro respectivamente. Los resultados obtenidos se resumen en la Tabla 5.3.

TABLA 5.1

Selección del procedimiento de síntesis

Reaccionantes	$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ --	63,70 g
	NaAlO_2 -----	24,62 g
	$\text{Na}(\text{OH})$ -----	54,20 g
	H_2O -----	500,00 g
T ^a de cristalización 50°C		
Grado de agitación 800 r.p.m.		
		Conversión
Tiempo de reacción (horas)	Procedimiento A	Procedimiento B
3	0,05	0,00
4	0,27	0,00

TABLA 5.2

Balance de materia

Reaccionantes (Idem. a Tabla 5.1)		
T ^a de cristalización 50°C		
Grado de agitación 800 r.p.m.		
Peso de sólido - 45 g		
Conversión final - 0,95		
Análisis de aguas madres	Al	Si
	0,03 at.g/l	0,09 at.g/l

TABLA 5.3

Selección de reaccionante fuente de SiO_2		
Composición de la mezcla reaccionante (base seca)	$\text{SiO}_2 = 19,03 \%$ $\text{Al}_2\text{O}_3 = 9,52 \%$ $\text{Na}_2\text{O} = 71,45 \%$	
Porcentaje de H_2O		93,43 %
T^a de cristalización	50°C	
Grado de agitación	800 r.p.m.	
Reaccionante	Periodo inicial	Tiempo para conversión total
$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ Silicato sódico neutro	2,5 h. >5 h.	5 h. Después de 24 h. de reposo

5.1.3. Identificación del producto de reacción.

El producto de reacción se identificó como zeolita A de sodio mediante:

- i) Análisis de difracción de rayos x
- ii) Análisis de infrarrojo
- iii) Identificación del producto de descomposición térmica.

i) Difracción de rayos x (método del polvo cristalino)

En la Tabla 5.4 se presentan los espaciados calculados del producto de reacción, así como los espaciados característicos de la zeolita A de sodio (fichas A.S.T.M.) con fines comparativos.

En la Figura 5.1 se representa el difractograma del producto de reacción, así como el difractograma característico de la zeolita A de sodio (49) con fines comparativos

ii) Análisis de infrarrojo.

Los resultados obtenidos del análisis de infrarrojo (técnica del Brk) se resumen en la Tabla 5.5. En la Figura 5.2 se presentan los espectros de i.r de tres muestras del producto de reacción.

iii) Estabilidad térmica y producto de descomposición.

Los resultados obtenidos del estudio de la estabilidad térmica se resumen en la Tabla 5.6. En las Figuras 5.3 y 5.4 se presentan los difractogramas de las dos muestras de dicha Tabla.

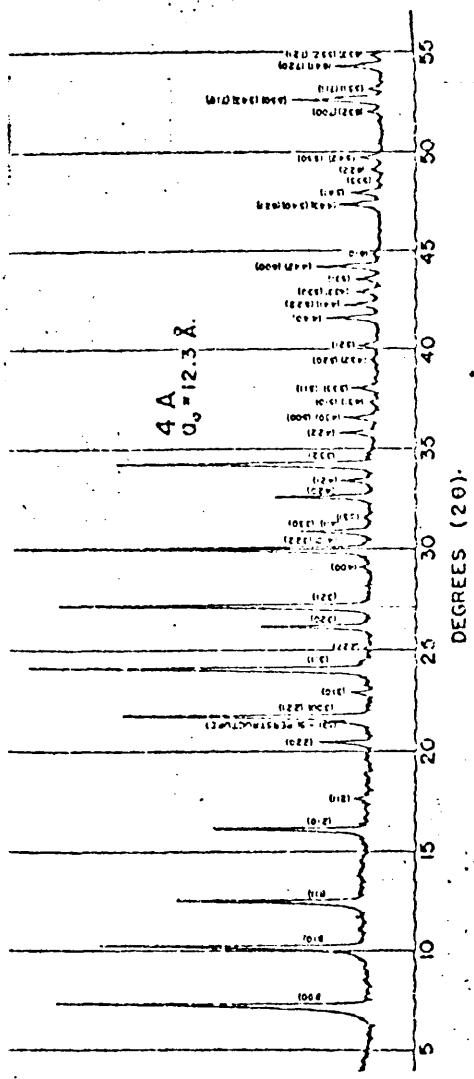
TABLA 5.4

Espaciados de la zeolita A de sodio y producto de reacción		
Zeolita A (ASTM)		Producto obtenido
índices (hkl)	espaciado d (Å)	espaciado d (Å)
(100)	12,29	12,25
(110)	8,70	8,71
(111)	7,11	7,10
(200)	---	---
(210)	5,51	5,58
(211)	5,03	5,10
(220)	4,36	4,40
(221)(300)	4,11	4,16
(310)	---	---
(311)	3,71	3,76
(222)	---	---
(320)	3,42	3,45
(321)	3,29	3,31
(400)	---	---
(410)(322)	2,99	3,00
(411)(330)	2,90	2,92
(311)	---	---
(420)	2,75	2,77
(421)	2,79	---
(332)	2,63	2,64
(422)	2,51	2,52
(430)(500)	2,46	2,47
(431)(510)	---	---
(511)(330)	2,37	2,36
(520)(432)	2,29	2,30

TABLA 5.4 (cont.)

(521)	2,25	2,26
(440)	2,18	2,18
(441)(522)	2,14	2,15
(530)(433)	2,11	2,12
(531)	2,08	2,09
(600)(442)	2,05	2,04
(610)	---	---
(611)(532)	---	---
(620)	---	---
(621)(540)(443)	1,92	1,93
(541)	1,91	1,91
(533)	---	---
(622)	1,86	1,87
(630)(542)	1,84	1,84
(631)	---	---
(444)	---	---
(700)(632)	1,76	1,76
(710)(550)(543)	1,74	1,75
(711)(551)	---	---
(640)	---	---
(720)(641)	1,69	1,70
(721)(633)(552)	1,68	---
(642)	1,67	1,67
(722)(544)	1,63	1,64
(730)	---	---
(731)	1,60	1,61

(49) Difractograma de la zeolita A de sodio



Difractograma del producto de reacción

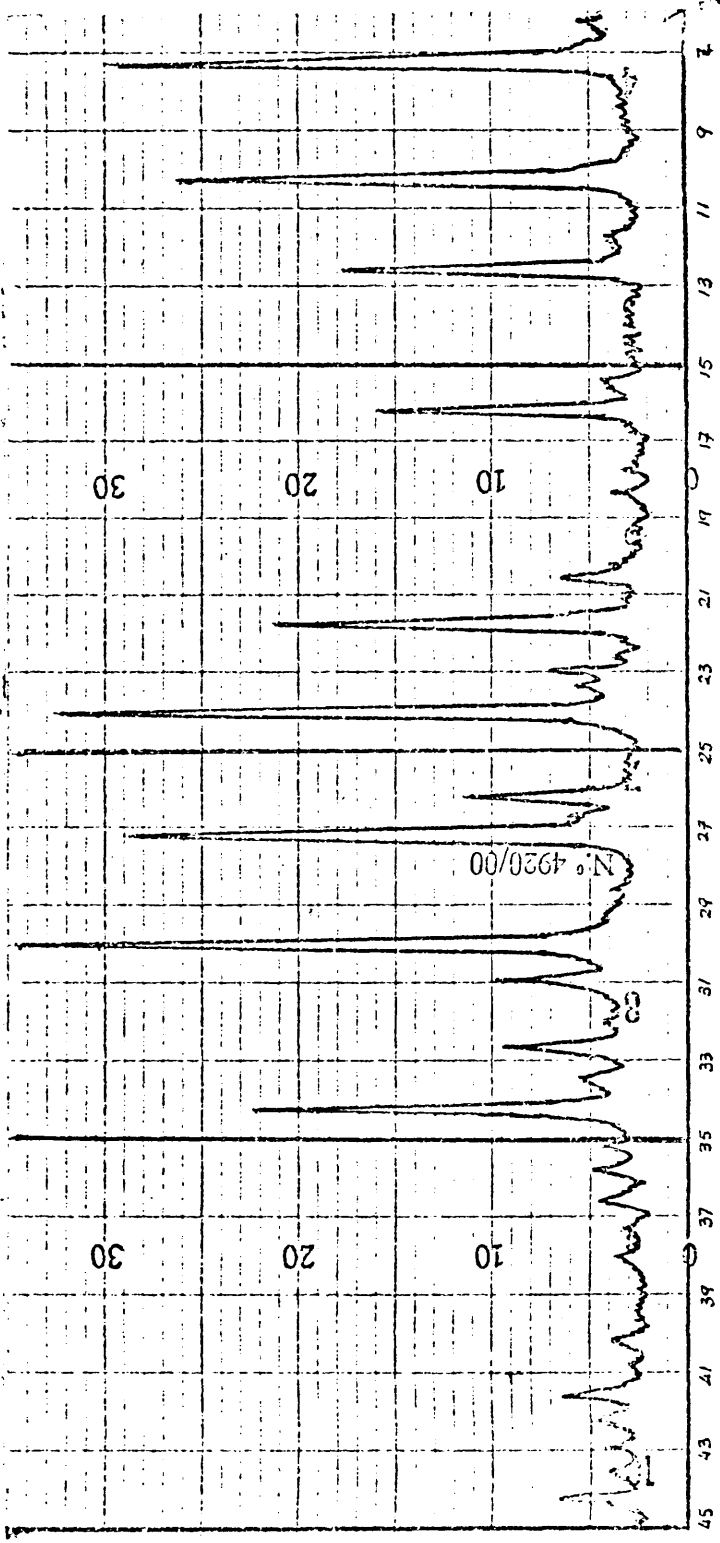


Figura 5.1

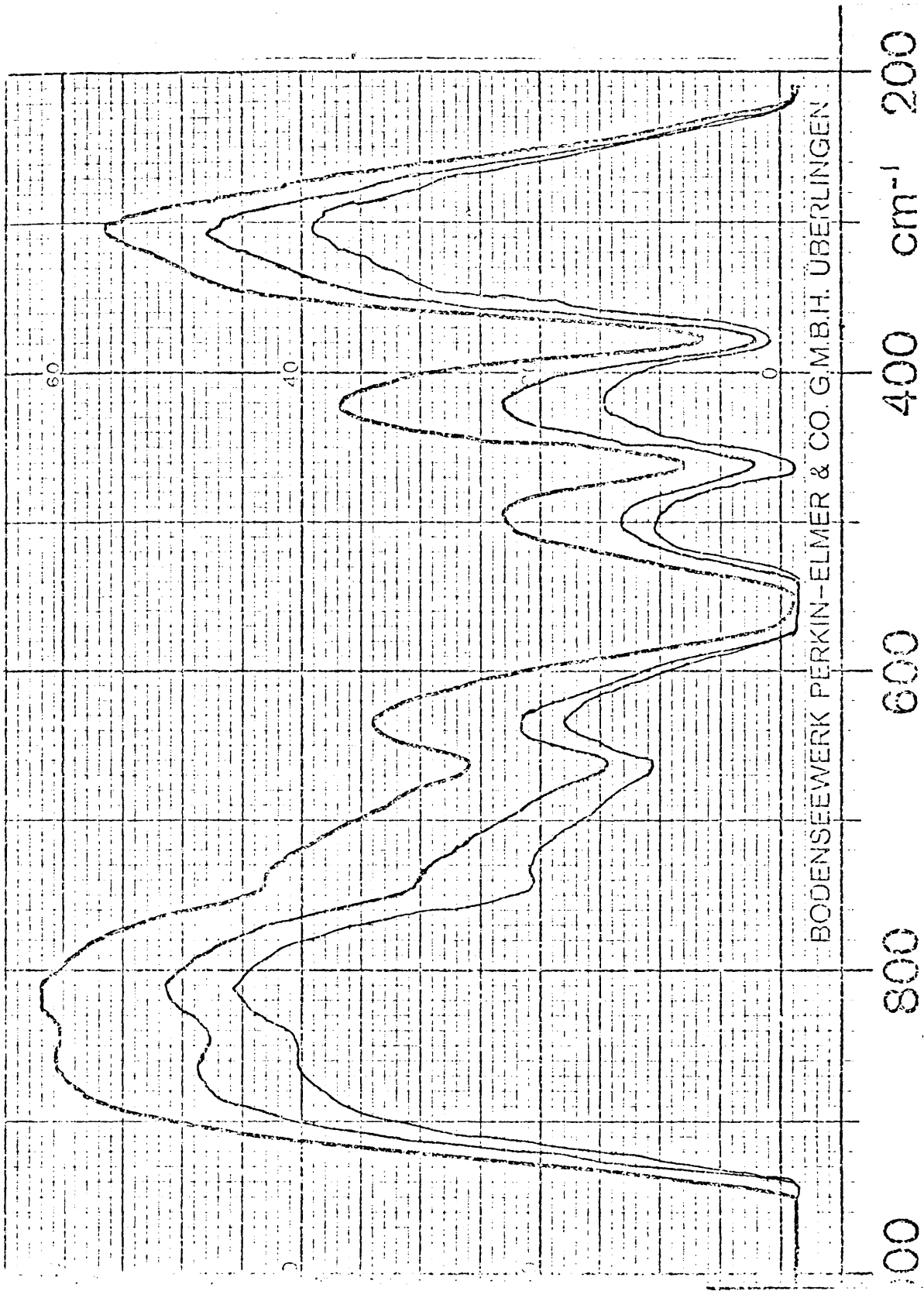


Figura 5.2
Análisis de infrarrojo

TABLA 5.5

Espectro de infrarrojo del producto de reacción				
	Tensión simétrica	Dobles anillos	Enlace T - O	Apertura de poros
Frecuencias cm^{-1}	660	550	465	378
Intensidad	vw	ms	ms	ms

TABLA 5.6

Estabilidad térmica				
Medio	Presión	T ^a calefacción	Tiempo calefacción	Fase cristalina
aire	1	700	6	zeolita A
aire	1	800	2	β cristobalita
	atm.	°C	h.	

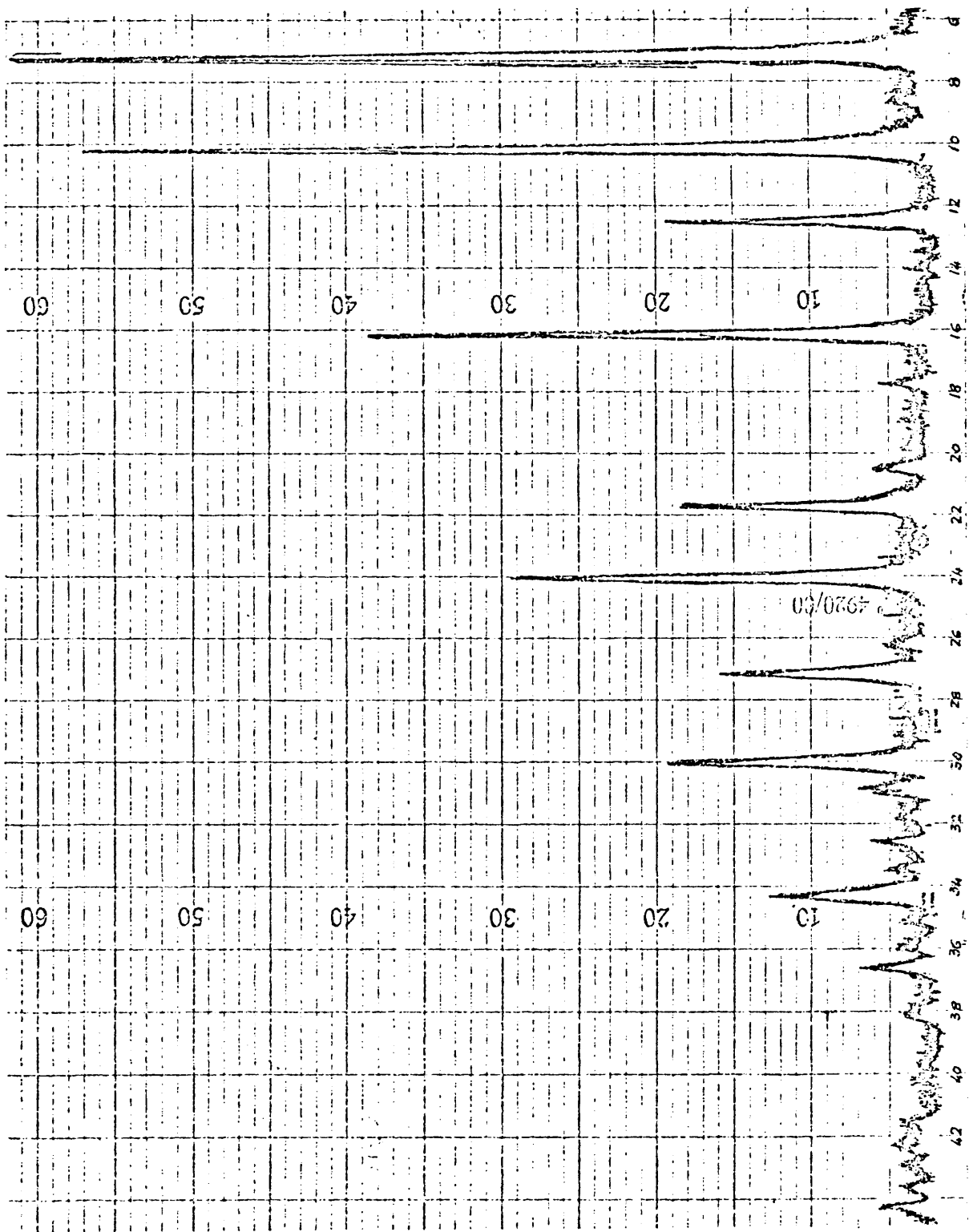


Figura 5.3

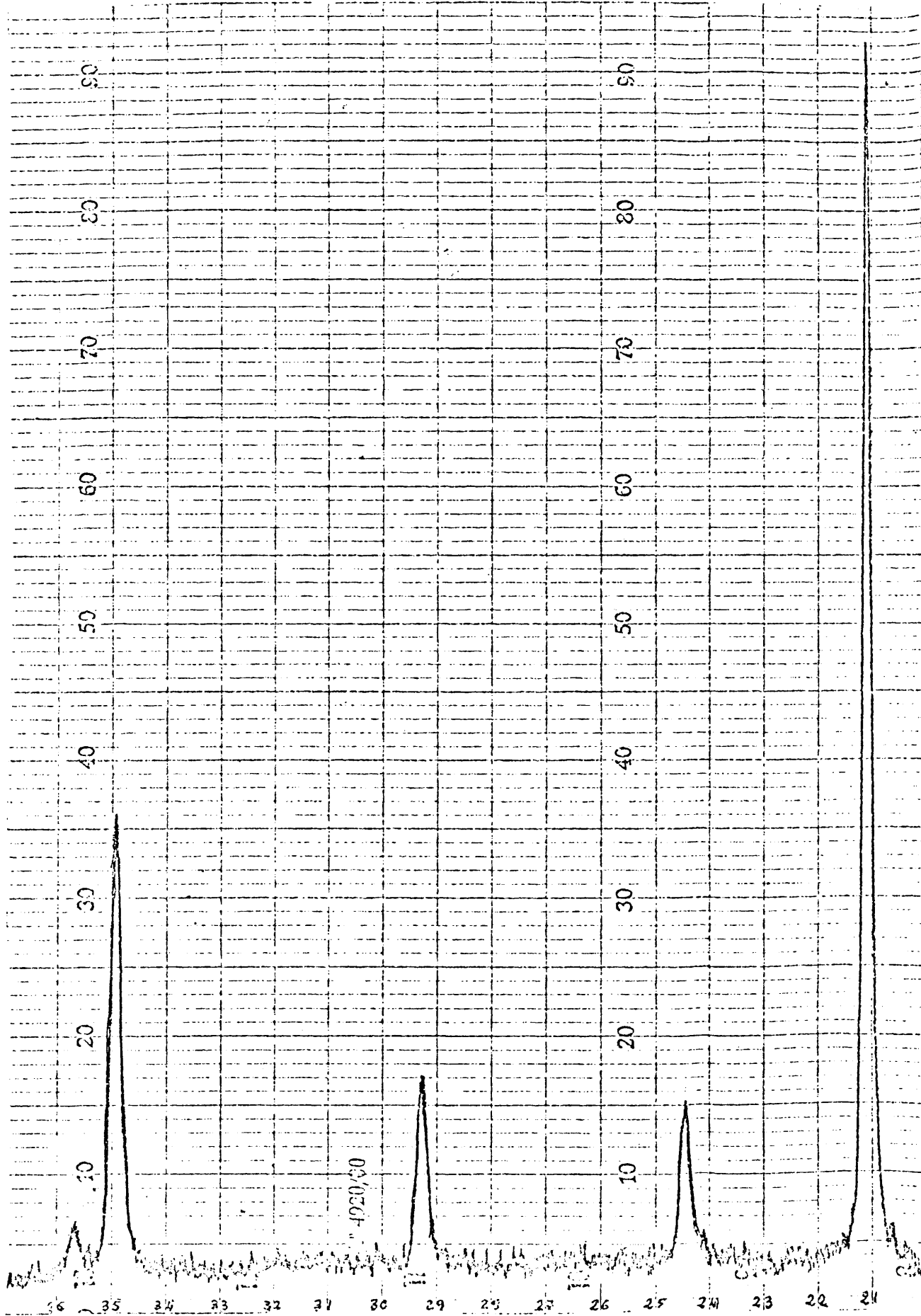


Figura 5.4

5.1.4. Influencia de las variables controlables.

Para el estudio de las variables controlables: temperatura, concentración de Na(OH) de la disolución inicial y grado de agitación se realizaron cinco experimentos. En la Tabla 5.7 se representa la planificación de los mismos.

5.1.5. Propiedades del producto de reacción.

Para el estudio comparativo de una serie de propiedades se utilizaron las muestras de la Tabla 5.13, realizándose con cada una de las muestras los ensayos que se presentan a continuación.

i) Difracción de rayos x

Se realizó un difractograma de cada una de las muestras de la Tabla 5.13. En las Figuras 5.5, 5.6, 5.7 y 5.8 se presentan los citados difractogramas.

ii) Medida del tamaño medio de cristales.

Las fotografías obtenidas por microscopía electrónica de las muestras de la Tabla 5.13 se presentan en las Figuras 5.9, 5.10, 5.11 y 5.12, respectivamente. Dichas fotografías permiten determinar los resultados que se resumen en la Tabla 5.14.

iii) Adsorción de vapor de agua y N_2 .

En las muestras de la Tabla 5.13 se determinó la capacidad de adsorción de H_2O a $25^\circ C$ y 1 atm. así como la capacidad de adsorción de N_2 a $-196^\circ C$ y $p_{N_2} = 170$ mm de Hg en muestras activadas durante tres horas a $280^\circ C$ en corriente de He. En la Tabla 5.15 se resumen los resultados obtenidos.

TABLA 5.7

Planificación de experimentos			
Experim. Tabla N ^o	Ta	G _A	Na(OH)
5-8	27	750	0,93
5-9	57	750	0,93
5-10	73	750	0,93
5-11	73	750	2,71
5-12	73	250	2,71
	°C	r.p.m.	mol/l

TABLA 5.8

Formación de zeolita A de sodio a 27°C, concentración de Na(OH) de la disolución inicial: 0,93 N, grado de agitación: 750 r.p.m.

Número de muestra	Tiempo de racción	Conversión
1	2	0
2	3	0
3	4	0
4	5	0
5	6	0
6	7	0
7	8	0
8	9	0
	h.	

TABLA 5.9

Formación de zeolita A de sodio a 57°C, concentración de Na(OH) de la disolución inicial: 0,93 N grado de agitación: 750 r.p.m.

Número de muestra	Tiempo de reacción	Conversión
1	216,00	0,181
2	230,77	0,296
3	240,33	0,368
4	250,17	0,446
5	260,17	0,566
6	270,17	0,683
7	285,08	0,827
8	315,33	0,879
9	352,33	0,880
	min.	

TABLA 5.10

Formación de zeolita A de sodio a 73°C, concentración de Na(OH) de la disolución inicial: 0,93 N , grado de agitación: 750 r.p.m.

Número de muestra	Tiempo de reacción	Conversión
1	41,00	0,042
2	53,00	0,291
3	61,00	0,696
4	69,00	0,898
5	107,00	0,980
	min.	

TABLA 5.11

Formación de zeolita A de sodio a 73°C, concentración de la disolución inicial de Na(OH): 2,71 N, grado de agitación: 750 r.p.m.

Número de muestra	Tiempo de reacción	Conversión
1	26,00	0,049
2	29,17	0,195
3	31,75	0,414
4	34,33	0,764
5	38,33	0,666
6	62,17	0,959
	min.	

TABLA 5.12

Formación de zeolita A de sodio a 73°C, concentración de la disolución inicial de Na(OH): 2,71 N , grado de agitación: 250 r.p.m.

Número de muestra	Tiempo de reacción	Conversión
1	30,00	0,072
2	33,08	0,151
3	35,17	0,243
4	37,33	0,399
5	40,33	0,604
6	43,25	0,821
7	48,25	0,918
8	81,00	0,914
	min.	

TABLA 5.13

Relación de muestras					
Muestra	Tabla	Nº de muestra	Condiciones de síntesis		
			T ^a	G _a	Na(OH)
m-1	5.12	8	73	250	2,71
m-2	5.11	5	73	750	2,71
m-3	5.10	5	73	750	0,93
m-4	5.9	9	57	750	0,93
			°C	r.p.m.	mol/l.

TABLA 5.14

Tamaño de cristales		
Muestra	Tamaño medio	Tamaño máximo
m-1	0,38	0,40
m-2	0,25	0,34
m-3	0,30	0,45
m-4	0,32	0,38
	μ	μ

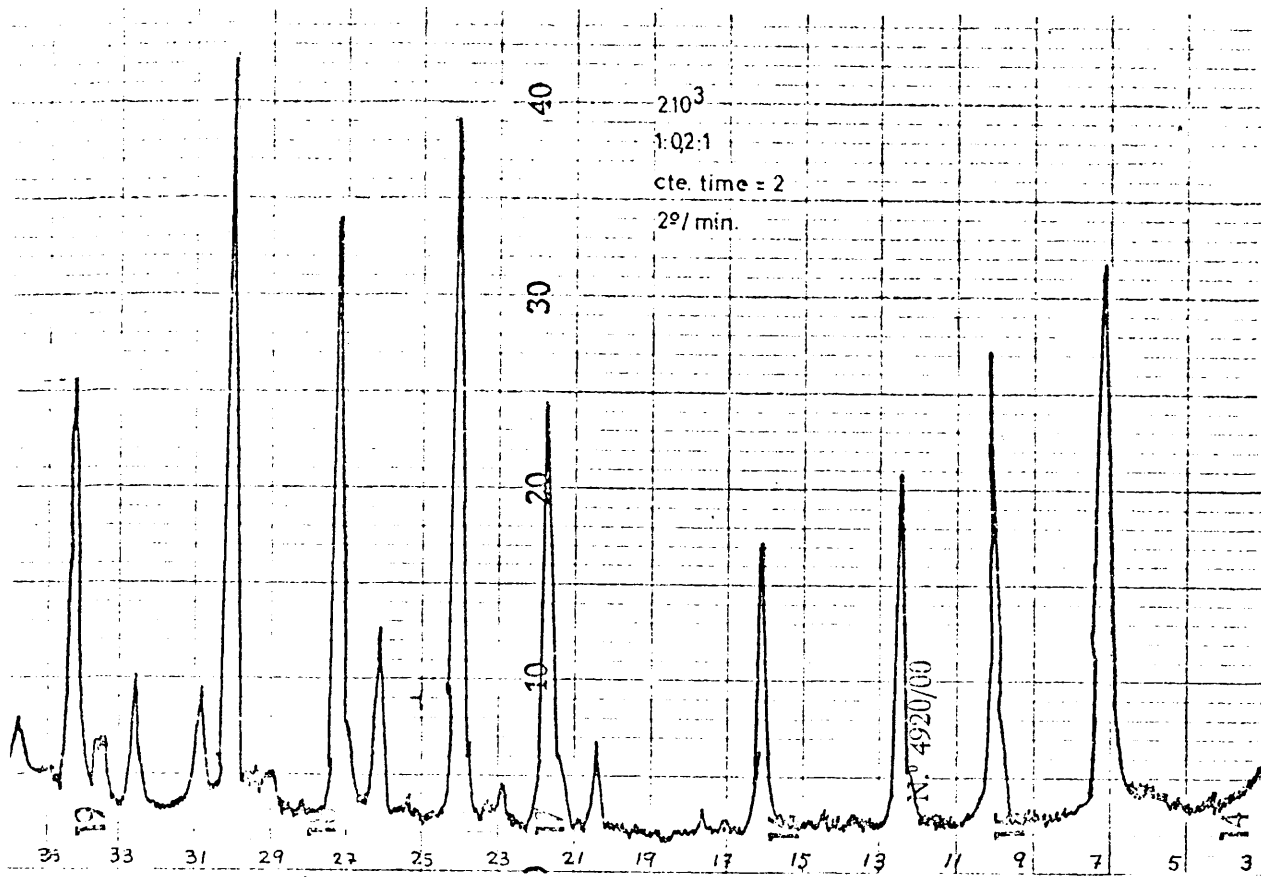


Figura 5.5

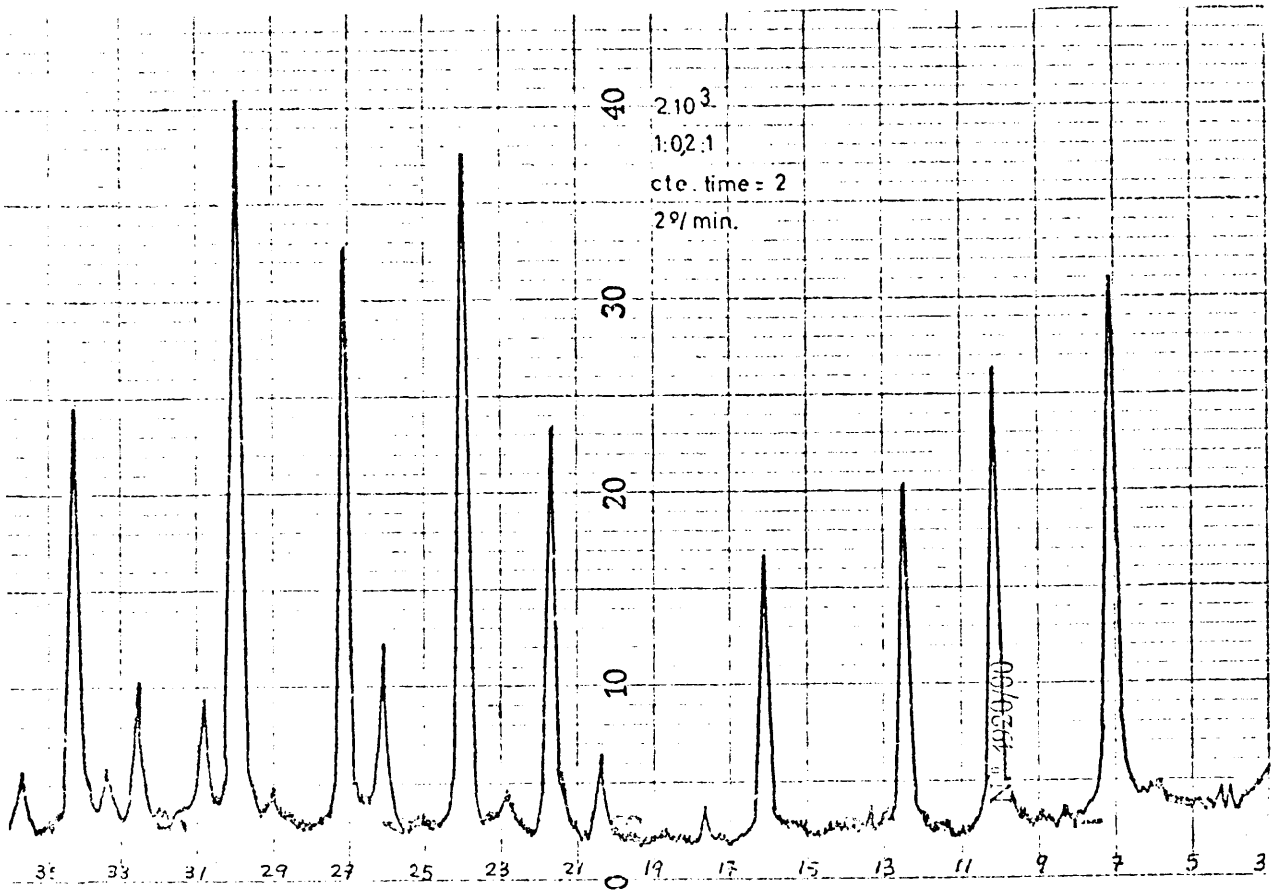


Figura 5.6

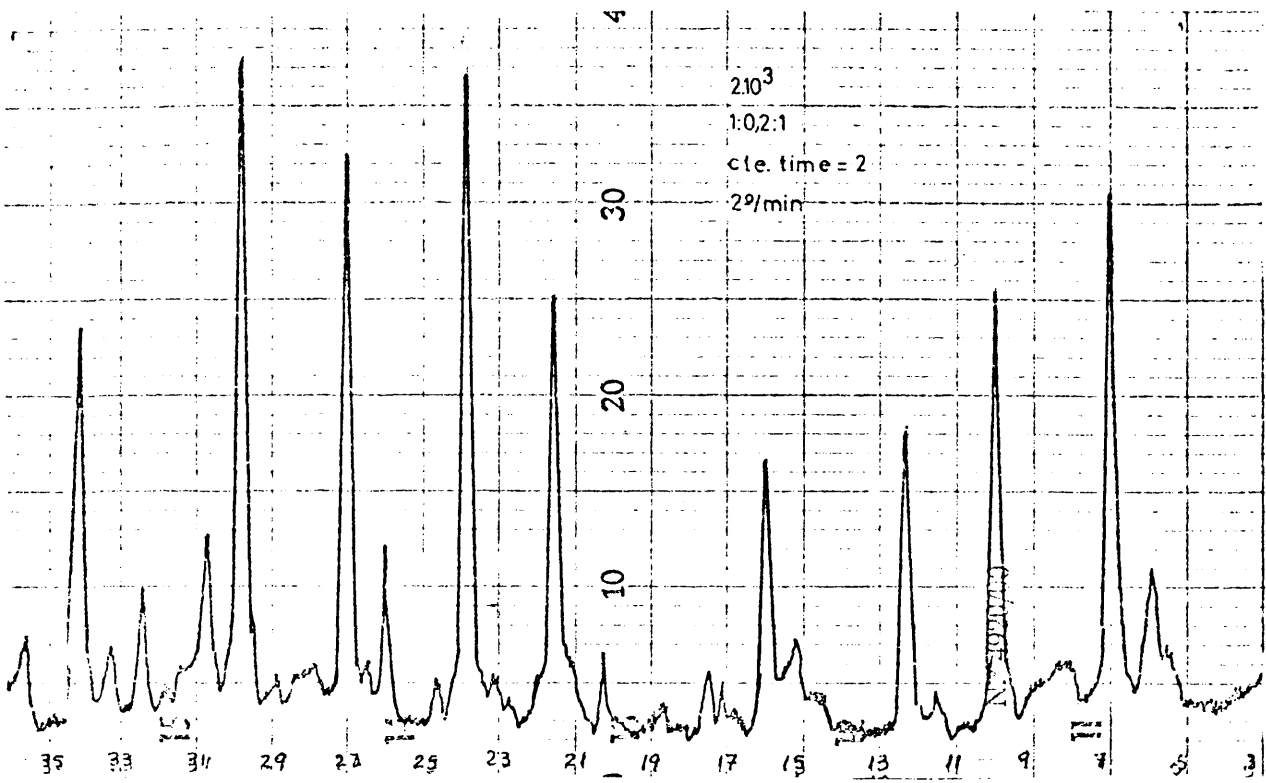


Figura 5.7

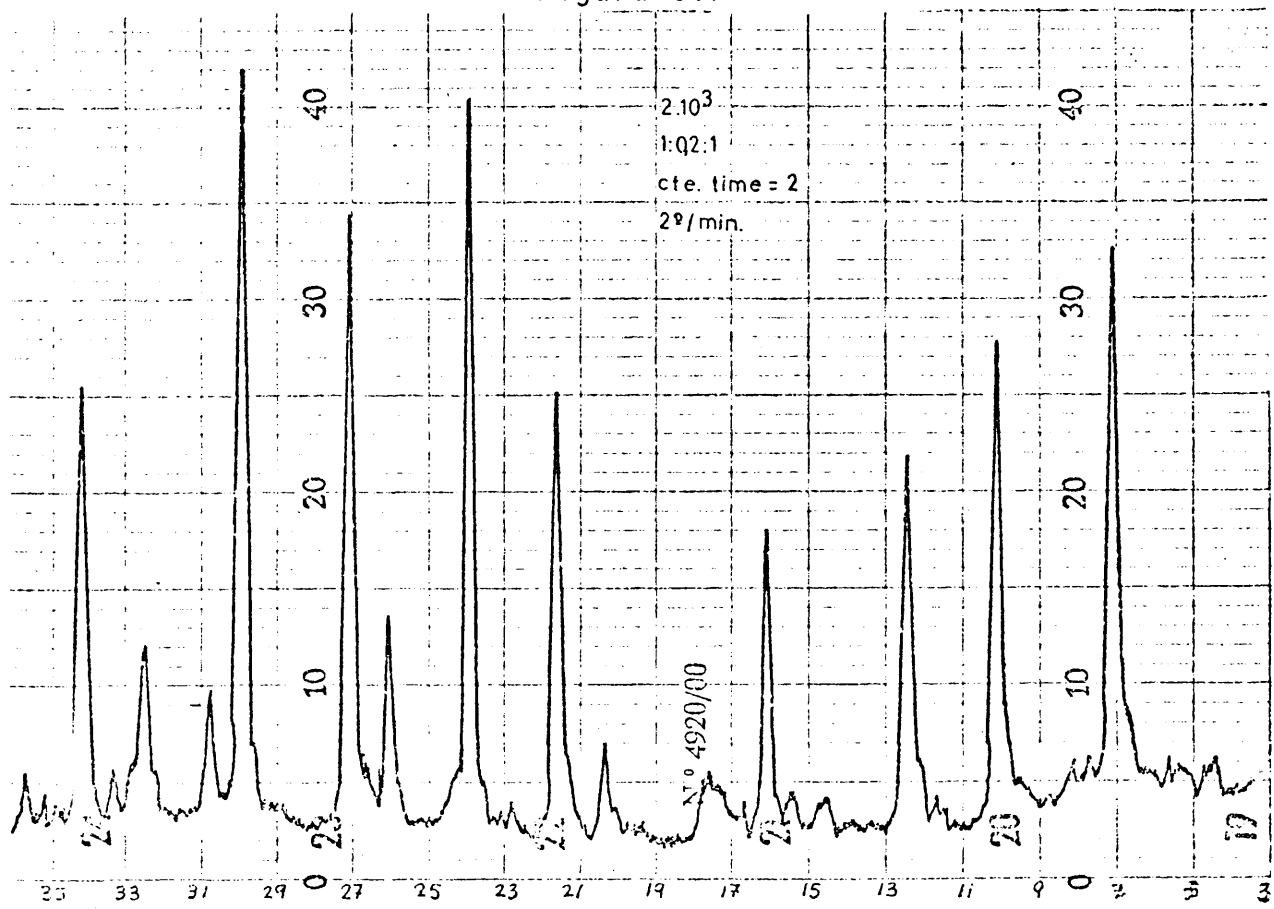


Figura 5.8

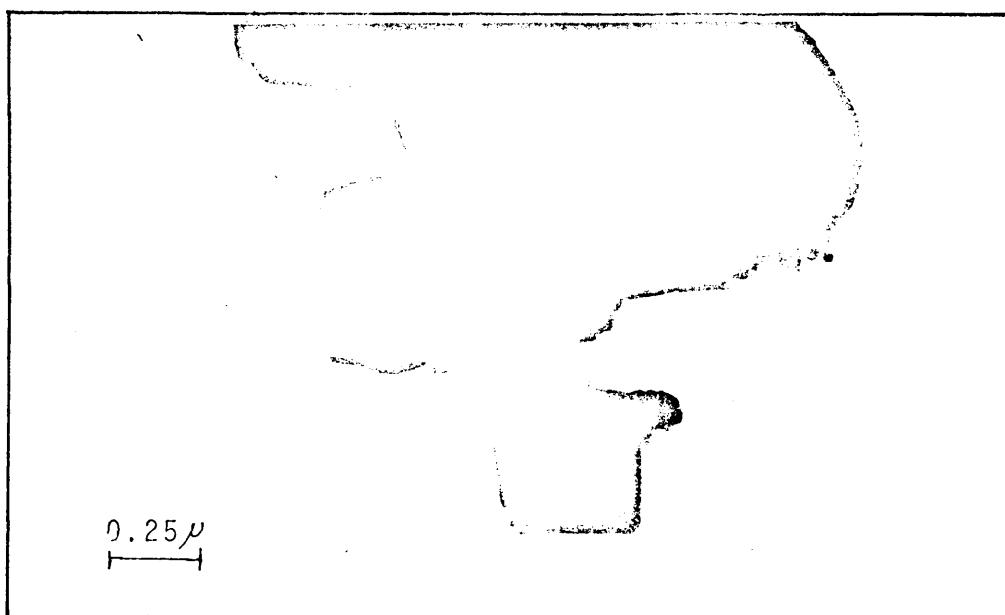


Figura 5.9

Fotografía de microscopía electrónica (m-1)

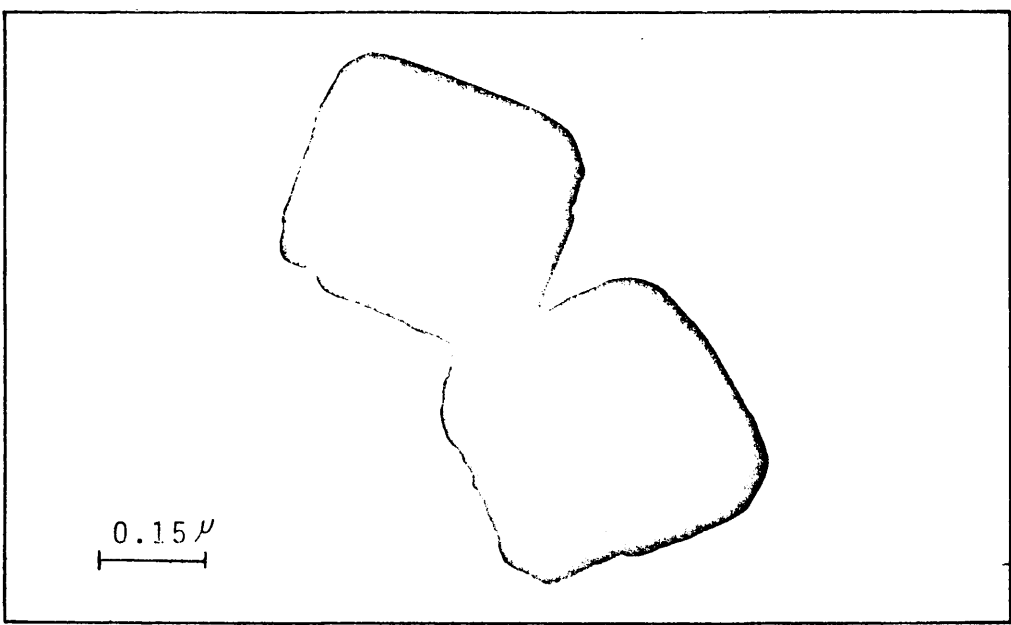
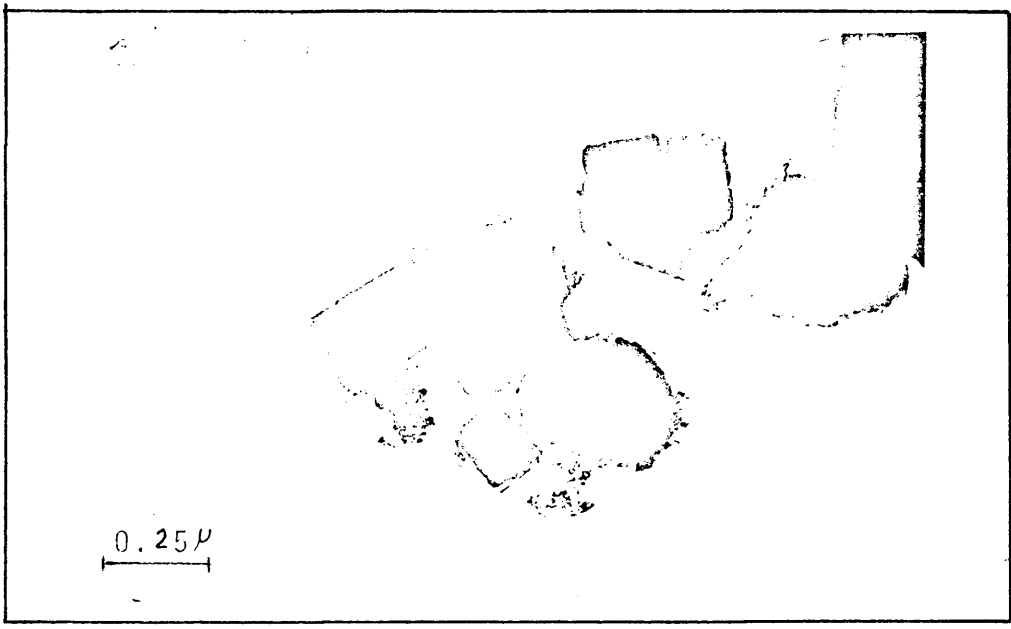


Figura 10

Fotografías de microscopía electrónica (m-2)

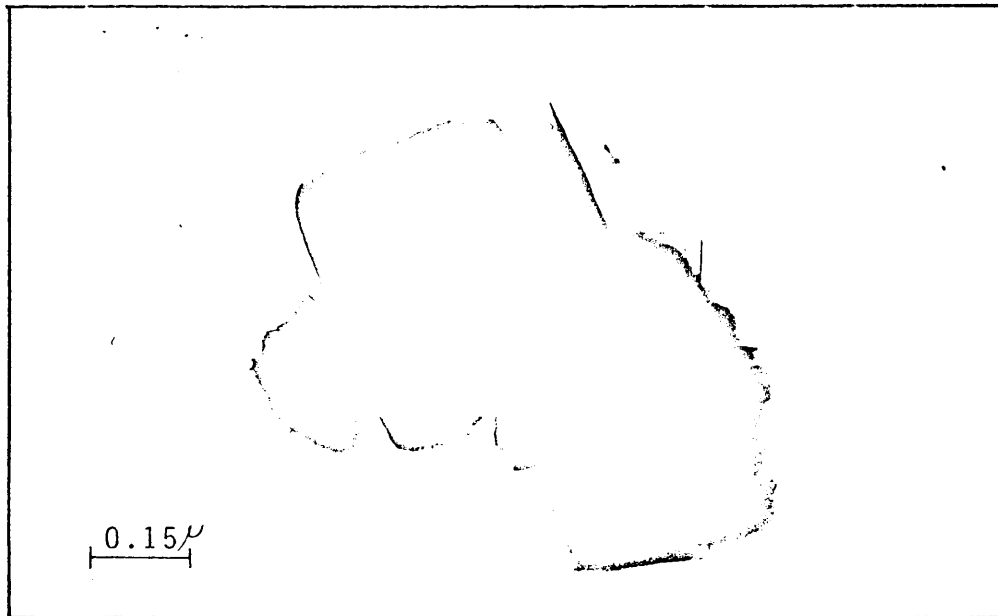
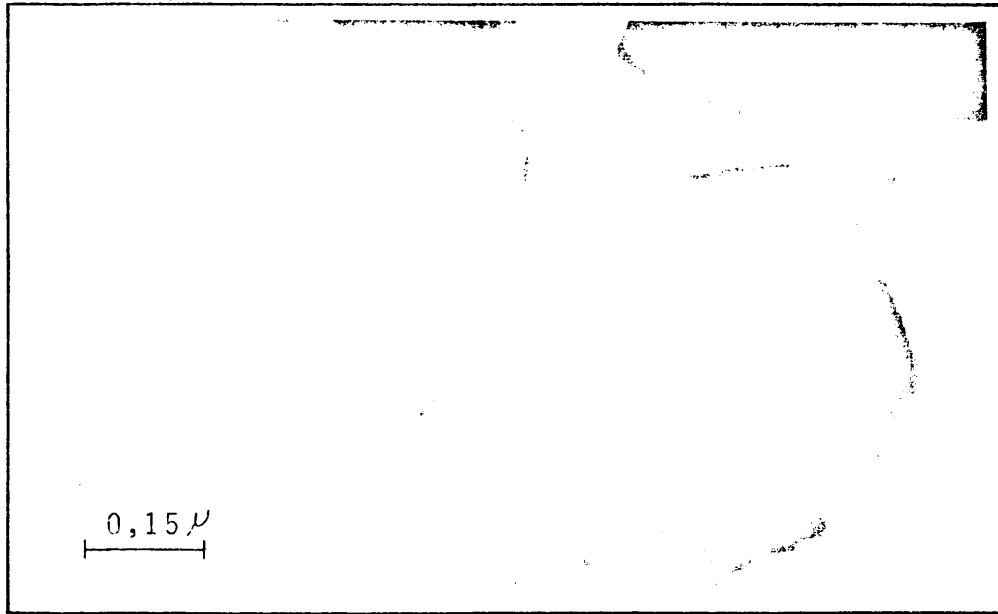


Figura 5.11

Fotografías de microscopía electrónica (m-3)

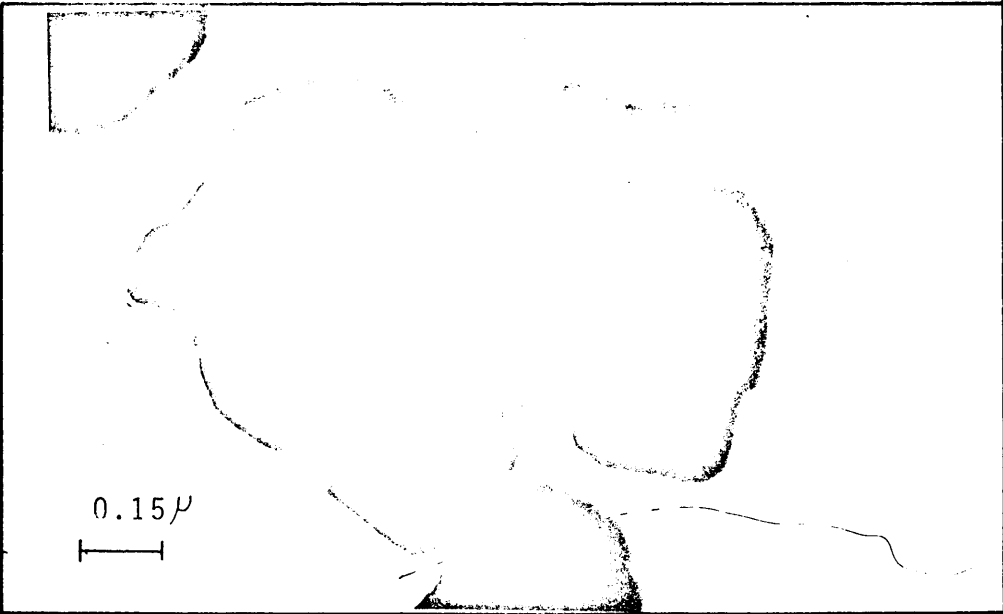


Figura 5.12

Fotografías de microscopía electrónica (m-4)

TABLA 5.15

Capacidad de adsorción		
Muestra	H ₂ O	N ₂
m-1	0,28	7,06
m-2	0,27	9,61
m-3	0,29	5,38
m-4	0,25	—
	$\frac{\text{g. H}_2\text{O}}{\text{g. adsorb.}}$	$\frac{\text{ccN}_2(\text{CNPT})}{\text{g. adsorb.}}$

TABLA 5.16

Estabilidad térmica						
Muestra	Tiempo cal- cación	T ^a calci- nación	Estructura	Tiempo cal- cación	T ^a calci- nación	Estructura
m-1	6	600	zeolita A	2	800	β-cristob.
m-2	6	600	" "	2	800	" "
m-3	6	600	" "	2	800	" "
m-4	6	600	" "	2	800	" "
	h	°C		h	°C	

iv) Estabilidad térmica.

Calentadas las muestras de la Tabla 5.13 a 1 atm de presión en el seno del aire se obtuvieron los resultados que se resumen en la Tabla 5.16

5.2. ESTUDIO DE OPTIMACION

Con miras a establecer las condiciones óptimas de reactividad del gel reaccionante se ha seguido la técnica de optimación de "Box Wilson".

Se pretendió optimar las variables:

- Temperatura
- Concentración de Na(OH) de la disolución inicial
- Grado de agitación

Los parámetros del sistema fueron:

- Reaccionantes empleados: silicato sódico pentahidrato, aluminato sódico, hidróxido sódico
- Procedimiento de formación de gel inicial: procedimiento A, Apartado 5.1.1.
- Relación molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2$ (relación estequiométrica)
- Concentración de $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O} = 0,6002 \text{ mol./l.}$
- Volumen de la disolución inicial: 500 cm^3

5.2.1. 1^{er} Diseño experimental previo.

Con objeto de determinar el punto central y los factores de escala adecuados para el diseño 2^3 factorial base del

estudio de optimización y dado el desconocimiento de la influencia de las variables independientes controlables sobre la respuesta, se planteó un diseño 2^3 factorial previo al inicial que permitiese centrar y acotar la región a estudiar.

1) Punto base del 1er diseño 2^3 factorial y factores de escala del mismo.

Como punto base del diseño previo se eligió el óptimo de la experimentación preliminar (Apartado 5.1):

- Temperatura 73°C
- Grado de agitación 500 r.p.m
- Concentración inicial Na(OH) ... 1.82 N

Los factores de escala elegidos fueron:

- S_1 16°C
- S_2 250 r.p.m
- S_3 0,89 mol/l

ii) Experimentos realizados.

En la Tabla 5.17 se representa la planificación de los experimentos a realizar.

En las Tablas 5.18, 5.19, 5.20, 5.21, 5.22, 5.9, 5.23, 5.24, 5.25, 5.26, 5.27 y 5.28 se resumen los resultados obtenidos.

TABLA 5.17

Planificación de experimentos: 1^{er} diseño

Experi- m. Tabla	Variables independientes		
	T ^a	G _A	Na(OH)
	ξ ₁	ξ ₂	ξ ₃
5.18	89	750	2,71
5.19	89	750	0,93
5.20	89	250	2,71
5.21	89	250	0,93
5.22	57	750	2,71
5.9	57	750	0,93
5.23	57	250	2,71
5.24	57	250	0,93
5.25	73	500	1,82
5.26	73	500	1,82
5.27	73	500	1,82
5.28	73	500	1,82
	°C	r.p.m.	mol/l

TABLA 5.18

Punto (1,1,1); formación de zeolita A de sodio a 89°C
 concentración inicial de Na(OH): 2,71 N, grado de agi-
 tación: 750 r.p.m.

Número de muestra	Tiempo de reacción	Conversión
1	8,00	0,100
2	10,75	0,556
3	13,13	0,910
4	17,75	0,931
	min	

Tabla 5.19

Punto (1,1,-1): formación de zeolita A de sodio a 89°C,
 concentración inicial de Na(OH): 0,93 N, grado de agi-
 tación: 750 r.p.m.

Número de muestra	Tiempo de reacción	Conversión
1	15,25	0,061
2	20,00	0,419
3	25,75	0,906
4	29,50	0,945
5	38,00	0,978
	min	

TABLA 5.20

Punto (1,-1,1): formación de zeolita A de sodio a 89°C, concentración inicial de Na(OH): 2,71N, grado de agitación: 250 r.p.m.

Número de muestra	Tiempo de reacción	Conversión
1	10,00	0,00
2	15,75	0,447
3	19,50	0,873
4	21,12	0,925
5	26,83	0,966
	min	

TABLA 5.21

Punto (1,-1,-1): formación de zeolita A de sodio a 89°C, concentración inicial de Na(OH): 0,93 N, grado de agitación: 250 r.p.m.

Núm ro de muestra	Tiempo de reacción	Conversión
1	25,67	0,079
2	30,00	0,225
3	35,83	0,506
4	38,75	0,648
5	41,00	0,808
6	44,25	0,853
7	46,83	0,887
8	50,83	0,931
9	79,67	0,974
	min	

TABLA 5.22

Punto (-1,1,1): formación de zeolita A de sodio a 57°C, concentración inicial: 2,71 N, grado de agitación : 750 r.p.m.

Número de muestra	Tiempo de reacción	Conversión
1	130,08	0,132
2	135,08	0,169
3	145,25	0,368
4	155,58	0,631
5	165,67	0,825
6	180,08	0,845
7	235,17	0,924
	min	

Punto (-1,1,-1): formación de zeolita A de sodio a 57°C concentración inicial de Na(OH): 0,93 N, grado de agitación: 750 r.p.m. (ver Tabla 5.9).

TABLA 5.23

Punto (-1,-1,1): formación de zeolita A de sodio a 57°C, concentración inicial de Na(OH): 2,71 N, grado de agitación: 250 r.p.m.

Número de muestra	Tiempo de reacción	Conversión
1	133,17	0,056
2	135,33	0,201
3	143,50	0,308
4	150,33	0,490
5	159,61	0,769
6	175,67	0,926
7	202,00	0,931
	min	

TABLA 5.24

Punto (-1,-1,-1): formación de zeolita A de sodio a 57°C, concentración inicial de Na(OH): 0,93 N, grado de agitación: 250 r.p.m.

Número de muestra	Tiempo de reacción	Conversión
1	180,25	0,097
2	196,00	0,164
3	225,08	0,425
4	261,00	0,770
5	285,00	0,909
	min	

TABLA 5.25

Punto (0,0,0): formación de zeolita A de sodio a 73°C, concentración inicial de Na(OH): 1,82 N, grado de agitación: 500 r.p.m.

Número de muestra	Tiempo de reacción	Conversión
1	16,00	0,000
2	26,83	0,000
3	36,83	0,105
4	47,83	0,769
5	55,33	0,885
6	62,00	0,914
	min	

TABLA 5.26

Punto (0,0,0): formación de zeolita A de sodio a 73°C, concentración inicial de Na(OH): 1,82 N, grado de agitación: 500 r.p.m.

Número de muestra	Tiempo de reacción	Conversión
1	28,75	0,000
2	33,61	0,147
3	37,17	0,354
4	40,00	0,596
5	43,33	0,707
6	46,00	0,881
7	48,50	0,883
8	59,83	0,920
	min	

TABLA 5.27

Punto (0,0,0): formación de zeolita A de sodio a 73°C, concentración inicial de Na(OH): 1,82 N, grado de agitación: 500 r.p.m.

Número de muestras	Tiempo de reacción	Conversión
1	32,92	0,151
2	36,33	0,338
3	39,33	0,519
4	43,50	0,801
5	45,75	0,876
6	50,33	0,889
7	120,33	0,907
8	240,00	0,942
	min	

TABLA 5.28

Punto (0,0,0): formación de zeolita A de sodio a 73°C, concentración inicial de Na(OH): 1,82 N, grado de agitación: 500 r.p.m.

Número de muestra	Tiempo de reacción	Conversión
1	32,75	0,108
2	36,50	0,225
3	39,50	0,414
4	44,00	0,813
5	46,25	0,871
6	51,08	0,932
7	119,11	
	min	

5.2.2. 2º Diseño experimental alrededor del punto inicial.

i) Punto base del 2º diseño 2^3 factorial y factores de escala del mismo.

Como punto base del nuevo diseño se eligió el siguiente:

- Temperatura 81°C
- Grado de agitación 500 r.p.m
- Concentración inicial Na(OH) ... 1,82

Los nuevos factores de escala elegidos fueron:

$$S_1 = 8^\circ\text{C}$$

$$S_2 = 250 \text{ r.p.m}$$

$$S_3 = 0,89 \text{ mol/l}$$

ii) Experimentos realizados.

En la Tabla 5.29 se representa la planificación de los experimentos a realizar.

Las Tablas 5.18, 5.19, 5.20, 5.21, 5.11, 5.10, 5.12, 5.30, 5.31, 5.32, 5.33 y 5.34 resumen los resultados obtenidos.

5.2.3. Desplazamiento de las condiciones operativas en dirección al óptimo.

En la Tabla 5.35 se dan los valores de las distintas variables que representan los experimentos a realizar a lo largo de la línea de máxima pendiente.

TABLA 5.29

Planificación de experimentos: 2º diseño

Experim. Tabla	Variables independientes		
	T^a ξ_1	G_A ξ_2	Na(OH) ξ_3
5.18	89	750	2,71
5.19	89	750	0,93
5.20	89	250	2,71
5.21	89	250	0,93
5.11	73	750	2,71
5.10	73	750	0,93
5.12	73	250	2,71
5.30	73	250	0,93
5.31	81	500	1,82
5.32	81	500	1,82
5.33	81	500	1,82
5.34	81	500	1,82
	°C	r.p.m.	mol/l

Punto (1,1,1): formación de zeolita A de sodio a 89°C, concentración inicial de Na(OH): 2,71 N, grado de agitación 750 r.p.m. (ver Tabla 5.18).

Punto (1,1,-1): formación de zeolita A de sodio a 89°C, concentración inicial de Na(OH): 0,93 N, grado de agitación: 750 r.p.m. (ver Tabla 5.19).

Punto (1,-1,1): formación de zeolita A de sodio a 89°C, concentración inicial de Na(OH): 2,71 N, grado de agitación: 250 r.p.m. (ver Tabla 5.20)

Punto (1,-1,-1): formación de zeolita A de sodio a 89°C, concentración inicial de Na(OH): 0,93 N, grado de agitación: 250 r.p.m. (ver Tabla 5.21).

Punto (-1,1,1): formación de zeolita A de sodio a 73°C, concentración inicial de Na(OH): 2,71 N, grado de agitación: 750 r.p.m. (ver Tabla 5.11)

Punto (-1,1,-1): formación de zeolita A de sodio a 73°C, concentración inicial de Na(OH): 0,93 N, grado de agitación: 750 r.p.m. (ver Tabla 5.10).

Punto (-1,-1,1): formación de zeolita A de sodio a 73°C, concentración inicial de Na(OH): 2,71 N, grado de agitación: 250 r.p.m. (ver Tabla 5.12).

TABLA 5.30

Punto (-1,-1,-1): formación de zeolita A de sodio a 73°C
 concentración inicial de Na(OH): 0,93 N, grado de agita-
 ción: 250 r.p.m.

Número de muestra	Tiempo de reacción	Conversión
1	44,75	0,048
2	54,92	0,190
3	60,42	0,318
4	67,75	0,526
5	71,58	0,760
6	75,15	0,815
7	99,75	0,960
	min	

TABLA 5.31

Punto (0,0,0): formación de zeolita A de sodio a 81°C, concentración inicial de Na(OH): 1,82 N, grado de agitación: 500 r.p.m.

Número de muestra	Tiempo de reacción	Conversión
1	15,42	0,027
2	20,33	0,153
3	23,08	0,371
4	25,50	0,625
5	29,00	0,894
6	31,17	0,934
7	50,00	0,978
	min	

TABLA 5.32

Punto (0,0,0): formación de zeolita A de sodio a 81°C, concentración inicial de Na(OH): 1,82 N, grado de agitación: 500 r.p.m.

Número de muestra	Tiempo de reacción	Conversión
1	18,17	0,111
2	20,58	0,284
3	22,73	0,508
4	25,08	0,733
5	30,50	0,955
6	34,25	0,975
	min	

TABLA 5.33

Punto (0,0,0): formación de zeolita de sodio a 81°C, concentración inicial de Na(OH): 1,82 N, grado de agitación: 500 r.p.m.

Número de muestra	Tiempo de reacción	Conversión
1	20,25	0,311
2	22,25	0,571
3	24,33	0,816
4	26,67	0,940
5	30,00	0,966
	min	

TABLA 5.34

Punto (0,0,0): formación de zeolita A de sodio a 81°C, concentración inicial de Na(OH): 1,82 N, grado de agitación 500 r.p.m.

Número de muestra	Tiempo de reacción	Conversión
1	18,75	0,063
2	20,72	0,130
3	23,17	0,333
4	25,83	0,637
5	28,75	0,864
6	42,00	0,960
	min	

TABLA 5.35

Recta de ascenso			
p	μ	x_1	x_3
1.000	8,062	1,439	0,964
1.250	6,450	1,798	1,205
1.500	5,375	2,158	1,446
1.750	4,607	2,518	1,688

TABLA 5.36

Punto p = 1: formación de zeolita A de sodio a 92,5 °C, concentración inicial de Na(OH): 2,67 N, grado de agitación: 500 r.p.m.

Número de muestra	Tiempo de reacción	Conversión
1	7,00	0,017
2	8,08	0,117
3	9,08	0,263
4	10,33	0,572
5	15,33	0,916
6	24,00	0,920
	min	

TABLA 5.37

Punto p = 1,25: formación de zeolita A de sodio a 95,4 °C, concentración inicial de Na(OH): 2,89 N, grado de agitación: 500 r.p.m.

Número de muestra	Tiempo de reacción	Conversión
1	3,00	0,000
2	6,17	0,131
3	7,17	0,533
4	8,67	0,928
5	9,75	0,960
6	50,00	0,961
	min	

TABLA 5.38

Punto p = 1,50: formación de zeolita A de sodio a 98,3 °C, concentración inicial de Na(OH): 3,1 N, grado de agitación: 500 r.p.m.

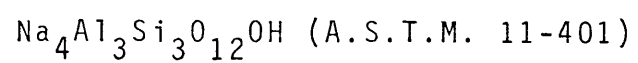
Número de muestra	Tiempo de reacción	Conversión
1	3,08	0,000
2	5,08	0,194
3	6,08	0,657
4	7,33	0,934
5	9,50	0,961
6	14,75	0,965
	min	

TABLA 5.39

Punto p = 1,75: formación de zeolita A de sodio a 101,1 °C, concentración inicial de Na(OH): 3,3 N, grado de agitación: 500 r.p.m.

Número de muestra	Tiempo de reacción	Conversión
1	15,00	0,000
2*	30,00	0,000
	min	

* El producto obtenido es hidroxisodalita:



Los resultados obtenidos para estos experimentos se resumen en las Tablas 5.36, 5.37, 5.38 y 5.39.

5.2.4. 3º Diseño experimental en la subregión aceptada como óptima.

i) Punto base del 3^{er} diseño 2² factorial y factores de escala del mismo.

Como punto base se eligió el de la línea de máxima pendiente para un valor de p = 1,375:

- Temperatura 96,9°C
- Concentración inicial de Na(OH) 3,0 N
- Grado de agitación (constante) 500 r.p.m

Los factores de escala elegidos fueron:

$$S_1 = 3^\circ\text{C}$$

$$S_3 = 0,3 \text{ mol/l}$$

ii) Experimentos realizados.

En la Tabla 5.40 se representa la planificación de los experimentos a realizar.

Las Tablas 5.41a), 5.41b), 5.42a), 5.42b), 5.43a), 5.43b), 5.44a), 5.44b), 5.45, 5.46, 5.47 y 5.48 resumen los datos obtenidos de las cuales las Tablas 5.41b), 5.42b), 5.43b) y 5.44b) corresponden a la repetición de los cuatro primeros experimentos.

TABLA 5.40

Planificación de experimentos: 3^{er} diseño

Experi- m Tabla	Variables independientes		
	T ^a ξ_1	G _A ξ_2	Na(OH) ξ_3
5.41	99,8	500	3,30
5.42	99,8	500	2,70
5.43	93,8	500	3,30
5.44	93,8	500	2,70
5.45	96,8	500	3,00
5.46	96,8	500	3,00
5.47	96,8	500	3,00
5.48	96,8	500	3,00
	°C	r.p.m.	mol/l

TABLA 5.41-a

Punto (1,1): formación de zeolita A de sodio a 99,8 °C, concentración inicial de Na(OH): 3,3 N, grado de agitación 500 r.p.m.

Número de muestra	Tiempo de reacción	Conversión
1	3,00	0,000
2	4,00	0,044
3	5,08	0,604
4	6,17	0,863
5	9,17	0,913
6	14,00	0,932
	min	

TABLA 5.41-b

Punto (1,1): formación de zeolita A de sodio a 99,8 °C, concentración inicial de Na(OH): 3,3 N, grado de agitación 500 r.p.m.

Número de muestra	Tiempo de reacción	Conversión
1	4,42	0,109
2	5,17	0,333
3	5,67	0,625
4	6,25	0,857
5	10,00	0,953
	min	

TABLA 5.42-a

Punto (1,-1): formación de zeolita A de sodio a 99,8 °C, concentración inicial de Na(OH): 2,70 N, grado de agitación: 500 r.p.m.

Número de muestra	Tiempo de reacción	Conversión
1	3,83	0,015
2	5,08	0,182
3	6,17	0,592
4	7,67	0,890
5	9,67	0,932
6	13,67	0,962
	min	

TABLA 5.42-b

Punto (1,-1): formación de zeolita A de sodio a 99,8 °C, concentración inicial de Na(OH): 2,70 N, grado de agitación: 500 r.p.m.

Número de muestra	Tiempo de reacción	Conversión
1	4,25	0,046
2	5,33	0,258
3	8,00	0,930
4	15,00	0,950
	min	

TABLA 5.43-a

Punto (-1,1): formación de zeolita A de sodio a 93,8 °C, concentración inicial de Na(OH): 3,3 N, grado de agitación: 500 r.p.m.

Número de muestra	Tiempo de reacción	Conversión
1	5,25	0,073
2	6,33	0,296
3	7,42	0,769
4	8,42	0,912
5	15,50	0,954
	min	

TABLA 5.43-b

Punto (-1,1): formación de zeolita A de sodio a 93,8 °C, concentración inicial de Na(OH): 3,3 N, grado de agitación: 500 r.p.m.

Número de muestra	Tiempo de reacción	Conversión
1	6,00	0,088
2	6,83	0,270
3	8,33	0,848
4	9,83	0,942
5	25,00	0,942
	min	

TABLA 5.44-a

Punto (-1,-1): formación de zeolita A de sodio a 93,8 °C, concentración inicial de Na(OH): 2,70 N, grado de agitación: 500 r.p.m.

Número de muestra	Tiempo de reacción	Conversión
1	5,33	0,027
2	6,83	0,186
3	8,33	0,630
4	10,00	0,918
	min	

TABLA 5.44-b

Punto (-1,-1): formación de zeolita A de sodio a 93,8 °C, concentración inicial de Na(OH): 2,70 N, grado de agitación: 500 r.p.m.

Número de muestra	Tiempo de reacción	Conversión
1	4,75	0,000
2	6,08	0,028
3	7,33	0,227
4	8,50	0,729
5	9,83	0,910
6	64,00	0,910
	min	

TABLA 5.45

Punto (0,0): formación de zeolita A de sodio a 96,8 °C, concentración inicial de Na(OH):3N, grado de agitación: 500 r.p.m.

Número de muestra	Tiempo de reacción	Conversión
1	4,25	0,017
2	5,50	0,163
3	6,50	0,560
4	7,67	0,905
5	10,25	0,952
	min	

TABLA 5.46

Punto (0,0): formación de zeolita A de sodio a 96,8 °C, concentración inicial de Na(OH): 3,00 N, grado de agitación: 500 r.p.m.

Número de muestra	Tiempo de reacción	Conversión
1	5,50	0,000
2	6,58	0,427
3	7,58	0,852
4	10,42	0,940
	min	

TABLA 5.47

Punto (0,0): formación de zeolita A de sodio a 96,8 °C, concentración inicial de Na(OH): 3,00 N, grado de agitación: 500 r.p.m.

Número de muestra	Tiempo de reacción	Conversión
1	5,25	0,094
2	6,33	0,433
3	7,08	0,802
4	8,08	0,921
	min	

TABLA 5.48

Punto (0,0): formación de zeolita A de sodio a 96,8 °C, concentración inicial de Na(OH): 3,00 N, grado de agitación: 500 r.p.m.

Número de muestra	Tiempo de reacción	Conversión
1	4,50	0,104
2	5,83	0,338
3	6,83	0,785
4	7,75	0,936
5	12,92	0,938
	min	

5.2.5. 4º Diseño experimental para el estudio del grado de agitación en la subregión óptima.

Con objeto de estudiar la posible significación de la variable grado de agitación en la subregión óptima, se procedió al planteamiento de un 4º diseño 2^3 factorial de tres variables que permitiera el estudio de la citada variable mediante la realización del menor número posible de experimentos nuevos y la utilización de los experimentos ya realizados para el ajuste de la superficie de respuesta en la subregión óptima.

i) Punto base del 4º diseño 2^3 factorial y factores de escala del mismo.

Como punto base se eligió el siguiente:

- Temperatura 96,8°C
- Grado de agitación 500 r.p.m
- Concentración inicial de Na(OH) ... 3,0 mol/l

Los factores de escala fueron:

$$S_1 = 3^\circ\text{C}$$

$$S_2 = 250 \text{ r.p.m}$$

$$S_3 = 0,3 \text{ mol/l}$$

ii) Experimentos realizados.

En la Tabla 5.49 se representa la planificación de los experimentos a realizar.

En las Tabla 5.50, 5.51, 5.52, 5.53, 5.54, 5.55, 5.56, 5.57, 5.45, 5.46, 5.47 y 5.48 se resumen los resultados obtenidos.

TABLA 5.49

Planificación de experimentos: 4º diseño

Experim. Tabla	Variables independientes		
	T^a	G_A	Na(OH)
	ξ_1	ξ_2	ξ_3
5.50	99,8	750	3,30
5.51	99,8	750	2,70
5.52	99,8	250	3,30
5.53	99,8	250	2,70
5.54	93,8	750	3,30
5.55	93,8	750	2,70
5.56	93,8	250	3,30
5.57	93,8	250	2,70
5.45	96,8	500	3,00
5.46	96,8	500	3,00
5.47	96,8	500	3,00
5.48	96,8	500	3,00
	°C	r.p.m.	mol/l

TABLA 5.50

Punto (1,1,1): formación de zeolita A de sodio a 99,8 °C, concentración inicial de Na(OH): 3,30 N, grado de agitación: 750 r.p.m.

Número de muestra	Tiempo de reacción	Conversión
1	3,25	0,000
2	4,00	0,070
3	5,08	0,344
4	5,92	0,731
5	8,17	0,930
	min	

TABLA 5.51

Punto (1,1,-1): formación de zeolita A de sodio a 99,8 °C, concentración inicial de Na(OH): 2,70 N, grado de agitación: 750 r.p.m.

Número de muestra	Tiempo de reacción	Conversión
1	4,58	0,031
2	5,75	0,245
3	6,67	0,677
4	8,50	0,950
	min	

TABLA 5.52

Punto (1,-1,1): formación de zeolita A de sodio a 99,8 °C, concentración inicial de Na(OH): 3,30 N, grado de agitación: 250 r.p.m.

Número de muestra	Tiempo de reacción	Conversión
1	7,17	0,051
2	9,00	0,154
3	10,83	0,341
4	13,83	0,892
5	16,17	0,964
	min	

TABLA 5.53

Punto (1,-1,-1): formación de zeolita A de sodio a 99,8 °C, concentración inicial de Na(OH): 2,70 N, grado de agitación: 250 r.p.m.

Número de muestra	Tiempo de reacción	Conversión
1	9,25	0,028
2	16,83	0,529
3	20,00	0,906
	min	

TABLA 5.54

Punto (-1,1,1): formación de zeolita A de sodio a 93,8°C, concentración inicial de Na(OH): 3,30 N, grado de agitación: 750 r.p.m.

Número de muestra	Tiempo de reacción	Conversión
1	4,83	0,026
2	5,58	0,167
3	6,17	0,308
4	6,67	0,693
5	8,08	0,882
6	11,25	0,970
	min	

TABLA 5.55

Punto (-1,1,-1): formación de zeolita A de sodio a 93,8°C, concentración inicial de Na(OH): 2,70 N, grado de agitación: 750 r.p.m.

Número de muestra	Tiempo de reacción	Conversión
1	6,00	0,065
2	7,17	0,216
3	8,17	0,404
4	9,17	0,719
5	10,42	0,904
6	11,58	0,984
	min	

TABLA 5.56

Punto (-1,-1,1): formación de zeolita A de sodio a 93,8°C, concentración inicial de Na(OH): 3,30 N, grado de agitación: 250 r.p.m.

Número de muestra	Tiempo de reacción	Conversión
1	14,00	0,186
2	15,17	0,277
3	16,58	0,499
4	18,17	0,731
5	20,92	0,938
6	26,83	0,981
	min	

TABLA 5.57

Punto (-1,-1,-1): formación de zeolita A de sodio a 93,8°C, concentración inicial de Na(OH): 2,70 N, grado de agitación: 250 r.p.m.

Número de muestra	Tiempo de reacción	Conversión
1	11,83	0,101
2	13,75	0,220
3	15,83	0,541
4	17,67	0,839
5	18,58	0,896
6	25,08	0,958
	min	

6. DISCUSION DE RESULTADOS

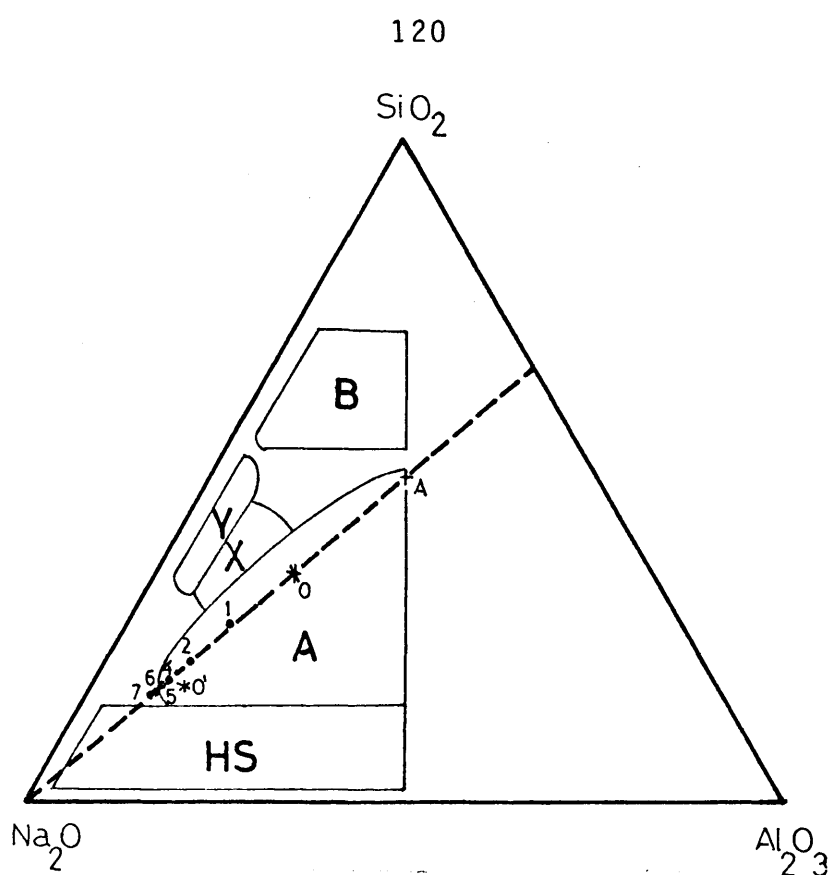
6.1. EXPERIMENTOS PREVIOS

El objeto de los experimentos previos fué tanto en contrar un procedimiento de síntesis adecuado para la obtención de zeolita A de sodio, como seleccionar las variables controlables que debían optimarse con miras a obtener la máxima cantidad de producto de la debida calidad en el tiempo mínimo. De este estudio previo resultarían una serie de muestras de zeolita A sintetizadas en diversas condiciones con las que se podría realizar una serie de pruebas con objeto de comprobar si las propiedades del producto eran equivalentes en todos los casos. De ser así se trataría de dirigir el estudio de optimación hacia la obtención de geles iniciales en condiciones de máxima reactividad que condujeran a la formación del producto en un tiempo mínimo.

6.1.1. Selección del procedimiento de síntesis.

Conocido el diagrama de formación de la zeolita A (50) a partir del sistema $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ (Figura 6.1) se iniciaron los experimentos con los siguientes porcentajes molares en base seca:

% SiO_2	19,03
% Al_2O_3	9,52
% Na_2O	71,45



Proyección del sistema $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ a 100°C . El contenido en agua del gel es del 90%-98%. Las áreas identificadas con letras se refieren a las composiciones del gel que conducen a la zeolita designada. El punto marcado con una cruz (+) corresponde a la composición de la fase zeolita A. Composiciones en % molar. Silicato sódico fuente de SiO_2 . Los puntos (.) se refieren a las composiciones de los geles empleados:

Punto	(Na(OH))
1	0,93
2	1,82
3	2,71
4	3,00
5	3,29
6	3,32

mol/l.

con un contenido en agua del 93,43% molar, que corresponde al punto 3 de la Figura 1, dentro de la región de formación de zeolita A.

Los productos de partida y las cantidades de los mismos correspondientes a los porcentajes molares indicados fueron:

$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	-----	63,70 g
NaAlO_2	-----	24,62 g
Na(OH)	-----	54,20 g
H_2O	-----	500,00 g

Es decir, las relaciones molares del gel de partida serán:

$$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2,00 \quad \text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 3,75 \quad \text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 25,56$$

El contenido del 93,43% molar de H_2O determina una concentración de aluminato y silicato sódico de 0,6006 moles/l. disolvente en ambos casos.

Se ensayaron dos procedimientos de síntesis diferentes:

Procedimiento A: Disolución de Na(OH) en agua

Adición de aluminato y disolución

Adición de silicato

Procedimiento B: Disolución de Na(OH) en agua (solución 1)

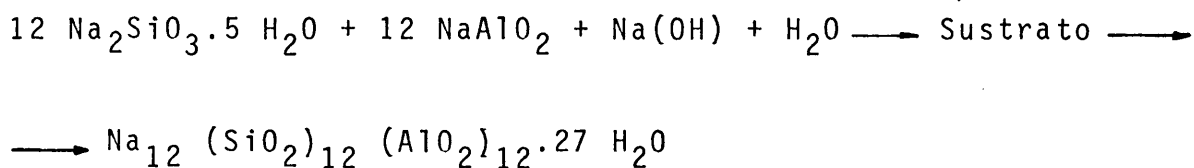
Disolución de AlO_2Na en solución 1)
(solución 2)

Disolución de $\text{SiO}_3\text{Na}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ en solución 1) (solución 3)

Mezcla de las disoluciones 2 y 3.

Dos experimentos desarrollados en las mismas condiciones siguiendo los procedimientos A y B condujeron a los resultados de la Tabla 5.1. En la citada Tabla puede observarse que a las 4 horas de reacción, la conversión es nula utilizando el procedimiento B alcanzándose, para el mismo tiempo, una conversión del 27% mediante la utilización del procedimiento A. Es decir, el gel obtenido siguiendo el procedimiento A revierte con mayor rapidez en la fase cristalina pretendida.

El rendimiento global de la reacción, definido como moles de zeolita obtenidos/moles de zeolita teóricos se calculó considerando:



es decir:

$$\text{Rendimiento} = \frac{\text{Peso de sólido conversión/P. molecular de zeolita}}{\text{moles de Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}/12}$$

y sustituyendo los datos resumidos en la Tabla 5.2.

$$\text{Rendimiento} = 78\%$$

El análisis del contenido en Al y Si en las aguas madres (Tabla 5.2) permite plantear el siguiente balance de materia:

Balance de Al:

Atomos-g de Al de partida (a)

Atomos-g de Al en zeolita (b)

Atomos-g de Al en sustrato (c)

Atomos-g de Al en solución (d)

$$a - b - c - d = 0$$

Balance de Si:

Atomos-g de Si de partida (a')

Atomos-g de Si en zeolita (b')

Atomos-g de Si en sustrato (c')

Atomos-g de Si en solución (d')

$$a' - b' - c' - d' = 0$$

donde no se conoce c y c' por no haberse determinado la composición del sustrato amorfo. Sustituyendo los valores de la Tabla 5.2 se obtiene para el sustrato amorfo una relación Si/Al = $0,4 \pm 0,2$

6.1.2. Selección de reaccionantes.

El gel inicial a partir del cual cristaliza la zeolita A es un sistema coloidal heterogéneo, constituido por una fase sólida y otra líquida que difieren marcadamente en su composición química.

Según Zhdanov (51) cuando el gel se obtiene a partir de los mismos reaccionantes iniciales y mediante el mismo procedimiento de formación, la fase cristalina obtenida y la velocidad de cristalización depende únicamente de la composición del gel, temperatura y grado de agitación. No obstante, el empleo de diferentes reaccionantes de partida puede conducir a geles de diferente constitución, aún con la misma composición global, ya sea por diferencias en el reparto de los constituyentes en las dos fases del gel o por diferencias de estructura en la fase sólida.

Por tanto, además de prefijar el procedimiento de síntesis del gel (Apartado anterior), será preciso prefijar también los reaccionantes que deben utilizarse.

Los reaccionantes propuestos (52) para la síntesis del gel inicial, correspondiente al sistema $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$, del cual cristaliza la zeolita A de sodio son:

Reaccionante fuente de Na_2O	Hidróxido sódico $\text{Na}(\text{OH})$
Reaccionantes fuente de Al_2O_3	Aluminato sódico NaAlO_2 Alúmina trihidrato $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
Reaccionantes fuente de SiO_2	Silicato sódico Sílice coloidal Acido silícico

Los reaccionantes disponibles son: hidróxido sódico, aluminato sódico y silicato sódico, suministrando como a) silicato sódico pentahidrato $\text{SiO}_3\text{Na}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ y b) silicato sódico neutro ($\rho = 1,36$, SiO_2 27%, NaO 8%).

Dada la elevada solubilidad del AlO_2Na en medio básico, se consideró que este reaccionante era adecuado como fuente

de Al_2O_3 , restando por tanto seleccionar cual de los dos tipos de silicato disponible resultaba más conveniente.

Los experimentos realizados con este fin y resumidos en la Tabla 5.3 ponen de manifiesto la conveniencia de emplear $SiO_3Na_2 \cdot 5H_2O$ como fuente de SiO_2 , por conducir a un gel inicial de mayor reactividad.

En resumen, el gel inicial se ha sintetizado mediante los reaccionantes:

Hidróxido sódico	$Na(OH)$
Aluminato sódico	$NaAlO_2$
Silicato sódico	$NaSiO_3 \cdot 5H_2O$

6.1.3. Identificación.

Dada la naturaleza cristalina de la zeolita A de sodio, se estimó que la técnica más apropiada para la identificación del producto obtenido era la difracción de rayos X (método del polvo cristalino). No obstante, mediante espectroscopia de infrarrojo, se analizaron también algunas muestras y por otra parte se estudió la estabilidad térmica de la zeolita, identificándose el producto de recristalización de la misma.

En resumen, el producto de reacción se identificó como zeolita A de sodio mediante:

- i) Difracción de rayos X (método del polvo cristalino)
- ii) Análisis infrarrojo (técnica del Br.K)
- iii) Estabilidad térmica y recristalización

i) Difracción de rayos X.

El análisis por difracción de rayos X (método del polvo cristalino) de las muestras obtenidas a lo largo de la presente investigación, permite identificar el producto como zeolita A de sodio.

Los espaciados calculados en todos los casos de los correspondientes difractogramas se resumen en la Tabla 5.4 junto con los espaciados característicos de la zeolita A de sodio.

En la Figura 5.1 se presenta el difractograma característico de la zeolita A de sodio (49) junto con uno de los difractogramas del producto obtenido.

Puede observarse la total coincidencia de espaciados.

ii) Análisis de infrarrojo.

Flanigen y col.(53) realizaron una investigación sistemática de las estructuras del esqueleto de las principales zeolitas sintéticas en la región $200-1300 \text{ cm}^{-1}$ (región infrarrojo-medio).

La interpretación de los espectros obtenidos se basó en la asignación de las bandas a ciertos grupos estructurales de los diferentes esqueletos de las zeolitas.

Los espectros, se determinaron mediante la técnica del Brk(54). En la Tabla 6.1(42) se presenta una relación de las frecuencias observadas en los espectros correspondientes a una serie de zeolitas sintéticas. Como puede observarse cada zeolita exhibe un espectro de ir. característico.

El espectro se divide en dos regiones:

- 1^a. Región, correspondiente a las vibraciones internas debidas a los enlaces Si-O, Al-O de los tetraedros SiO₄, AlO₄ (denominados ambos TO₄) o unidades estructurales primarias. Las vibraciones de la 1^a región se encuentran entre 950-1250 cm⁻¹. *Las bandas de esta 1^a región son comunes a todas las zeolitas.*

- 2^a. Región, correspondiente a las vibraciones debidas a los enlaces entre tetraedros para constituir unidades estructurales secundarias. Las vibraciones de la 2^a región se encuentran entre 500-600 y 300-420 cm⁻¹. *Las bandas de esta 2^a región son características de cada zeolita, siendo sensibles a la unión de los tetraedros individuales así como a las aperturas de poro.*

TABLA 6.1

Zeolita tipo	Tensión asimétrica		Tensión simétrica			Dobles anillos			Enlace T-0	Apertura de poros		
A	1090 vwsh	1050 vwsh	995 s		660 vw		550 ms		464 m	378 ms	260 vwb	
Ca ^{ex} A	1130 vwsh	1055 vwsh	998 s	742 wsh	705 wsh	665 vw	542 ms		460 m	376 m		
X		1060 msh	971 s	746 m	690 wsh	668 m	560 m		458 ms	406 w	365 m	250 vwb
Y	1135 msh		985 s	760 m		686 m	564 m	508 vwsh	460 ms		372 m	

* s(fuerte); ms(medio fuerte); m(media); mw(medio debil); w(débil); vw(muy débil); b(amplio); sh(hombro)

Mediante la técnica del Br k (54), la misma utilizada por Flanigen (53), se determinaron los espectros de i.r. de tres muestras de zeolita A (Figura 5.2) sintetizadas en las condiciones:

muestra	T ^a	Grado agitación	NaOH disolución inicial
1	89°C	750 rpm	0,93 mol/l
2	73°C	500 rpm	1,82 mol/l
3	57°C	250 rpm	0,93 mol/l

Las frecuencias observadas en la 2^a región se resumen en la Tabla 5.5, coincidiendo con las frecuencias correspondientes a la zeolita A (Tabla 6.1).

iii) Estabilidad térmica y producto de descomposición.

Según D.W. Breck (55) la estructura cristalina de la zeolita A, no es afectada por calentamiento en el seno del aire a 1 atm de presión durante 6 horas a 700°C, no obstante, calentando en aire y a 1 atm durante 2 horas a 800°C cristaliza dando lugar a B-cristobalita.

Calcinando una muestra de zeolita A en aire y a 1 atm de presión a 700°C durante 6 horas y a 800°C durante 2 horas, respectivamente (Tabla 5.6), se obtuvieron los diagramas de difracción correspondientes (Figuras 5.3 y 5.4.)

El primero de ellos (calentamiento a 700°C 6 horas) corresponde a la zeolita A, el segundo (calentamiento a 800°C 2 horas) corresponde a la B-cristobalita. Es decir, resultado concordante con lo expuesto en el 1^{er} párrafo de esta sección.

6.1.4. Influencia de las variables controlables.

Una vez determinado el procedimiento de síntesis y seleccionados los reaccionantes a emplear en la formación del gel inicial se estudió la influencia de las variables controlables.

El procedimiento de síntesis se ajustó a las siguientes premisas:

1^a. Como valor de la relación $\frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3}$ se utilizó el estequiométrico $\frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3} = 2$, que se mantuvo siempre constante.

2^a Para asegurar la exactitud del peso de Na(OH) introducido, las disoluciones iniciales de Na(OH) se valoraron previamente.

3^a Las cantidades de reaccionantes fueron en todos los casos:

$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 63,70 g

NaAlO_2 24,62 g

Disolución de Na(OH) de normalidad N .. 500 cm³

y las concentraciones respectivas:

0.6006 $\frac{\text{moles Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}}{\text{l. disolución inicial de Na(OH)}}$

0.6006 $\frac{\text{moles NaAlO}_2}{\text{l. disolución inicial de Na(OH)}}$

4^a En todos los casos el volumen de la disolución inicial de Na(OH) fué de 500 cm³, considerando que sistemas geométrica y dinámicamente semejantes se comportarían de forma similar. Este volumen es el adecuado para la capacidad del reactor utilizado.

De esta forma quedaban prefijados:

- Procedimiento de síntesis
- Reaccionantes empleados en la constitución del gel
- Volumen de la disolución inicial

Considerándose como variables controlables:

- Temperatura
- Composición del gel inicial
- Grado de agitación

La variable composición del gel inicial está definida por las relaciones molares $\frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3} \cdot \frac{\text{Na}_2\text{O}}{\text{SiO}_2} \cdot \frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{Na}_2\text{O}}$ en el gel inicial.

Dada la imposibilidad de realizar una experimentación exhaustiva con todos los valores posibles de estas tres relaciones y teniendo en cuenta que las dos últimas están determinadas por la concentración de Na(OH) en la disolución inicial, se optó por fijar la primera de ellas en el valor estequiométrico. $\frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3} = 2$, que se mantuvo siempre constante,

considerando como segunda variable controlable a concentración de Na(OH) en la disolución inicial.

Esta concentración de Na(OH) determina:

- a) Concentración de Na(OH) en la fase líquida del gel
- b) % molar de Na₂O en la fase sólida del gel

Según Zhdanow (51) en el mecanismo de cristalización intervienen ambas fases del gel, de forma que la *variable con* centración de Na(OH) en la disolución inicial engloba el efecto en dicho mecanismo tanto de la concentración de Na(OH) en la fase líquida como el porcentaje de Na₂O en la fase sólida del gel, naturalmente en un intervalo reducido de variación que será el estudiado.

Según Kerr (56), la concentración de Na(OH) en la fa se líquida del gel ejerce un efecto decisivo en la velocidad de cristalización. Kerr, utilizó en su experimentación la fase sólida de composición definida de un gel a la que denominó sustrato amorfo.

Este sustrato puesto en contacto con disoluciones de Na(OH) de distintas concentraciones conduce a la zeolita A, dependiendo la velocidad de cristalización directamente de la concentración de Na(OH) de la disolución ya que el aumento de dicha concentración favorece la solubilidad de la fase sólida (sustrato) en el líquido siendo la fracción de sustrato disue lta la que cristaliza.

El grado de agitación de un sistema está caracterizado por el n° adimensional

$$Re = \frac{N H t^2 \rho}{\mu}$$

siendo:

N velocidad de agitación (rpm)

H $n^2 \pi$

t longitud de las paletas del agitador (m)

ρ densidad del fluido (kg/m^3)

μ viscosidad del fluido (kg/m.min)

y una serie de factores geométricos que caracterizan al sistema de reacción utilizado. Estos son:

$$A_1 = \frac{\text{longitud paletas agitador}}{\text{altura paletas}}$$

$$A_2 = \frac{\text{diámetro del reactor}}{\text{longitud de paletas}}$$

$$A_3 = \frac{\text{altura de líquido}}{\text{diámetro del reactor}}$$

$$A_4 = \frac{\text{altura de líquido}}{\text{distancia del agitador al fondo}}$$

Los valores de los factores geométricos que caracterizan al sistema de reacción utilizado son:

$$A_1 = \frac{0,055}{0,015} = 3,667$$

$$A_2 = \frac{0,110}{0,055} = 2,000$$

$$A_3 = \frac{0,060}{0,110} = 0,545,$$

$$A_4 = \frac{0,060}{0,025} = 2,400$$

Dado que a lo largo de la reacción la densidad y la viscosidad del gel reaccionante no permanecen constantes, el número de Reynolds anteriormente citado, se ha referido a las condiciones iniciales, de forma que:

$$\rho = 1000 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$$

$$\mu = 60.10^{-3} \frac{\text{kg}}{\text{m.min}}$$

y puesto que H y t son constantes, la variación del número de Reynolds dependerá exclusivamente de N, velocidad de agitación. Por tanto, la variable grado de agitación se expresará en lo que sigue en unidades r.p.m. (revol. por min.), relacionadas directamente con el número de Re de agitación referido a las condiciones iniciales mediante un factor constante:

$$\text{Re} = \frac{3,1416.0,055^2.1000}{60.10^{-3}} \quad \text{N}$$

En resumen, las variables controlables serán:

- 1.- T^a : t^a de la mezcla reaccionante expresada en °C
- 2.- Concentración de Na(OH) de la disolución inicial expresada en mol/l disol.

3.- Grado de agitación expresado en r.p.m.

Por último conviene resaltar que, como se ha dicho, la concentración de Na(OH) de la disolución inicial está estrechamente relacionada con los valores de las relaciones molares $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$, $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ en el gel inicial, es decir, con los porcentajes molares de los óxidos SiO_2 , Al_2O_3 , Na_2O , coordenadas del diagrama triangular de la Figura 6.1. Por tanto, al considerar dicha concentración como variable se planificarán experimentos en que la misma corresponderá a determinados puntos a lo largo de la recta de relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2$ del diagrama. La región de la recta sobre la que se opera está limitada por razón de la naturaleza de los reaccionantes empleados ($\text{Na}_2 \cdot \text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \cdot \text{NaAlO}_2$) así aún cuando la concentración de la disolución inicial fuese nula y fijada la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2$, nos encontraríamos en el punto 0 de la figura 6.1 (50% Na_2O , 33% SiO_2 , 16,7% Al_2O_3), desplazándose dicho punto a una posición inferior por la necesidad de un pH básico inicial para la disolución del aluminato.

i) Influencia de la temperatura.

La concentración de la disolución inicial de Na(OH) utilizada en el estudio de la influencia de la temperatura fué 0,93 mol/l, ($\rho_{20^\circ\text{C}} = 1,038 \text{ g/cm}^3$ (57)), concentración que determina la siguiente composición del gel inicial:

Conc. Na(OH) diso. inic.	$\frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3}$	$\frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{Na}_2\text{O}}$	$\frac{\text{NaO}_2}{\text{SiO}_2}$	% Na_2O	% SiO_2	% Al_2O_3	Fig. 6.1
0,93	2	42,90	2,27	60,25	26,50	13,25	Pto 1

El grado de agitación se mantuvo constante e igual a 750 t.p.m.

Se realizaron tres experimentos a 27°C, 57°C y 73°C respectivamente.

En las Tablas 5.8, 5.9, 5.10 se resumen los resultados obtenidos, en las Figuras 6.2 y 6.3 se representan gráficamente los resultados indicados.

De los mismos se deduce:

- 1.- El aumento de la temperatura favorece la reactividad del gel inicial, de tal forma que mientras a 27°C no ha comenzado la cristalización a las 9 horas de reacción, a 73°C la conversión es prácticamente total al cabo de 1 hora 47 min.
 - 2.- El efecto de la temperatura es manifiesto: el periodo inicial a 57°C es de 211 minutos y a 73°C, 47,5 minutos (Figuras 6.2 y 6.3, respectivamente).
 - 3.- No sólo disminuye el periodo inicial con la temperatura, sino que también la velocidad de reacción es considerablemente mayor a 73°C.
- ii) Influencia de la concentración de Na(OH) de la disolución inicial.

Los experimentos para el estudio de esta variable, se desarrollaron a 73°C, manteniéndose el grado de agitación en 750 r.p.m.

Se realizaron dos experimentos empleando las concentraciones 0,93 y 2,71 moles/l en la disolución inicial, respectivamente ($\rho_{0,93} = 1,038 \text{ g/cm}^3$, $\rho_{2,71} = 1,105 \text{ g/cm}^3$ 57)).

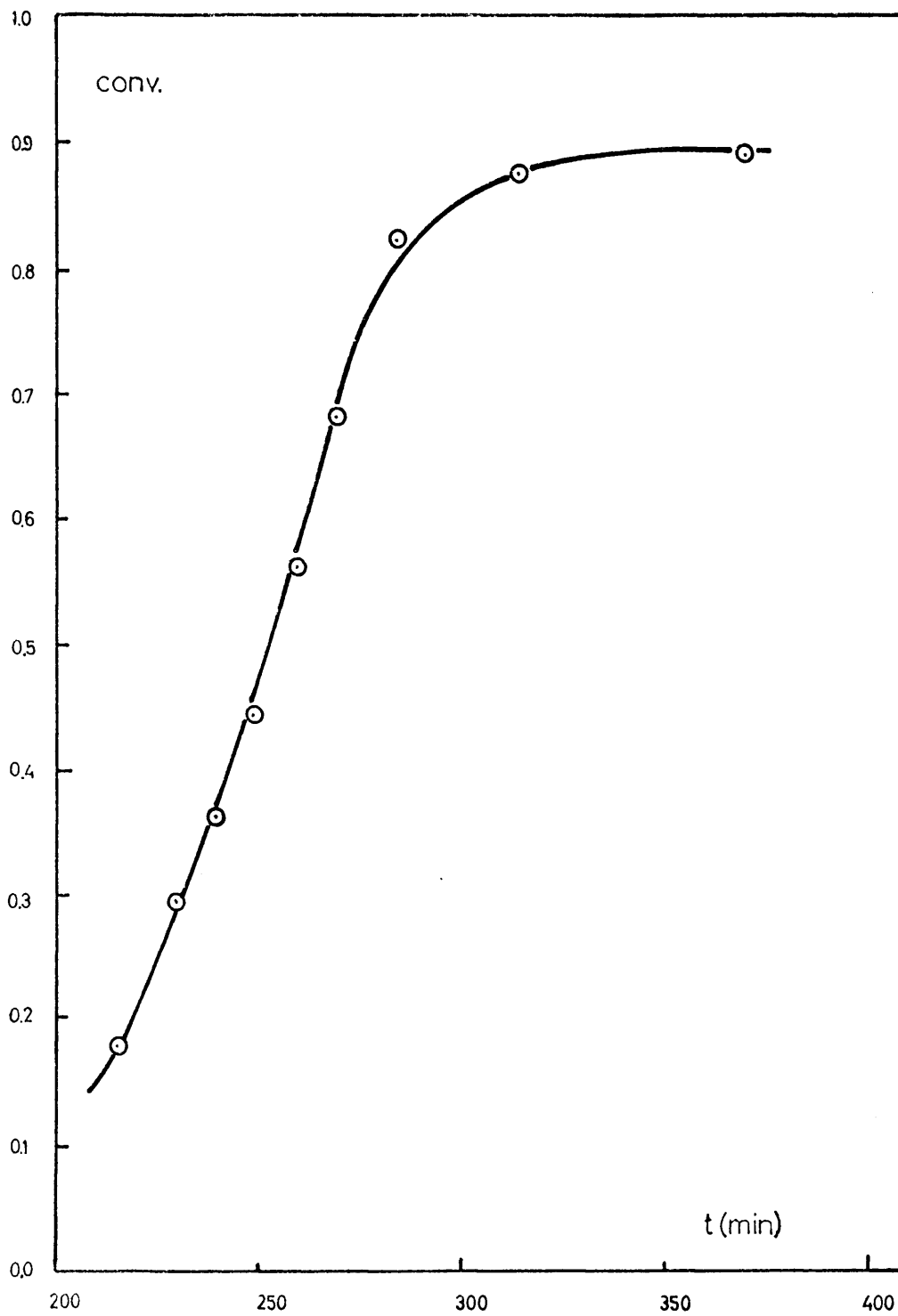


Figura 6.2

Formación de zeolita A de sodio a 57°C; concentración de NaOH de la disolución inicial 0,93 N; grado de agitación 750 r.p.m.

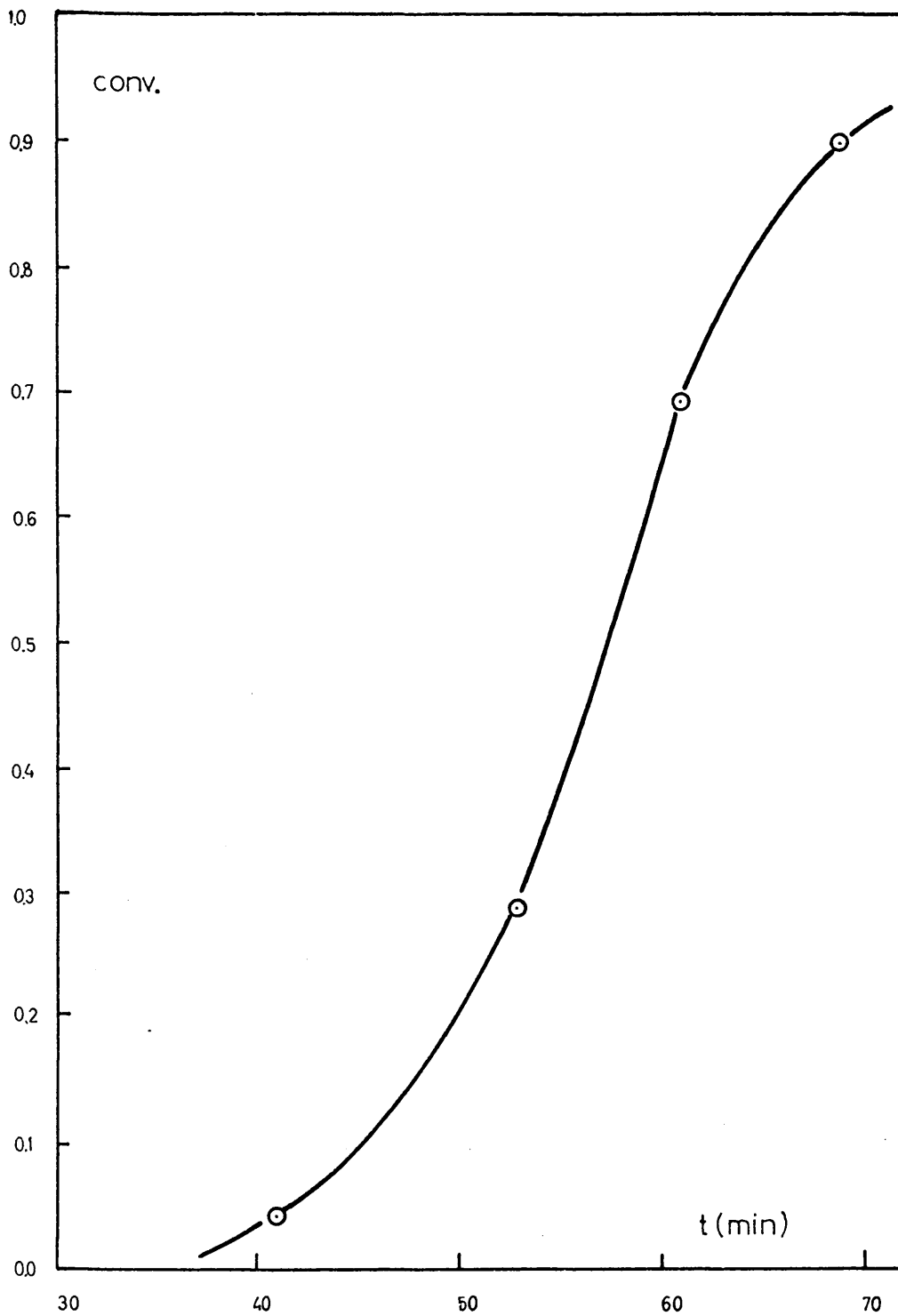


Figura 6.3

Formación de zeolita A de sodio a 73°C; concentración de NaOH de la disolución inicial 0,93 N; grado de agitación 750 r.p.m.

Las relaciones molares y porcentajes molares de los óxidos en el gel inicial correspondientes a las concentraciones de Na(OH) indicadas son las siguientes:

Conc. Na(OH) disol. inic.	$\frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3}$	$\frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{Na}_2\text{O}}$	$\frac{\text{Na}_2\text{O}}{\text{SiO}_2}$	%Na ₂ O	%SiO ₂	%Al ₂ O ₃	Fig. 6.1
0,93	2	42,90	2,27	60,25	26,50	13,25	Pto 1
2,71	2	25,56	3,75	71,45	19,03	9,52	Pto 3

En las Tablas 5.10 y 5.11 se resumen los resultados obtenidos, en las Figuras 6.3 y 6.4 se representan gráficamente dichos resultados.

De los mismos se deduce:

- 1.- Al crecer la concentración de Na(OH) en la disolución inicial aumenta también la reactividad del gel.
- 2.- El efecto de esta variable es bastante marcado aún cuando es bastante inferior al efecto de la temperatura (periodo inicial para [Na(OH)] 0,93 N = 47,5 min, idem para [Na(OH)] 2,71 N = 28 min).
- 3.- La velocidad de reacción crece al aumentar la concentración de Na(OH).

iii) Influencia del grado de agitación.

Los experimentos para el estudio de esta variable se desarrollaron a 73°C, manteniéndose la concentración de Na(OH) de la disolución inicial en el valor 2,71 mol/l, concentración a la cual corresponden las relaciones molares y porcentajes molares de los óxidos indicados en el Apartado ii).

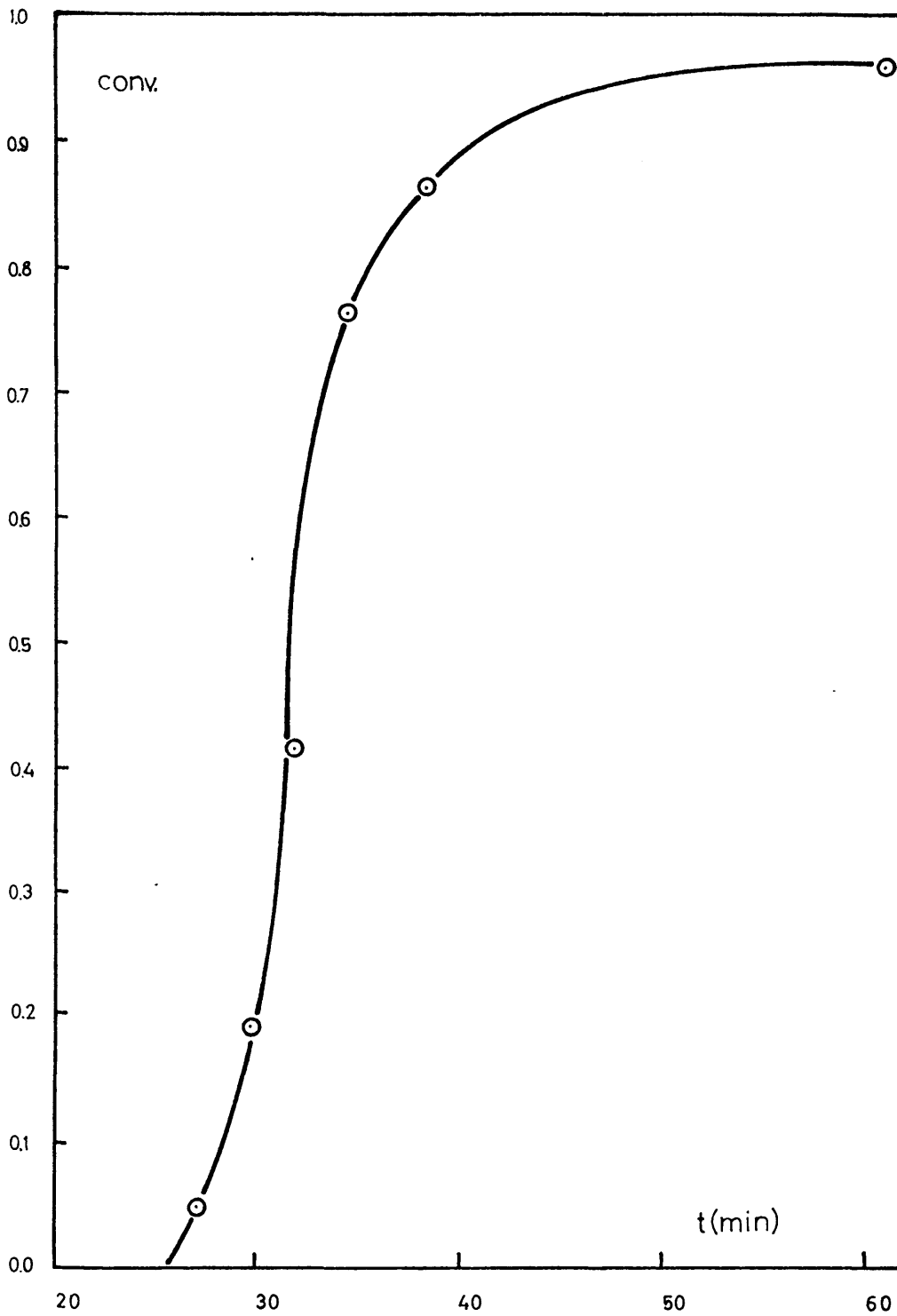


Figura 6.4

Formación de zeolita A de sodio a 73°C; concentración de NaOH de la disolución inicial 2,71 N; grado de agitación 750 r.p.m.

Se realizaron los experimentos a 750 y 250 r.p.m., respectivamente.

En las Tablas 5.11 y 5.12 se resumen los resultados obtenidos, en las Figuras 6.4 y 6.5 se representan gráficamente los mismos.

De ellos se deduce:

- 1.- El incremento de la velocidad de agitación conduce a un aumento de la reactividad del gel inicial.
- 2.- El efecto de esta variable es bastante inferior al de las dos variables anteriores (periodo inicial a 750 r.p.m. = 28 minutos, idem a 250 r.p.m. = 33 minutos).
- 3.- La velocidad de reacción es muy similar en ambos casos.

6.1.5. Propiedades del producto de reacción.

Con objeto de comparar las propiedades del producto de reacción obtenido en diferentes condiciones se realizó un estudio comparativo de las muestras en las que la conversión alcanzada fué mayor.

Las muestras utilizadas, así como las condiciones de su síntesis se relacionan en la Tabla 5.13.

Con cada una de las muestras se realizaron los siguientes ensayos:

- i) Difractograma de rayos X
- ii) Medida del tamaño medio de partículas
- iii) Medida de la capacidad de adsorción de vapor de agua y N_2 .

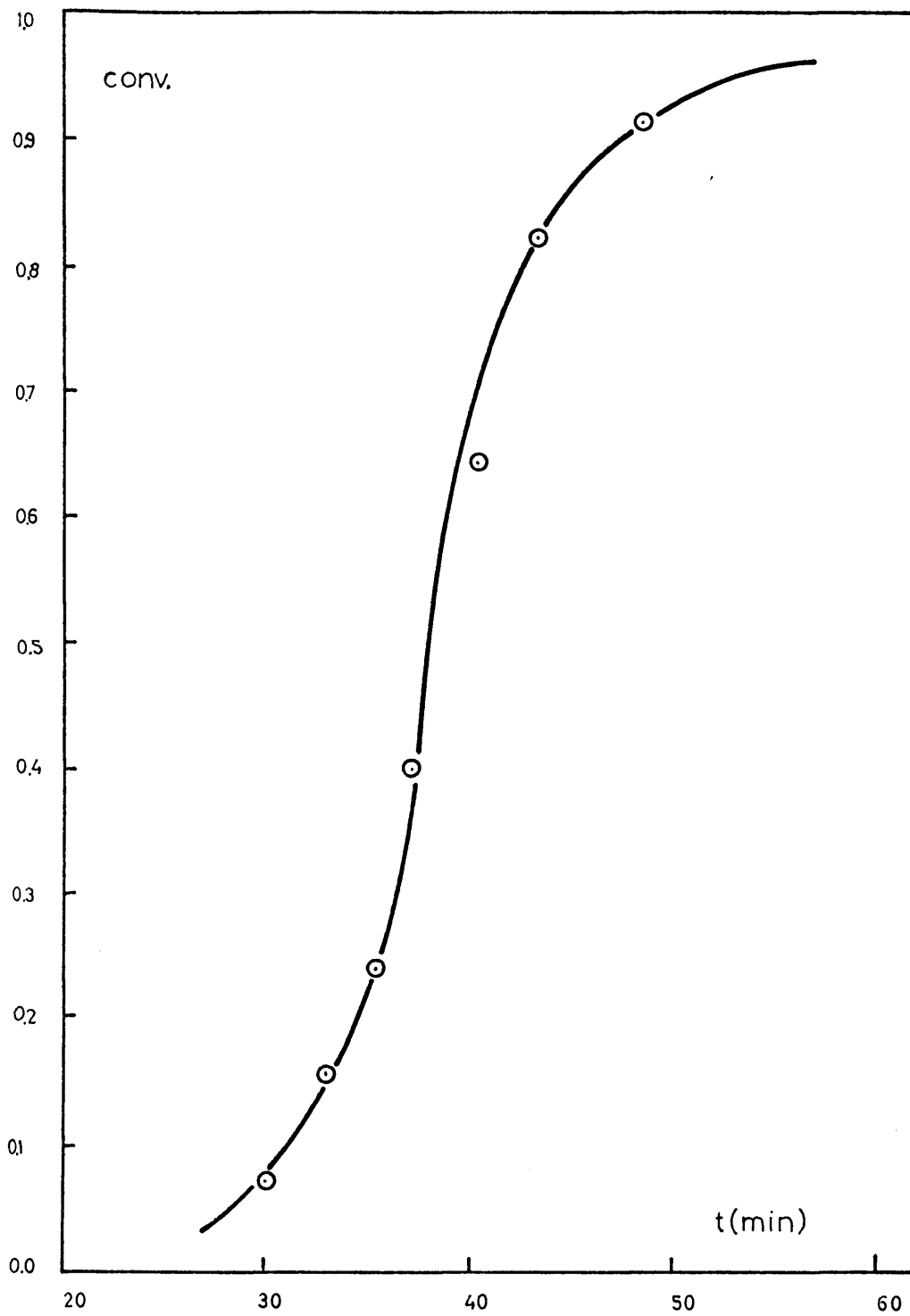


Figura 6.5

Formación de zeolita A de sodio a 73°C; concentración de NaOH de la disolución inicial 2,71 N; grado de agitación 250 r.p.m.

iv) Pruebas de estabilidad térmica

i) Difracción de rayos X.

En las Figuras 5.5, 5.6, 5.7 y 5.8 se presentan los difractogramas correspondientes a las muestras m-1, m-2, m-3 y m-4 de la Tabla 5.13. En todos los casos los difractogramas son idénticos: todas las muestras poseen la misma estructura cristalina.

ii) Medida del tamaño medio de partículas.

Se pulverizó una pequeña parte de muestra que se introdujo en un tubo de ensayo con agua, favoreciendo su dispersión con ondas ultrasónicas.

Se tomó con una pipeta una porción de dispersión, dejando una gota en la rejilla porta-muestra con película de carbono del microscopio electrónico.

Las fotografías obtenidas se presentan en las Figuras 5.9, 5.10, 5.11 y 5.12.

En la Tabla 5.14 se resumen los resultados de la medid a de tamaños.

De los mismos se deduce:

- 1.- El tamaño medio de cristales es muy similar en todos los casos estudiados aun cuando pueden apreciarse ligeras diferencias.
- 2.- Considerando dichas diferencias significativas, puede decirse que el tamaño es mayor a menor temperatura, a menor velocidad de agitación y a menor concentración

de Na(OH) de la disolución inicial, es decir, los cristales constituidos en un intervalo mayor de tiempo son mayores. No obstante, hay que resaltar que prácticamente esta diferencia de tamaño es despreciable teniendo en cuenta las grandes diferencias que existen en los tiempos de cristalización (5,8 horas para la muestra m-4 y 1 hora para la muestra m-2).

iii) Medida de la capacidad de adsorción de vapor de agua y N₂.

La capacidad de adsorción de H₂O se ha determinado a 25°C y 1 atm, en estas condiciones el valor dado para la zeolita A es del 28% (expresado en $\frac{\text{gr H}_2\text{O}}{\text{gr zeolita A}} \cdot 100$)

En la Tabla 5.15 se resumen los valores de las capacidades de adsorción de las muestras estudiadas.

De los mismos se deduce que en todos los casos las capacidades de adsorción son muy similares, no pudiendo decirse que existan diferencias significativas respecto a esta propiedad.

iv) Estabilidad térmica.

Calentadas las muestras objeto de este estudio a 700°C durante 6 horas a 1 atm de presión en el seno del aire todas ellas mantuvieron su estructura cristalina. Sin embargo, calentadas a 800°C durante 2 horas, en las mismas condiciones, todas ellas revierten en B-cristobalita (Tabla 5.16). Es decir, su estabilidad térmica es similar en todos los casos.

De este estudio se deduce que prácticamente todas las muestras son equivalentes en cuanto a las propiedades

comparadas se refiere. De aquí la conveniencia de dirigir el estudio de optimación hacia la obtención de geles iniciales que conduzcan a zeolita A en un tiempo mínimo.

Es decir, se pretenderá delimitar las condiciones de máxima reactividad del gel inicial.

Se ha considerado que la duración del periodo inicial (tiempo necesario para alcanzarse el 15% de conversión) representa con mucha claridad la reactividad del gel, puesto que a menor periodo de inducción corresponde mayor velocidad de cristalización.

Por consiguiente, la optimación se dirigirá a la determinación de los intervalos de los valores de las variables que conducen a un periodo inicial mínimo.

6.2. ESTUDIO DE OPTIMACION

De los métodos de optimación apuntados en el Apartado 9.5.2 del Apéndice se decidió aplicar el método "Box Wil - son" que permite localizar el óptimo del sistema con un número mínimo de experimentos.

6.2.1. Consideraciones preliminares.

i) Elección del objetivo y del modelo.

Para establecer las condiciones de máxima reactividad del gel reaccionante se consideró función objetivo a minimizar la duración del periodo inicial que se definió como el tiempo necesario para alcanzar el 15% de conversión.

Evidentemente cuanto mayor fuera la reactividad del gel menor sería la duración de dicho periodo.

El periodo inicial se ha calculado a partir de las curvas experimentales, que representan conversión de zeolita

frente a tiempo de reacción.

El modelo utilizado es de tipo físico, pues la respuesta del sistema se obtiene por experimentación, ya que no se conocen las ecuaciones que relacionan la función objetivo con las variables de que depende.

ii) Elección de las variables a optimar.

Las distintas variables que intervienen en la formación de la zeolita A de sodio son las siguientes:

- Procedimiento de formación del gel
- Tipo de reaccionantes empleado
- Relación molar SiO_2 : Al_2O_3
- Concentración de $\text{SiO}_3\text{Na}.5\text{H}_2\text{O}$
- Volumen de la disolución inicial
- Temperatura
- Concentración de $\text{Na}(\text{OH})$ de la disolución inicial
- Grado de agitación

De ellas sólo se elegirán las tres últimas como evidentemente mucho más importantes para el estudio de optimación.

Así pues, manteniendo constantes las restantes variables, se trató de encontrar los valores óptimos de las tres elegidas.

- Temperatura
- Grado de agitación
- Concentración de $\text{Na}(\text{OH})$ de la disolución inicial

Para ello se desarrolló el método "Box Wilson" en tres dimensiones, visualizando cada paso del mismo mediante la representación gráfica de los puntos correspondientes a los tres valores de las variables en cada reacción, en un espacio tridimensional en cuyos ejes de coordenadas se representan los valores de las mismas.

Los valores asignados a las variables mantenidas fijas a lo largo de todos los experimentos fueron los siguientes:

- Procedimiento de constitución del gel: procedimiento A (Apartado 6.1.1)

- Tipo de reaccionantes empleados: $\text{SiO}_2\text{Na}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, AlO_2Na , NaOH

- Relación molar $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 = 2$ (estequiométrica)

- Concentración del $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O} = 0.6002 \text{ mol/l}$.

- Volumen de la disolución inicial = 500 ml.

Estos valores se tomaron siguiendo un criterio lógico, según se discuten en el Apartado 6.1 de experimentos previos.

Así, cada punto del espacio tridimensional en el cual se desarrolla la búsqueda del óptimo quedará definido por las tres coordenadas.

$P = (X, Y, Z) = t^a (\text{°C}), \text{NaOH} \left(\frac{\text{mol}}{1} \right), \text{Grado agit. (r.p.m)}$

iii) Elección del punto base y factores de escala.

Se realizó mediante un primer diseño 2^3 factorial

a) Punto base del 1^{er} diseño 2^3 factorial previo y factores de escala.

El punto base del citado diseño se eligió teniendo en cuenta los resultados obtenidos del estudio previo de las variables controlables.

Las coordenadas correspondientes a dicho punto se expresan en el Apartado 5.2.1. i) del Capítulo Resultados.

Los factores de escala vienen definidos por la ecuación [13] del Apartado 9.5.3. i) del Apéndice y se han elegido teniendo en cuenta la influencia de las variables controlables sobre la respuesta, observada en los experimentos previos.

Los valores dados a los mismos han sido expresados también en el indicado Apartado 5.2.1. i) del Capítulo de Resultados.

b) Matriz de diseño.

De acuerdo con lo indicado en el Apartado 9.5.3. i) del Apéndice (ecuación [20]), y para el caso de un diseño 2^3 factorial, la matriz de diseño viene dada por:

$$\begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & -1 \\ 1 & -1 & 1 \\ 1 & -1 & -1 \\ -1 & 1 & 1 \\ -1 & 1 & -1 \\ -1 & -1 & 1 \\ -1 & -1 & -1 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

c) Matriz de las variables independientes.

La relación que liga las variables independientes con las coordenadas del punto base elegido viene dada por la ecuación [16] del Apartado 9.5.3. i) del Apéndice y en nuestro caso tendremos:

$$\xi_1 = \bar{\xi}_1 + S_1 X_1$$

$$\xi_2 = \bar{\xi}_2 + S_2 X_2$$

$$\xi_3 = \bar{\xi}_3 + S_3 X_3$$

Donde X_1 , X_2 y X_3 son las coordenadas del primer punto experimental a realizar. En la Tabla 5.17 de Resultados se dan los valores para todos los puntos correspondientes a la matriz de las variables independientes, es decir, de todos los experimentos a realizar.

Las Tablas 5.18, 5.19, 5.20, 5.21, 5.22, 5.9, 5.23, 5.24, 5.25, 5.26, 5.27, y 5.28 del Capítulo de Resultados resume los resultados obtenidos.

En la Figura 6.6 se representan también los resultados obtenidos, expresándose junto a cada punto del diseño experimental el periodo inicial correspondiente expresado en minutos.

d) Ajuste de una superficie de respuesta a la subregión estudiada.

Los datos obtenidos se ajustaron a una ecuación de primer orden, según se especifica en el Apartado 9.5.3.ii) del Apéndice, que representa la superficie de respuesta que resulta ser:

$$Y = 72,85 - 74,85 X_1 + 0,65 X_2 - 20,65 X_3$$

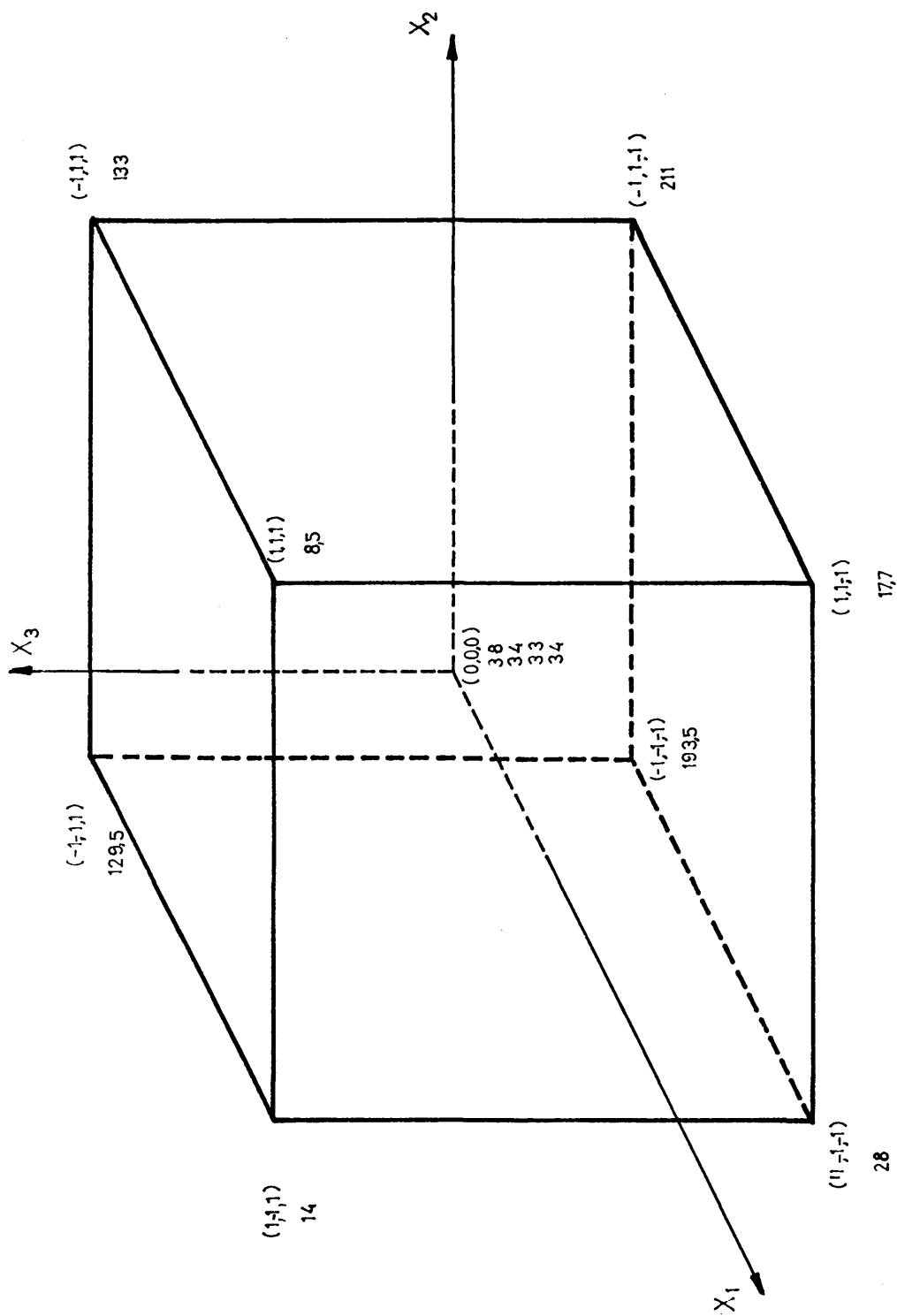


Figura 6.6
1er Diseño 2^3 factorial previo al inicial

El estudio de la significación de la superficie ajustada fué realizado mediante el análisis de la varianza, tal como se indica en el Apartado 9.5.3. ii) del Apéndice y los resultados obtenidos se dan en la Tabla 6.2.

De la comparación de los valores obtenidos para el parámetro "F" experimental y para el parámetro "F" tabulado se deduce:

- La ecuación no es globalmente significativa a ningún nivel de probabilidad.

Dado que el modelo polinomial de primer grado no se ajusta a los resultados obtenidos se procedió a contraer la totalidad del diseño por considerar este hecho, a la vista de las grandes diferencias en las respuestas obtenidas, una consecuencia de la amplitud excesiva de la región inicialmente estudiada. El nuevo diseño 2^3 factorial planteado es la base del método "Box Wilson" expuesto a continuación. El nuevo punto central y factores de escala se representan en el Apartado 5.2.2 i)

6.2.2. Aplicación del método de optimación de "Box Wilson".(58)

Concretamente las etapas del método son:

- i) Diseño experimental alrededor del punto inicial.
- ii) Ajuste de una superficie de respuesta a la subregión estudiada.
- iii) Desplazamiento de las condiciones operativas en dirección al óptimo.
- iv) Diseño experimental en la subregión aceptada como óptima.
- v) Interpretación de la superficie de respuesta en esta subregión óptima.

TABLA 6.2

Análisis de la varianza del 1er diseño 2^3 factorial previo

Causa de variación	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Media cuadrática	"F" exp.	"F" tab. 99%	Nivel de signif.
total	122633,00	12	---	---	---	---
b_1	44820,18	1	---	---	---	---
b_2	3,38	1	---	---	---	---
b_3	3411,38	1	---	---	---	---
b_0	63685,47	1	---	---	---	---
Residual	10712,59	8	---	---	---	---
Error	14,75	3	4,917	---	---	---
Desajuste	10697,84	5	2139,57	435,13	28,2	---

A continuación se desarrolla cada una de estas etapas:

i) 2º Diseño experimental alrededor del punto inicial

a) Punto base del diseño 2^3 factorial

Como punto base para la realización de 2º diseño fué elegido el punto representado en el Apartado de Resultados 5.2.2. i), teniendo en cuenta los resultados obtenidos del estudio del 1er diseño 2^3 factorial previo, que se resumen en el Apartado 6.2.1.iii).

En general, la respuesta η a optimar, en nuestro caso el periodo inicial, está relacionada con las variables controlables del proceso, según una relación desconocida tal como se indica mediante la ecuación [11] del Apartado 9.5.3. i) del Apéndice.

Las coordenadas del punto base ($\bar{\xi}_1, \bar{\xi}_2, \bar{\xi}_3$) son las siguientes:

Temperatura: $\bar{\xi}_1 = 81^\circ\text{C}$

Grado de agitación: $\bar{\xi}_2 = 500 \text{ r.p.m}$

Concentr. inicial de Na(OH): $\bar{\xi}_3 = 1,82 \text{ mol/l}$

b) Factores de escala

Vienen definidos por la ecuación [13] del Apartado 9.5.3.i) del Apéndice y se han elegido teniendo en cuenta la influencia de las variables controlables sobre la respuesta en el estudio realizado del 1er diseño 2^3 factorial previo. Los valores dados a los mismos han sido expresados en el Apartado 5.2.2.i) del Capítulo de resultados.

c) Matriz de diseño

De acuerdo con lo indicado en el Apartado 9.5.3. i) del Apéndice, la matriz de diseño es la misma que la indicada en el Apartado 6.2.1iii) de este mismo Capítulo.

d) Matriz de las variables independientes

En la Tabla 5.29 del Capítulo de Resultados se dan los valores para todos los puntos correspondientes a la matriz de las variables independientes, es decir, de todos los experimentos a realizar. La citada Tabla se ha construido de igual forma a la indicada en el Apartado 6.2.1.iii) c), considerando el nuevo punto central y los nuevos factores de escala de este diseño.

Las Tablas 5.18, 5.19, 5.20, 5.21, 5.11, 5.10, 5.12, 5.30, 5.31, 5.22, 5.33 y 5.34 del Capítulo de Resultados resumen los resultados obtenidos.

En la Figura 6.7 se representan también los resultados obtenidos, expresándose junto a cada punto del diseño experimental el periodo inicial correspondiente expresado en minutos.

ii) Ajuste de una superficie de respuesta a la subregión estudiada.

Los datos obtenidos se ajustaron a una ecuación de 1^{er} orden según se especifica en el Apartado 9.5.3. ii) del Apéndice, que representa la superficie de respuesta la cual resulta ser:

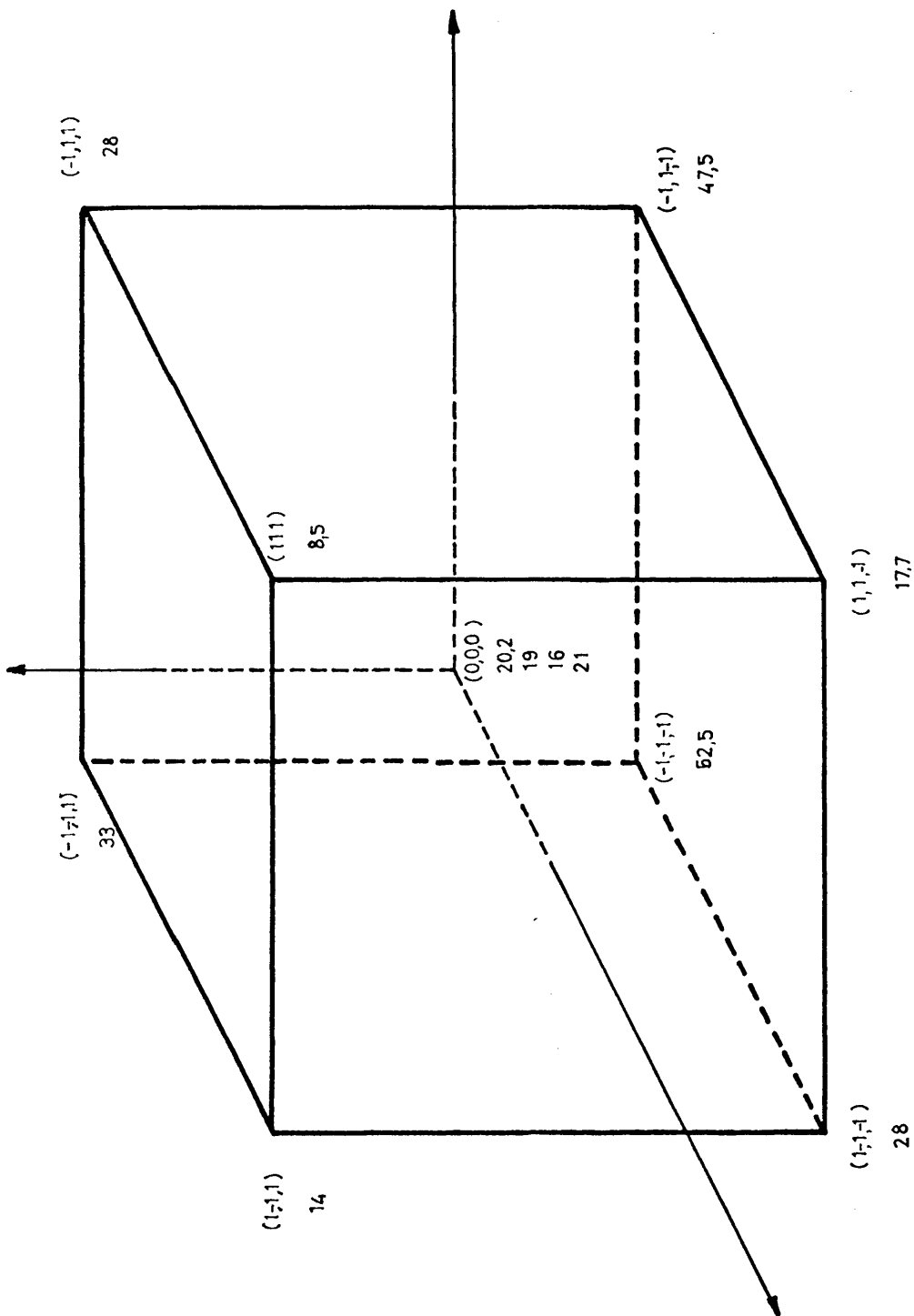


Figura 6.7

2º Diseño 2³ factorial inicial

$$Y = 25,450 - 11,600 X_1 - 3,225 X_2 - 7,775 X_3$$

Es estudio de la significación de la superficie ajustada fué realizado mediante el análisis de la varianza, tal como se indica en el Apartado 9.5.3.ii) del Apéndice y los resultados obtenidos se dan en la Tabla 6.3.

De la comparación de los valores obtenidos para el parámetro "F" experimental y para el parámetro "F" tabulado, se deducen las siguientes conclusiones:

- La ecuación es globalmente significativa al nivel de probabilidad del 99%.

- Los coeficientes b_1 y b_3 asociados a las variables temperatura y concentración inicial de Na(OH), respectivamente, son estadísticamente significativos a nivel del 99%, por tanto la influencia de estas dos variables sobre la respuesta es real.

- El coeficiente b_2 asociado al grado de agitación no es significativo al nivel de probabilidad del 99%, por tanto éste no ejerce influencia sobre el periodo inicial dentro del intervalo de variación estudiado.

Para confirmar las dos últimas conclusiones sobre la significación de los coeficientes, se ha realizado su cálculo a partir de los errores típicos, tal como se indica en el Apartado 9.5.5 del Apéndice. Los resultados obtenidos fueron:

$$\text{Error típico del coeficiente } b_1 = \text{E.T } (b_1) = 0,7754$$

$$\text{Error típico del coeficiente } b_2 = \text{E.T } (b_2) = 0,7754$$

$$\text{Error típico del coeficiente } b_3 = \text{E.T } (b_3) = 0,7754$$

TABLA 6.3

Análisis de la varianza del 2º diseño inicial 2 ³ factorial							
Causa de variación	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Media cuadrática	"F" exp.	"F" tab. 99%	Nivel de signif.	
total	9717,080	12	---	---	---	---	
b ₁	1076,480	1	1076,480	223,8	34,1	99%	
b ₂	83,205	1	83,205	17,30	34,1	---	
b ₃	483,605	1	483,605	100,54	34,1	99%	
b ₀	7772,430	1	---	---	---	---	
Residual	301,360	8	---	---	---	---	
Error	14,43	3	4,810	---	---	---	
Desajuste	286,93	5	57,386	11,93	28,2	99%	

Parámetro de significación del coeficiente $b_1:t_1=-14,96$

Parámetro de significación del coeficiente $b_2:t_2=-4,16$

Parámetro de significación del coeficiente $b_3:t_3=-10,03$

Por consiguiente, la significación de los coeficientes b_1 y b_3 resulta ser del 99% puesto que los valores de los parámetros t_1 y t_3 (59) están fuera del intervalo de prohibición $\pm 5,84$ para esta significación. No sucede igual para b_2 , puesto que el valor t_2 está dentro del intervalo de prohibición citado.

Como se ha indicado en el Apartado 9.5.3 ii) del Apéndice, la no significación del factor b_2 asociado a la variable grado de agitación puede ser debido a una unidad de escala pequeña o bien a que el sistema es independiente del factor. En la presente investigación se ha optado por igualar el coeficiente a cero (es cero estadísticamente) en beneficio de una experimentación a grado de agitación constante sin perjuicio de estudiar posteriormente la influencia de este factor.

Por consiguiente la ecuación de la superficie de respuesta alrededor del punto inicial es:

$$Y = 25,45 - 11,60 X_1 - 7,77 X_3$$

la cual, expresada en función de las variables controlables corresponde a:

$$\eta = 158,76 - 1,45 \xi_1 - 8,74 \xi_3$$

Ecuación de orden uno que relaciona el periodo inicial con la temperatura y la concentración inicial de Na(OH) en un entorno próximo a 500 r.p.m.

iii) Desplazamiento de las condiciones operativas en dirección al óptimo.

Determinada la superficie de respuesta en esta primera región, se realizaron experimentos a lo largo de la línea de máxima pendiente a dicha superficie, a fin de localizar otro punto base que permitiera realizar un nuevo diseño factorial.

De acuerdo con lo expresado en el Apartado 9.5.3iii) del Apéndice, las ecuaciones representativas de la línea de máxima pendiente son (ecuaciones 46-a y 46-c):

$$\mu X_1 = -11,600$$

$$\mu X_3 = -7,775$$

donde μ viene dada por la ecuación 47 -a del citado Apartado del Apéndice:

$$\mu = \frac{8,063}{p}$$

En la Tabla 5.35 del Capítulo de Resultados se dan los valores de las distintas variables que representan los experimentos a realizar a lo largo de la línea de máxima pendiente. Dichos experimentos se han programado de tal forma que p adquiera valores crecientes a partir de $p = 1$ y con incrementos constantes e iguales a 0,25.

Los resultados se resumen en las Tablas 5.36, 5.37, 5.38 y 5.39 del Capítulo de Resultados.

En la Tabla 6.4 se resumen los resultados obtenidos y en la Figura 6.8 se ha representado la proyección del diseño inicial en el plano grado de agitación 500 r.p.m. así como

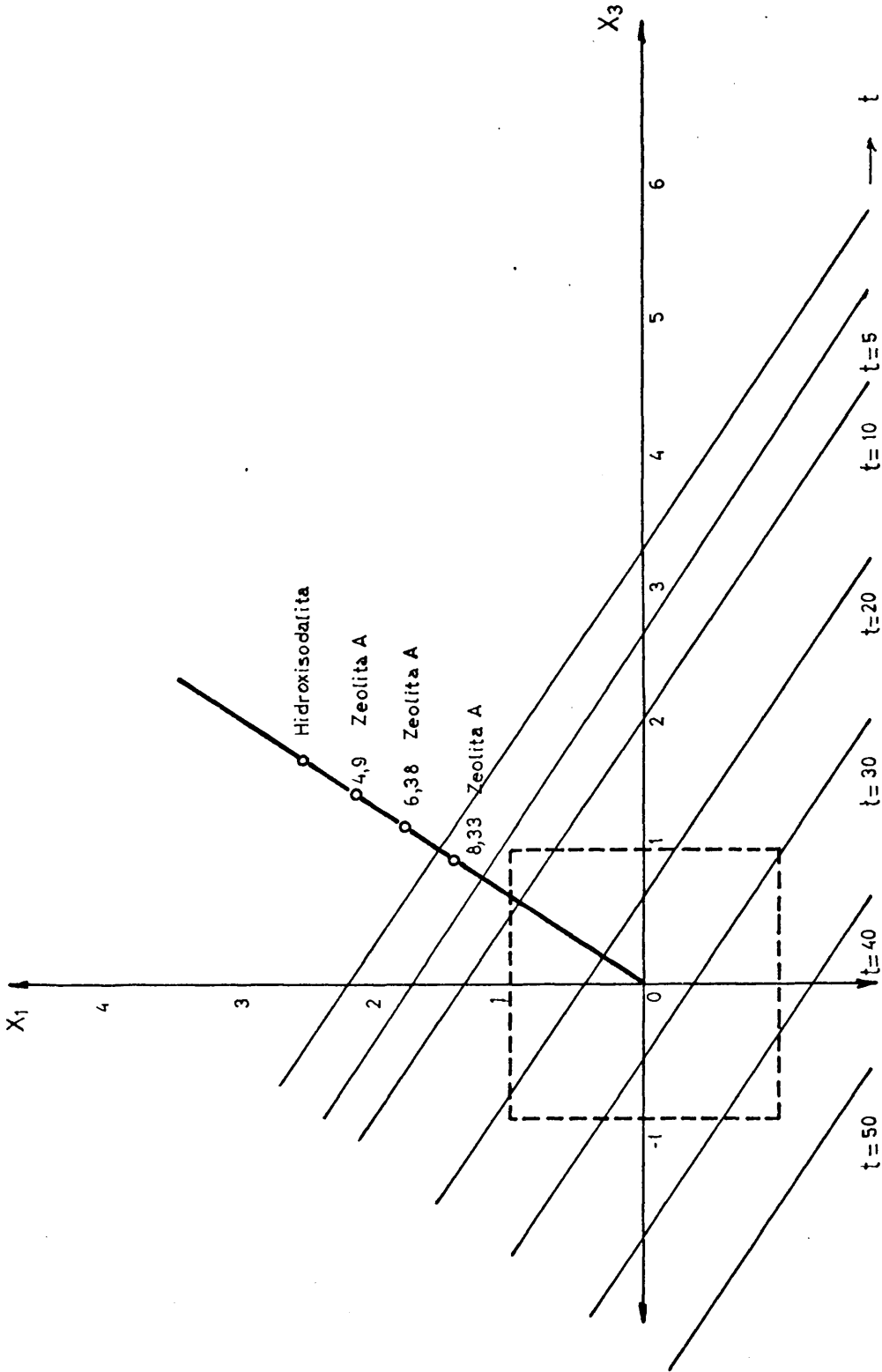


Figura 6.8

Proyección del 2º diseño en el plano $G_A = 500$ r.p.m.: línea de ascenso

TABLA 6.4

Experimentos sobre la recta de ascenso						
Nº de experim.	Niveles standard		Variables independientes		Periodo inicial	Producto
	x_1	x_3	ξ_1	ξ_3		
1	1,439	0,964	92,5	2,67	8,33	zeolita A
2	1,798	1,205	95,4	2,89	6,38	zeolita A
3	2,158	1,446	98,3	3,10	4,90	zeolita A
4	2,518	1,688	101,1	3,30	---	Hidroxisoda- lita
			°C	mol./l	min.	

las líneas de respuesta constante estimadas mediante la ecuación de la superficie de respuesta, la línea de ascenso y los resultados obtenidos en este plano $X_2 = 0$.

Puede observarse que el periodo inicial decrece a medida que se asciende por la línea de máxima pendiente hasta el valor 4.9 minutos. El producto obtenido en el experimento nº 4 de los realizados en la línea de ascenso es una fase cristalina diferente de la zeolita A, identificada mediante difracción de rayos X como Hidroxisodalita. De ello se deduce que se ha alcanzado la zona límite de trabajo para las variables estudiadas por lo que parece aconsejable estudiar con detenimiento la zona.

iv) 3^{er} Diseño experimental en la subregión aceptada como óptima.

a) Punto base del diseño 2^2 factorial

Este punto queda fijado por la técnica secuencial seguida dados los resultados observados en los experimentos realizados a lo largo de la línea de máxima pendiente.

Sus coordenadas son:

Temperatura - - - - - 96.8°C

Concentración inicial de Na(OH)- 3.0 N

Grado de agitación - - - - - 500 r.p.m

b) Factores de escala

Vienen impuestos por los resultados obtenidos en los experimentos realizados a lo largo de la línea de máxima pendiente. Sus valores se dan en el Apartado 5.2.4.i) de resultados.

c) Matriz de diseño

De acuerdo con lo indicado en el Apartado 9.5.3.i) del Apéndice y para el caso de un diseño 2^2 factorial, la matriz de diseño viene dada por:

$$\begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \\ -1 & 1 \\ -1 & -1 \\ 0 & 0 \\ 0 & 0 \\ 0 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}$$

d) Matriz de las variables independientes

En la Tabla 5.40 de Resultados, se dan los valores para todos los puntos correspondientes a la matriz de las variables independientes, es decir, de todos los experimentos a realizar. La citada Tabla se ha construido de igual forma a la indicada en el Apartado 6.2.1.ii), para el caso de un diseño 2^2 factorial considerando el punto central y factores de escala pertinentes.

Las Tablas 5.41 a 5.48 resumen los resultados obtenidos. En la Figura 6.9 se representan los resultados obtenidos, expresándose junto a cada punto del diseño experimental el periodo inicial correspondiente expresado en minutos.

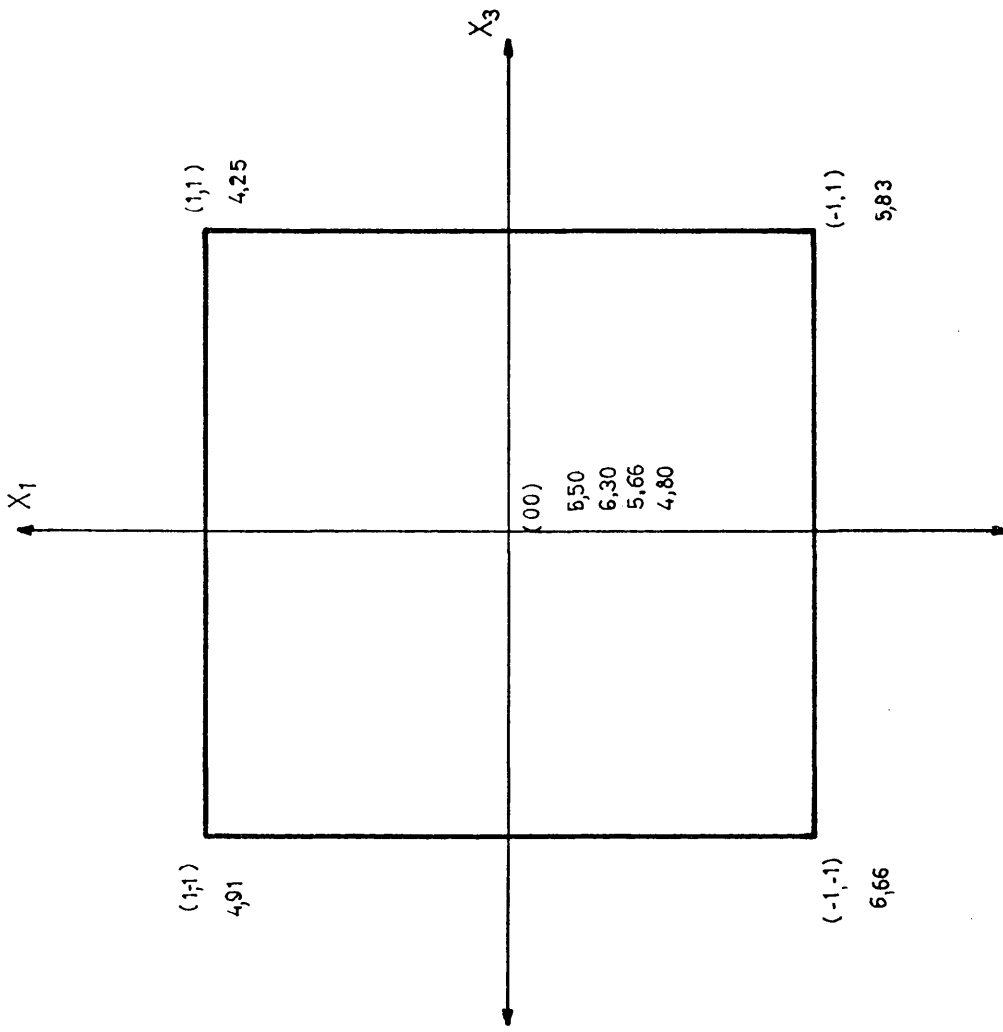


Figura 6.9

3er Diseño 2^2 factorial en la subregión óptima. Poyección en el plano $G_A = 500$ r.p.m.

v) Interpretación de la superficie de respuesta en esta subregión óptima.

Los datos obtenidos se ajustaron a una ecuación de 1^{er} orden según se especifica en el Apartado 9.5.3.ii) del Apéndice, que representa la superficie de respuesta la cual resulta ser:

$$Y = 5,49 - 0,83 X_1 - 0,37 X_3$$

Para estudiar el grado de significación de esta superficie de respuesta se procedió de nuevo a un análisis de la varianza. Los resultados obtenidos se dan en la Tabla 6.5.

De la comparación de los valores obtenidos para el parámetro "F" experimental y "F" tabulado se deducen las siguientes conclusiones:

- La ecuación es globalmente significativa al nivel de probabilidad del 99%.

- Los coeficientes b_1 y b_3 asociados a las variables temperatura y concentración inicial de Na(OH) no son estadísticamente significativos. Por tanto para el intervalo de variación estudiado, estas variables no tienen influencia sobre la respuesta del sistema.

Para confirmar esta última conclusión sobre la significación de los coeficientes se ha realizado su cálculo a partir de los errores típicos. Los resultados obtenidos fueron:

Error típico del coeficiente $b_1 = 0,2179$

Error típico del coeficiente $b_3 = 0,2179$

Parámetro de significación del coeficiente $b_1: t_1 = 3,82$

Parámetro de significación del coeficiente $b_3: t_3 = 1,71$

TABLA 6.5

Análisis de la varianza del 3er diseño 2 ² factorial							
Causa de variación	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Media cuadrática	"F" exp.	"F" tab. 99%	Nivel de signif.	
total	245,53	12	---	---	---	---	
b ₁	2,77	1	2,77	7,28	34,1	---	
b ₃	0,55	1	0,55	1,46	34,1	---	
b ₀	241,01	1	---	---	---	---	
Residual	1,19	5	0,24	---	---	---	
Error	1,14	3	0,38	---	---	---	
Desajuste	0,05	2	0,025	0,065	30,8	99%	

Por consiguiente, todos los coeficientes resultan ser no significativos al nivel de probabilidad elegido puesto que los valores de los parámetros t_1 y t_3 (59) están dentro del intervalo prohibitivo $\pm 5,84$, viniendo dada la superficie de respuesta por la ecuación:

$$Y = 5,49 \pm 1,27$$

Como puede observarse se ha llegado a una subregión óptima en el espacio de las variables elegidas, para el cual el periodo inicial es mínimo y por no existir dirección de máxima pendiente, el estudio experimental no puede proseguirse.

Resta únicamente realizar en la subregión óptima el estudio de la influencia de la variable grado de agitación.

6.2.3. Estudio del grado de agitación en la subregión óptima.

i) Significación de la variable grado de agitación en la subregión óptima.

En primer lugar se procedió a realizar un 4º diseño 2^3 factorial de tres variables, es decir, incluyendo de nuevo la variable grado de agitación con objeto de comprobar la significación de dicha variable en la subregión óptima.

a) Punto base en el diseño 2^3 factorial y factores de escala.

Este punto es el mismo que se ha empleado para el ajuste de una superficie de respuesta en la subregión óptima. Sus coordenadas se dan en el Apartado 6.2.2 iv)

Los factores de escala correspondientes a las variables temperatura y concentración inicial de Na(OH) son los mismos que los que se han empleado para el ajuste de una superficie en la subregión óptima.

Sus valores se dan en el Apartado 5.2.5 de Resultados.

El factor de escala correspondiente a la variable grado de agitación, introducida nuevamente en este diseño, es el mismo que el que se ha empleado para el ajuste de una superficie de respuesta en la región inicial.

Su valor se da en el Apartado 5.2.2. i).

Resumiendo, los factores de escala del diseño que nos ocupa son:

$$S_1 = 3 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$S_2 = 250 \text{ r.p.m.}$$

$$S_3 = 0,3 \text{ mol/l.}$$

y el punto central P (96,8 °C, 3,0 mol/l, 500 r.p.m.)

b) Matriz de diseño

De acuerdo con lo indicado en el Apartado 9.5.3.i) del Apéndice, la matriz de diseño es la misma que la indicado en el Apartado 6.2.1.iii) de este mismo Capítulo.

c) Matriz de las variables independientes

En la Tabla 5.49 de Resultados se dan los valores para todos los puntos correspondientes a la matriz de las variables independientes, es decir, de los experimentos a realizar. Como puede observarse sólo es preciso la realización de los ocho primeros , los cuatro restantes son comunes a los realizados para el estudio de la subregión óptima. La citada Tabla se ha construido de igual forma a la indicada en el Apartado 6.2.1.ii), considerando el nuevo punto central y los nuevos factores de escala de este diseño.

Las Tablas 5.50 a 5.57 y 5.45 a 5.48 resumen los resultados obtenidos.

En la Figura 6.10 se representan los resultados obtenidos, expresándose junto a cada punto del diseño experimental el periodo inicial correspondiente expresado en minutos.

- d) Interpretación de la superficie de respuesta ajustada a la región estudiada.

Los datos obtenidos se ajustaron a una ecuación de 1^{er} orden según se especifica en el Apartado 9.5.3.ii) del Apéndice, que representa la superficie de respuesta, la cual resulta ser:

$$Y = 7,51 - 1,22 X_1 - 2,88 X_2 - 0,34 X_3$$

Para estudiar el grado de significación de esta superficie de respuesta se procedió de nuevo a un análisis de la varianza. Los resultados obtenidos se dan en la Tabla 6.6

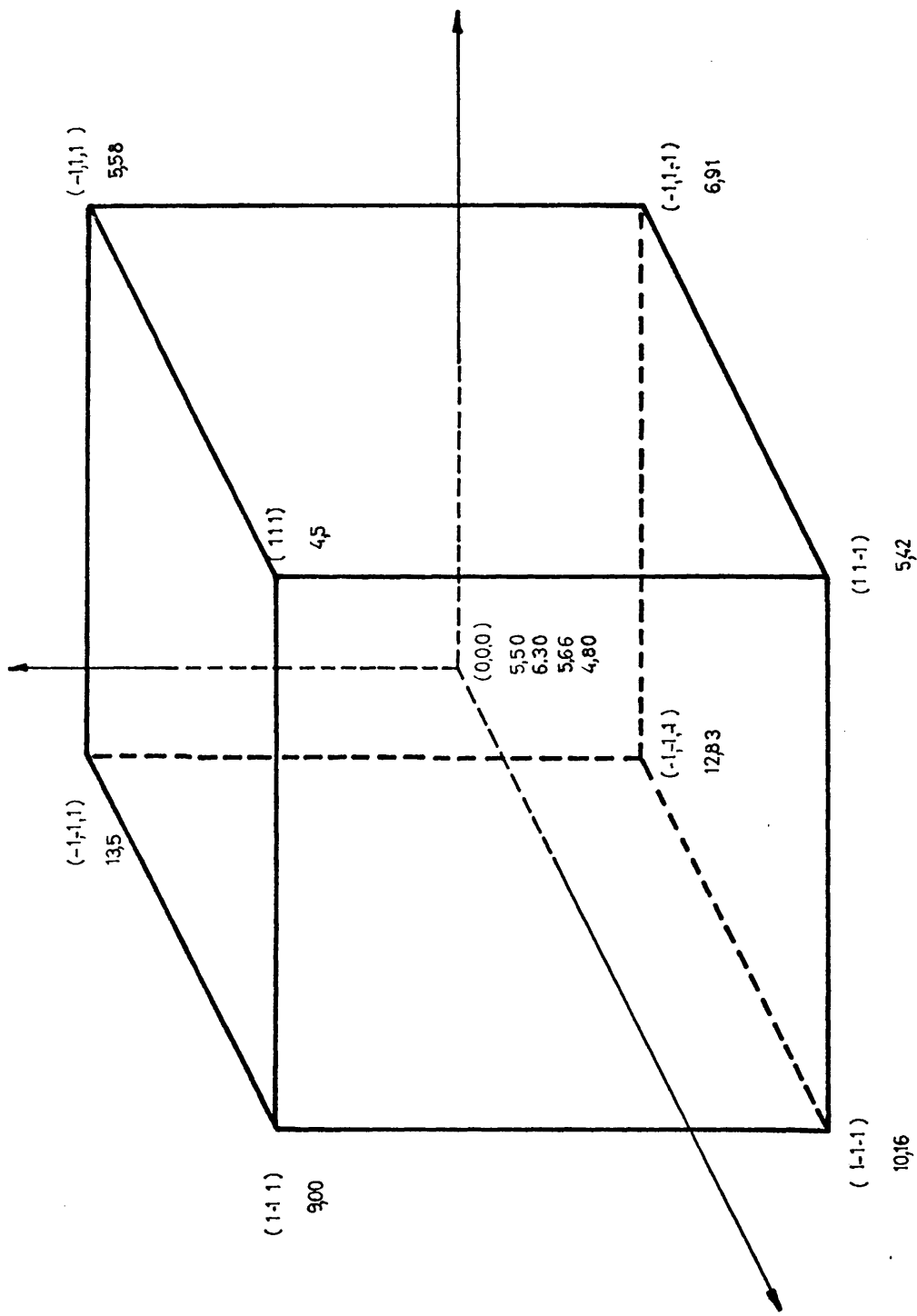


Figura 6.10

4º Diseño 2³ factorial en la subregión óptima

TABLA 6.6

Análisis de la varianza del 4º diseño 2 ³ factorial							
Causa de variación	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Media cuadrática	"F" exp.	"F" tab. 99%	Nivel de signif.	
total	784,61	12	---	---	---	---	
b ₁	11,86	1	11,78	31,24	34,1	---	
b ₂	66,59	1	66,59	175,42	34,1	99%	
b ₃	0,94	1	0,94	2,47	34,1	---	
b ₀	677,40	1	---	---	---	---	
Residual	27,90	8	---	---	---	---	
Error	1,14	3	0,38	---	---	---	
Desajuste	26,68	5	5,34	14,06	28,2	99%	

De la comparación de los valores obtenidos para el parámetro "F" experimental y "F" tabulado se deducen las siguientes conclusiones:

- La ecuación es globalmente significativa a nivel de probabilidad del 99%.

- El coeficiente b_2 asociado a la variable grado de agitación es significativo al nivel de probabilidad del 99%.

- Los coeficientes b_1 y b_3 asociados a las variables temperatura y concentración inicial de Na(OH) no son significativas al nivel de probabilidad elegido.

Para confirmar esta última conclusión sobre la significación de los coeficientes se ha realizado su cálculo a partir de los errores típicos. Los resultados obtenidos fueron:

Error típico del coeficiente $b_1 = 0,2178$

Error típico del coeficiente $b_2 = 0,2178$

Error típico del coeficiente $b_3 = 0,2178$

Parámetro de significación del coeficiente $b_1 = -5,59$

Parámetro de significación del coeficiente $b_2 = -13,25$

Parámetro de significación del coeficiente $b_3 = -1,57$

Por consiguiente, la significación del coeficiente b_2 resulta ser del 99% puesto que el valor del parámetro t_2 (59) está fuera del intervalo de prohibición $\pm 5,84$ para esta significación, no sucede igual para b_1 y b_3 puesto que los valores

t_1 y t_3 están dentro del intervalo de prohibición citado.

De esta forma queda probada la significación de la variable grado de agitación en la sub-región óptima.

ii) Influencia de la variable grado de agitación en la sub-región óptima.

Los datos experimentales resumidos en las Tablas 5.50, 5.41 a) y b), 5.52 correspondientes a los experimentos realizados a $99,8^\circ\text{C}$ y concentración inicial de Na(OH) $3,3 \text{ mol/l}$ a tres diferentes velocidades de agitación: 750,500 y 250 r.p.m. respectivamente, se han reproducido conjuntamente en la Figura 6.11.

Los datos experimentales resumidos en las Tablas 5.51, 5.42 a) y b), 5.53 correspondientes a los experimentos realizados a $99,8^\circ\text{C}$ y concentración inicial de Na(OH) $2,7 \text{ mol/l}$. a tres diferentes velocidades de agitación: 750,500 y 250 r.p.m. respectivamente, se han reproducido conjuntamente en la Figura 6.12.

Los datos experimentales resumidos en las Tablas 5.54, 5.43 a) y b), 5.56 correspondientes a los experimentos realizados a $93,8^\circ\text{C}$ y concentración inicial de Na(OH) $3,3 \text{ mol/l}$., a tres velocidades de agitación: 750,500 y 250 r.p.m. respectivamente, se han reproducido conjuntamente en la Figura 6.13.

Los datos experimentales resumidos en las Tablas 5.55, 5.44 a) y b), 5.57 correspondientes a los experimentos realizados a $93,8^\circ\text{C}$ y concentración inicial de Na(OH) $2,7 \text{ mol/l}$ a tres velocidades de agitación: 750,500 y 250, respectivamente, se han reproducido conjuntamente en la Figura 6.14.

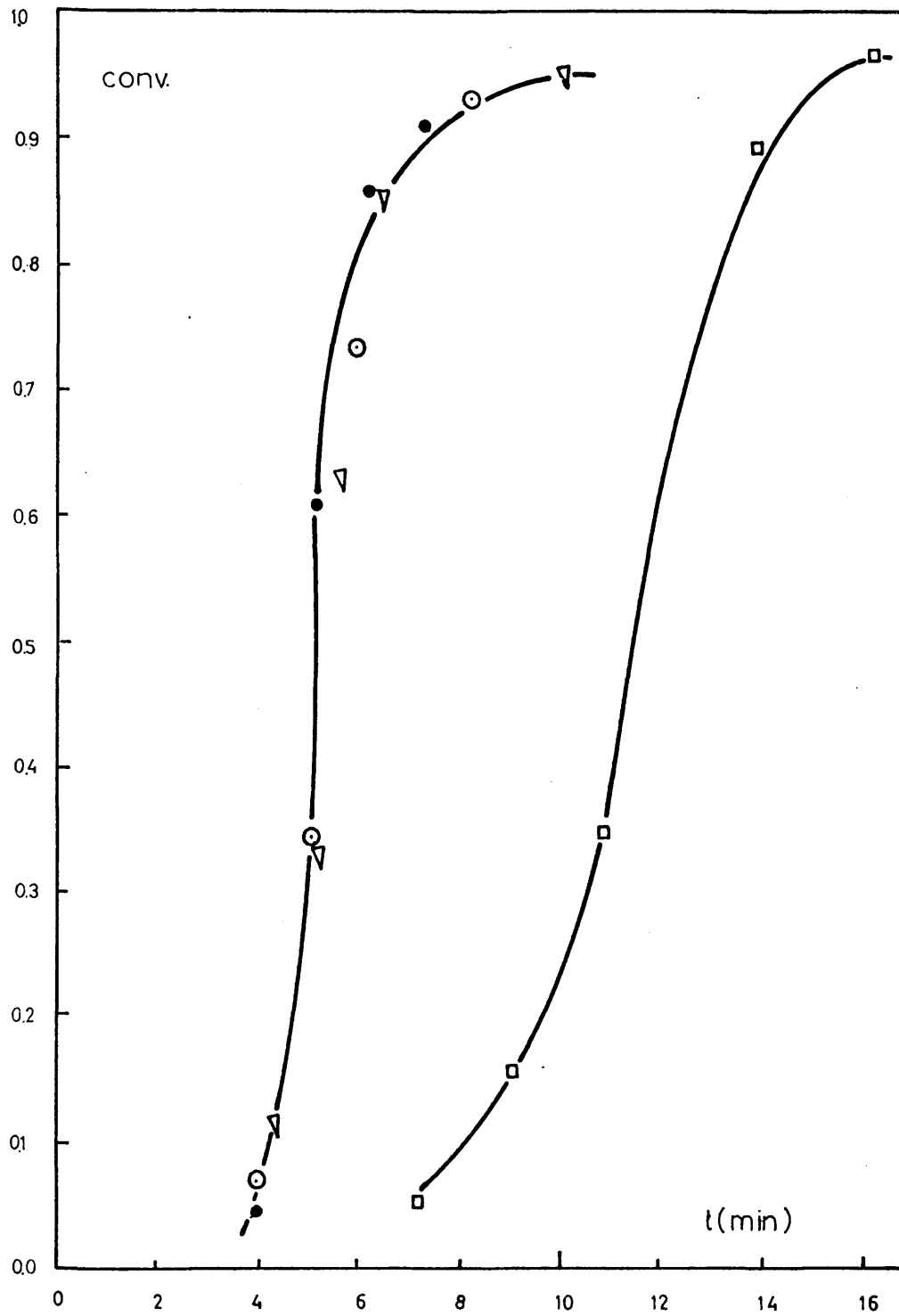


Figura 6.11

Formación de zeolita A de sodio a $99,8^{\circ}\text{C}$; concentración de NaOH de la disolución inicial 3,3 N:

□ $G_A = 250$ r.p.m. ▽ • $G_A = 500$ r.p.m. ⊙ $G_A = 750$ r.p.m.

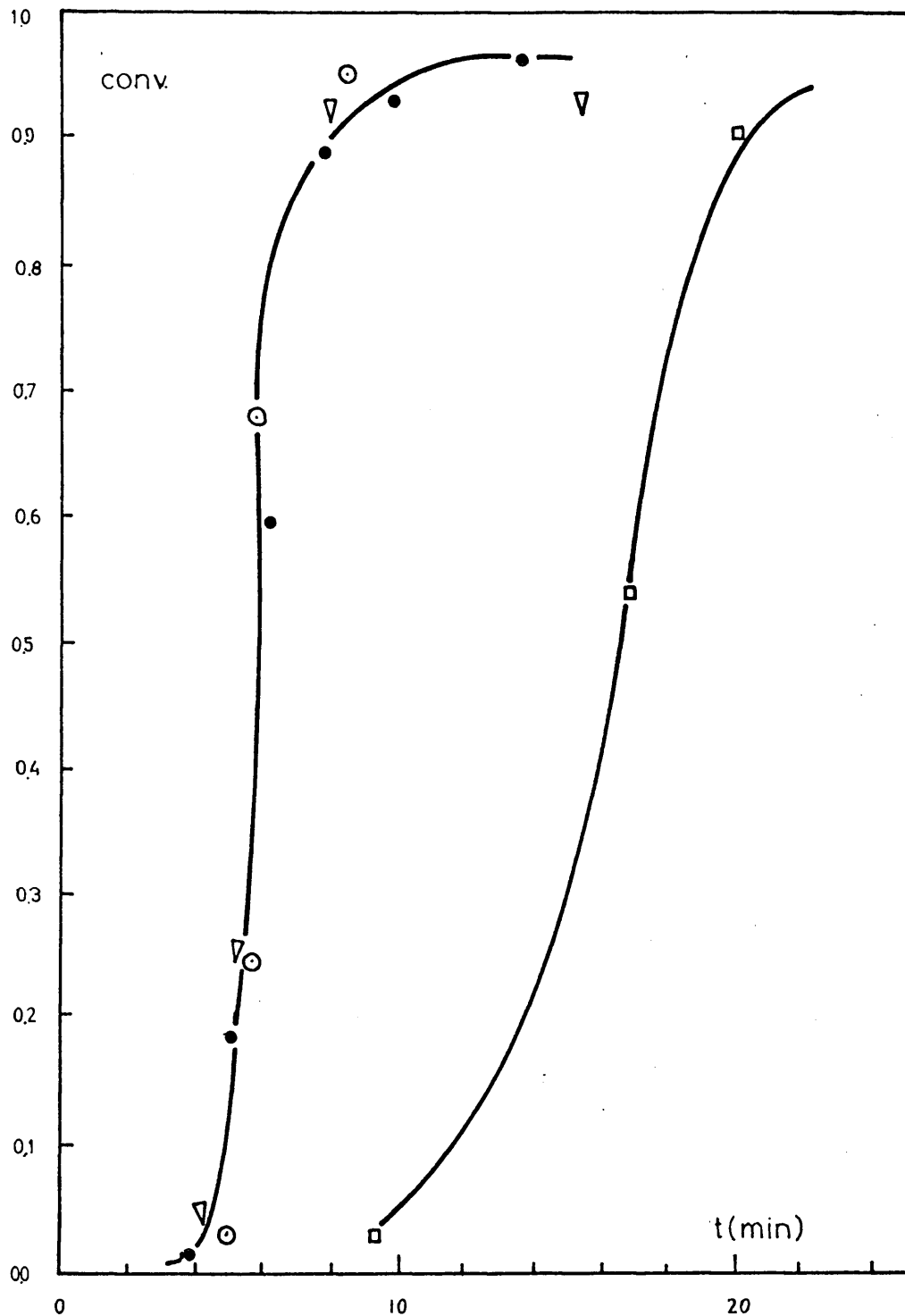


Figura 6.12

Formación de zeolita A de sodio a $99,8^{\circ}\text{C}$; concentración de NaOH de la disolución inicial 2,7 N.

□ $G_A = 250$ r.p.m. ▽● $G_A = 500$ r.p.m. ○ $G_A = 750$ r.p.m.

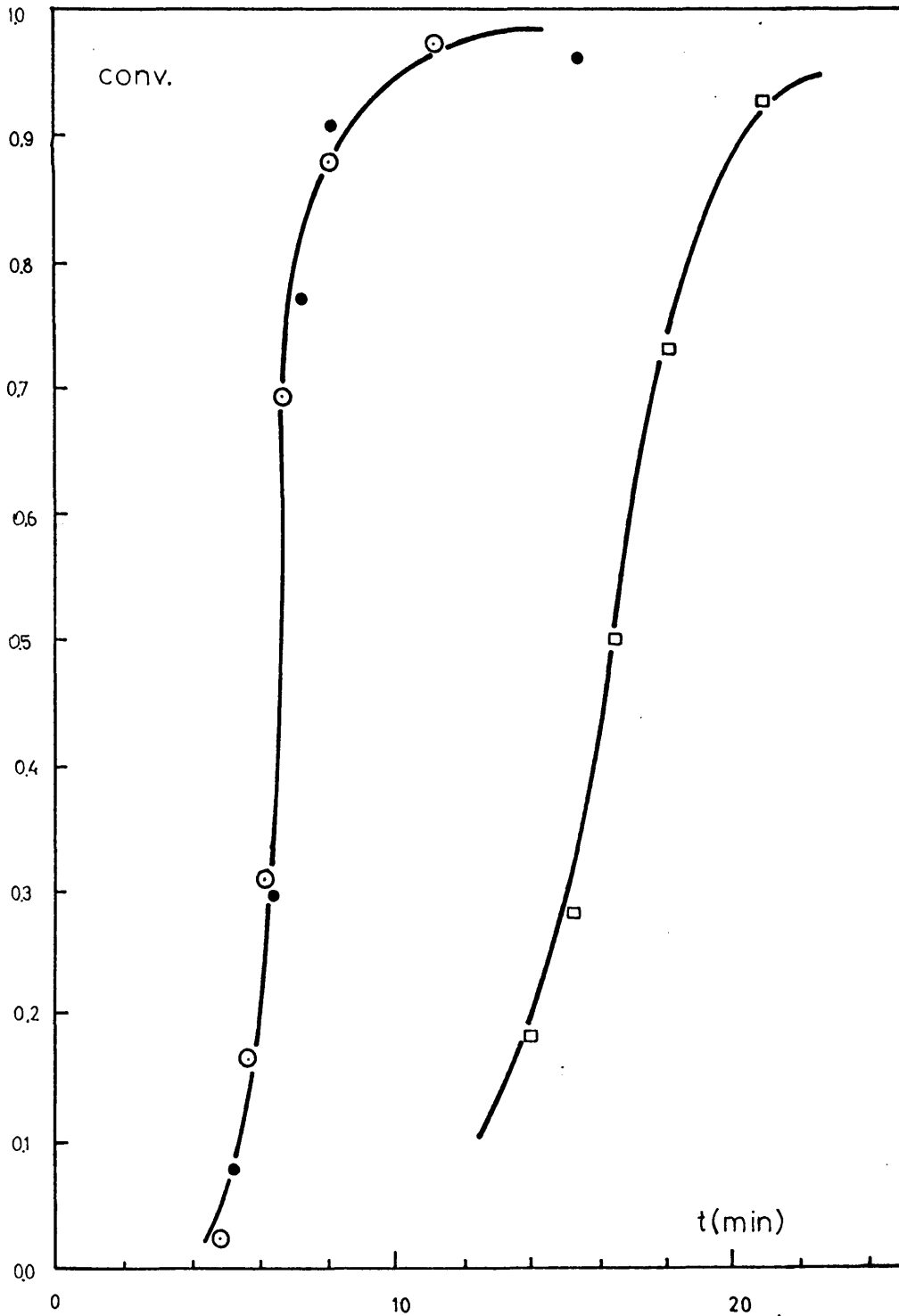


Figura 6.13

Formación de zeolita A de sodio a $93,8^{\circ}\text{C}$; concentración de NaOH de la disolución inicial 3,3 N

□ $G_A = 250$ r.p.m. • $G_A = 500$ r.p.m. ⊙ $G_A = 750$ r.p.m.

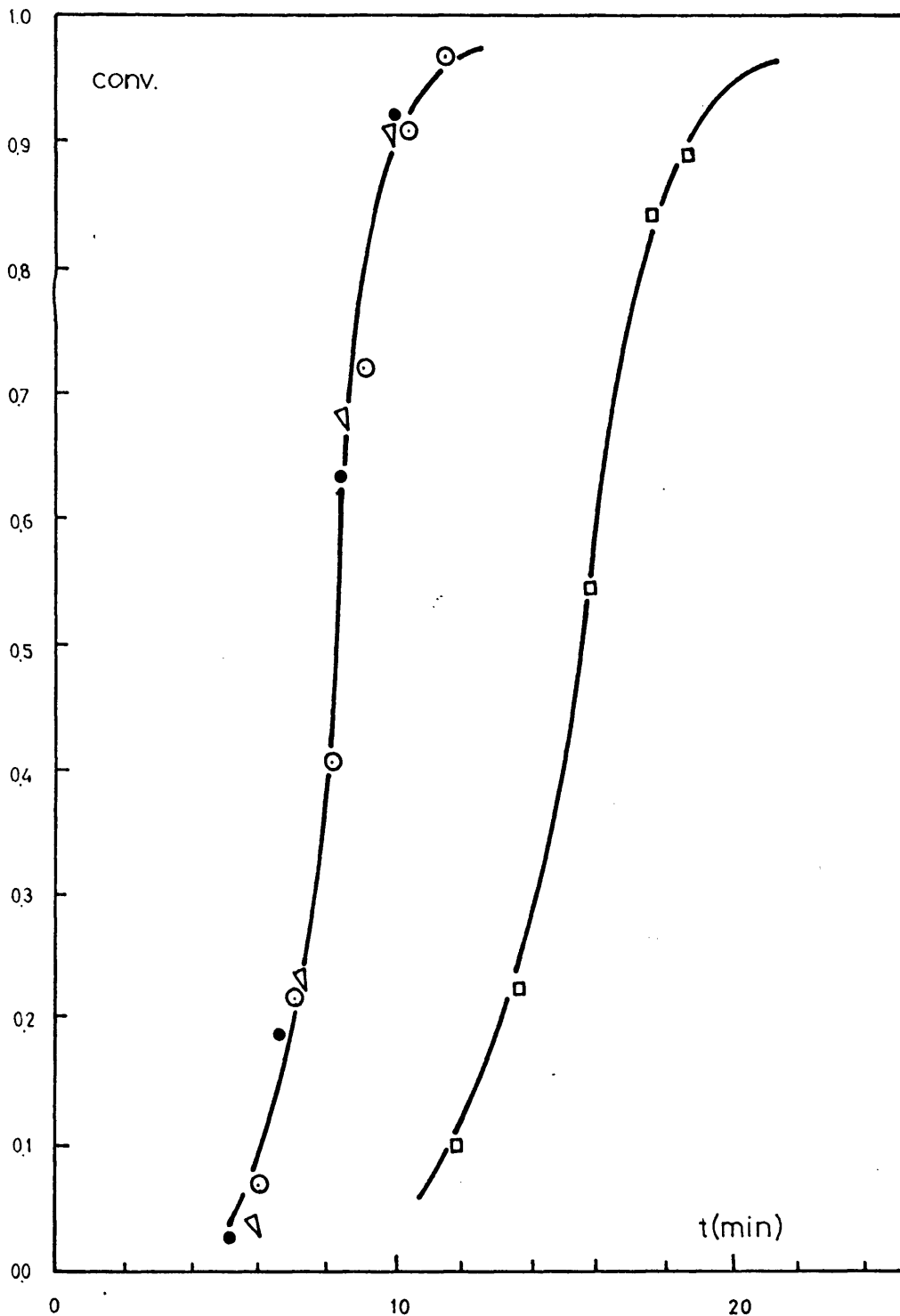


Figura 6.14

Formación de zeolita A de sodio a $93,8^{\circ}\text{C}$; concentración de NaOH de la disolución inicial 2,7 N.

\square $G_A = 250$ r.p.m. ∇ $G_A = 500$ r.p.m. \odot $G_A = 750$ r.p.m.

De las Figuras 6.11, 6.12, 6.13 y 6.14 se deducen las siguientes conclusiones evidentes aplicables al intervalo de variación correspondiente a la región óptima:

- A partir de 500 r.p.m. la variable grado de agitación deja de ser significativa.

- Conviene operar a velocidad de agitación de 500 r.p.m., velocidades inferiores aumentan considerablemente el periodo inicial y superiores no ejercen ningún efecto positivo.

Por tanto, la superficie de operación óptima vendrá dada por la ecuación del Apartado 6.2.2.2.v):

$$Y = 5,49 \pm 1,27$$

cuando se opera a velocidades de agitación de 500 r.p.m. o superiores.

6.2.4. Estudio de las variables temperatura y concentración de Na(OH) de la disolución inicial.

i) Temperatura

Los datos experimentales resumidos en las Tablas 5.22, 5.11 5.18 y 5.51 correspondientes a los experimentos realizados a 57°C, 73°C, 89°C y 99,8°C respectivamente, para un grado de agitación de 750 r.p.m. y una concentración de Na(OH) de la concentración inicial de 2,7 mol/l se han reproducido conjuntamente en la Figura 6.15.

Los datos experimentales resumidos en las Tablas 5.9, 5.10 y 5.19 correspondientes a los experimentos realizados a 57°C, 73°C y 89°C respectivamente, para un grado de agitación de 750 r.p.m. y una concentración de Na(OH) de la concentración inicial de 0,93 mol/l se han reproducido conjuntamente en la Figura 6.16.

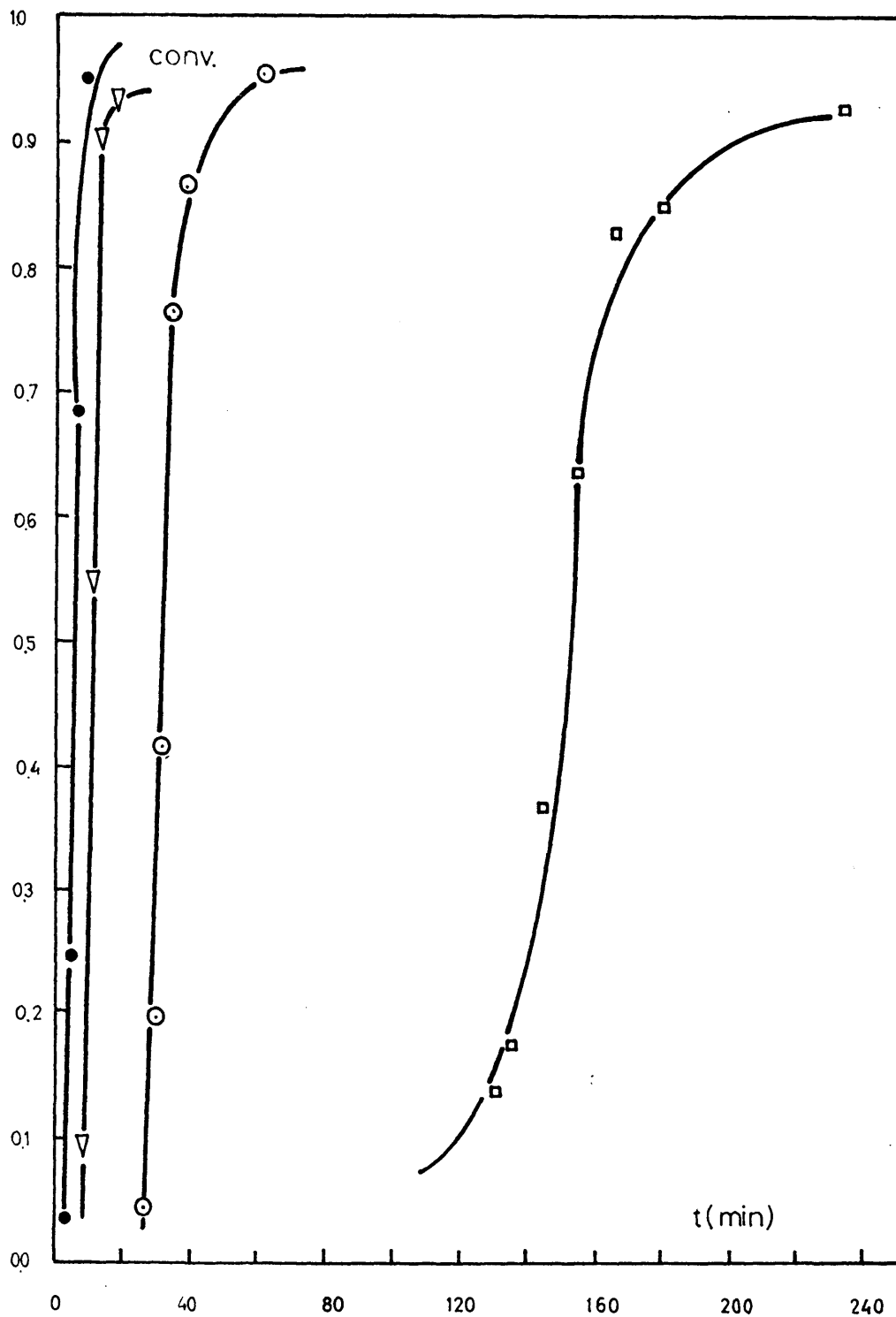


Figura 6.15

Influencia de la temperatura. Formación de zeolita A de sodio: grado de agitación 750 r.p.m.; concentración de NaOH de la disolución inicial 2,7 N

□ $T^a = 57^\circ\text{C}$ ⊙ $T^a = 73^\circ\text{C}$ ▽ $T^a = 89^\circ\text{C}$ ● $T^a = 99,8^\circ\text{C}$

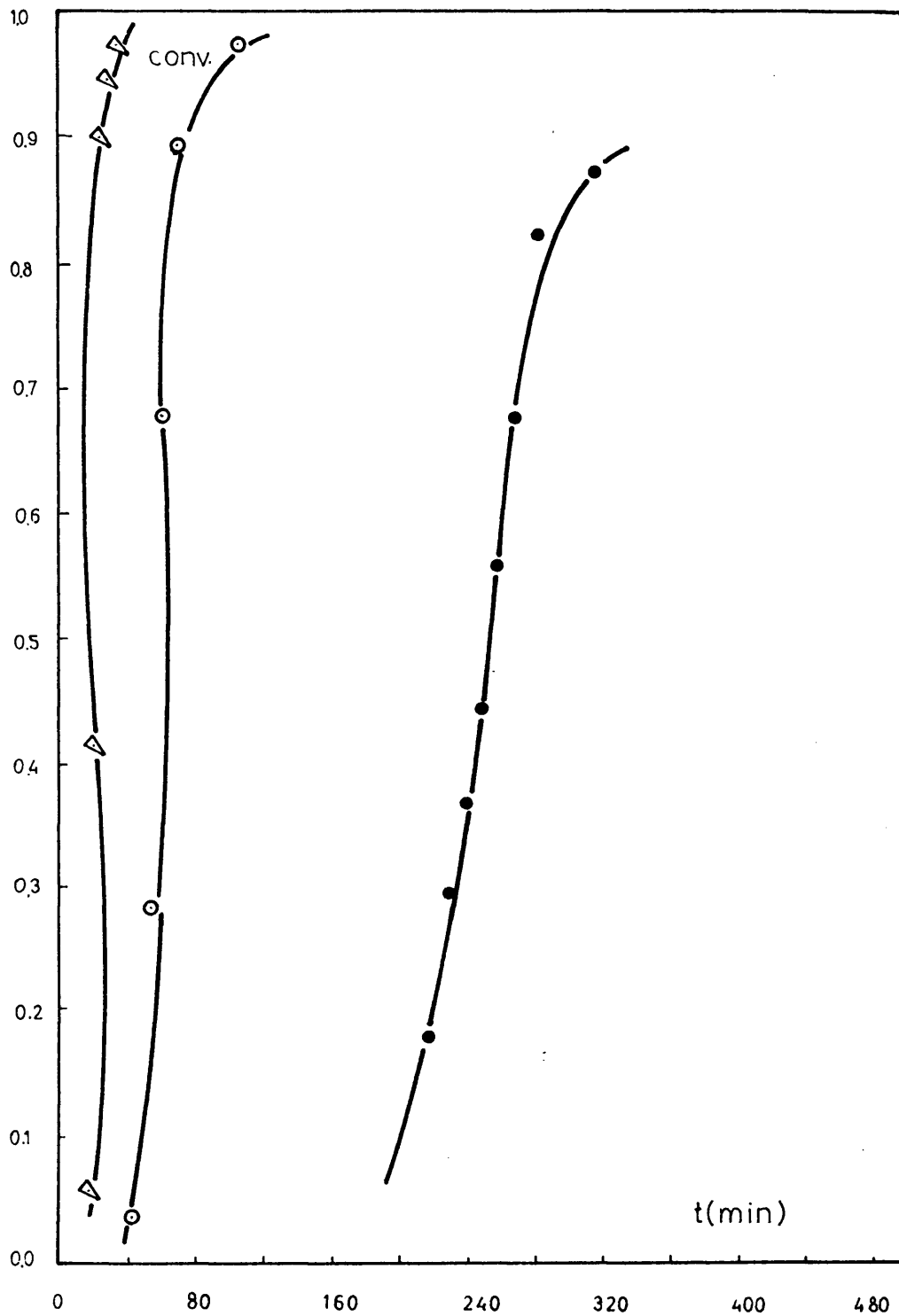


Figura 6.16

Influencia de la temperatura. Formación de zeolita A de sodio: grado de agitación 750 r.p.m.; concentración de NaOH de la disolución inicial 0,93 N

• $T^a = 57^\circ\text{C}$ ○ $T^a = 73^\circ\text{C}$ ▽ $T^a = 89^\circ\text{C}$

En ambas Figuras pueden observarse diferencias en las curvas de formación de zeolita: cada una de ellas presenta su periodo inicial característico así como una pendiente cada vez más pronunciada a medida que aumenta la temperatura.

De todo ello se deduce:

- El efecto de la temperatura sobre el periodo inicial es manifiesto, disminuyendo dicho periodo con las temperaturas crecientes.

- Además se observa, descontado el periodo inicial, un aumento de la velocidad neta de formación a medida que aumenta la temperatura en todo el intervalo de variación estudiado.

ii) Concentración de Na(OH) de la disolución inicial.

Los datos experimentales resumidos en las Tablas 5.18 y 5.19 correspondientes a los experimentos realizados a una concentración de Na(OH) de la disolución inicial: 2,71 y 0,93 N respectivamente, para una temperatura de 89°C y un grado de agitación de 750 r.p.m. se reproducen conjuntamente en la Figura 6.17.

Los datos experimentales resumidos en las Tablas 5.50 y 5.51 correspondientes a los experimentos realizados a una concentración de Na(OH) de la disolución inicial 3.3 y 2.7 N respectivamente, para una temperatura de 99,8°C y un grado de agitación de 750 r.p.m. se reproducen conjuntamente en la Figura 6.18.

En ambas Figuras se observa que el periodo inicial decrece al aumentar la citada concentración.

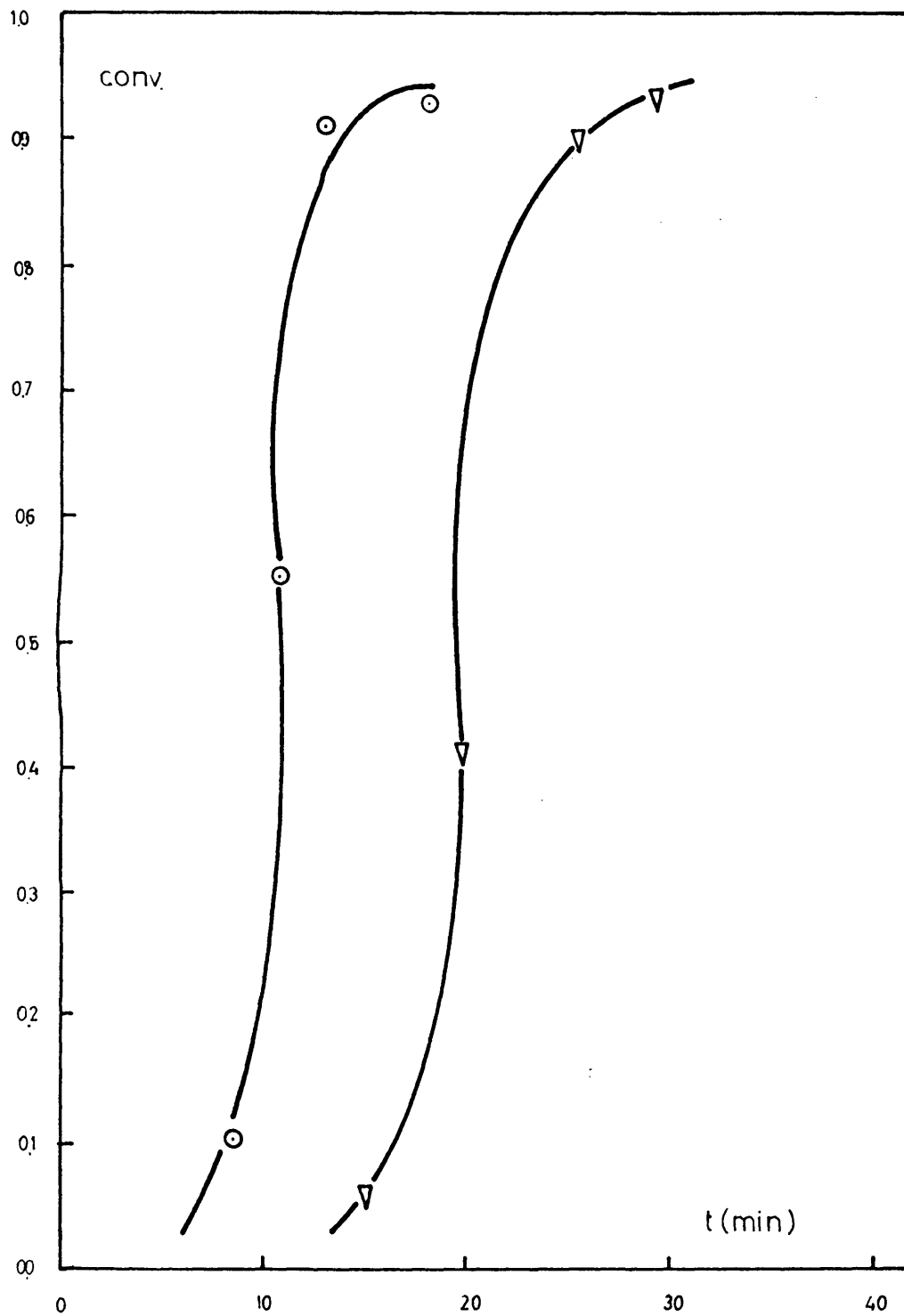


Figura 6.17

Influencia de la concentración de NaOH de la disolución inicial. Formación de zeolita A de sodio a 89°C; grado de agitación 750 r.p.m..

▽ Na(OH) = 0,93 N ⊙ Na(OH) = 2,71 N

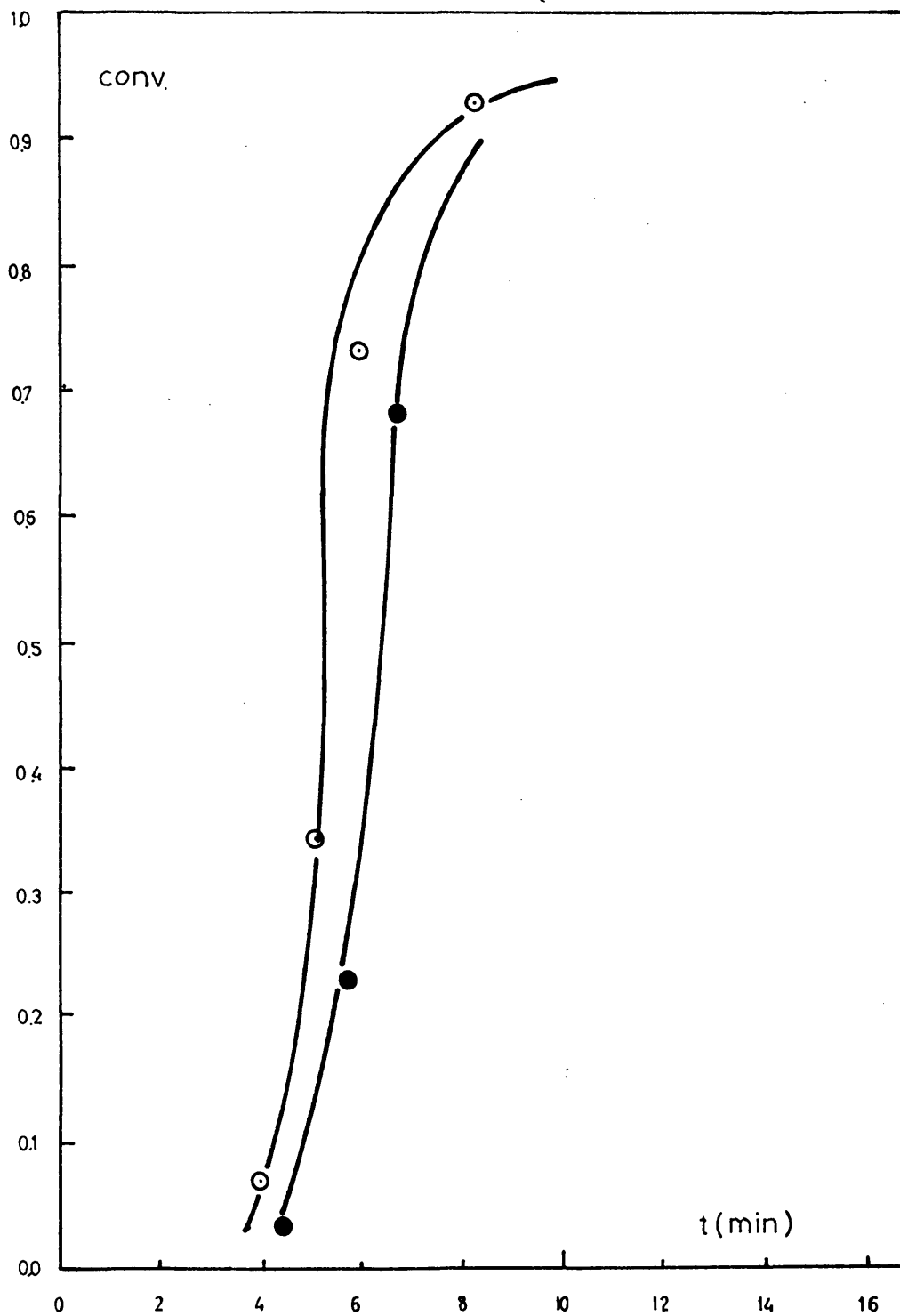


Figura 6.18

Influencia de la concentración de Na(OH) de la disolución inicial. Formación de zeolita A de sodio a 99,8°C; grado de agitación 750 r.p.m.

● Na(OH) = 2,7 N ○ Na(OH) = 3,3 N

6.3. ESTUDIO CINETICO

6.3.1. Planteamiento.

Dada la rapidez con que transcurren las reacciones en la zona delimitada como óptima, el estudio cinético de este proceso no presenta un interés práctico significativo en la citada zona, en donde además resultaría difícil conseguir un número de muestras aceptable que permitiesen realizar el estudio con la debida precisión.

Por ello, y con el fin de adquirir información sobre el mecanismo de tan rápida reacción se planteó un estudio cinético a grado de agitación cte. = 750 r.p.m. en un intervalo de valores de las restantes variables controlantes:

$$T^a : 57^{\circ}\text{C}-89^{\circ}\text{C}$$

$$\text{Na(OH)} = 0,93 \text{ N}-2,71 \text{ N}$$

algo alejado de la zona óptima.

Puesto que se conoce la función :

$$(\text{periodo inicial}) = \phi(\text{variables controlables})$$

por el estudio de optimación y dado el gran error experimental para bajas conversiones (inferiores al 15%) se decidió desarrollar el estudio cinético sólomente para conversiones superiores al 0,15 ya que además dado el carácter autocatalítico de la reacción será siempre conveniente comenzar las mismas en presencia de una determinada cantidad de zeolita.

Se considera pues, tiempo cero para dicho estudio el correspondiente a una conversión igual a 0,15.

6.3.2. Consideraciones generales.

Al estudiar la influencia de las variables independientes controlables se pusieron de manifiesto los siguientes hechos:

1. Siempre se observa un periodo inicial, previo al comienzo de formación de zeolita, de duración variable según las condiciones experimentales.

2. La velocidad de reacción aumenta al aumentar:

a) Temperatura

b) La concentración de Na(OH) de la disolución inicial.

3. La velocidad de reacción pasa por un máximo y luego decrece.

4. Las curvas en S con un punto de inflexión, correspondiente a la velocidad máxima demuestran que la velocidad de formación de zeolita es proporcional a la cantidad de la misma, presente en el sistema en cada momento (proceso autocatalítico).

Los escasos datos que sobre la formación de zeolita se encuentran en la bibliografía (56, 60) confirman la hipótesis de la probable disolución del sólido amorfo en la solución alcalina, para formar una especie activa disuelta de la que se formará la zeolita. Es decir, pueden suponerse dos etapas:

Sólido amorfo \longrightarrow especie activa disol.

Especie activa disuelta + núcleos \longrightarrow zeolita A
cristalinos

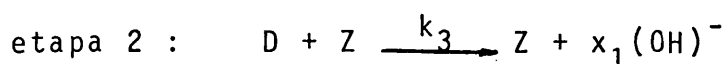
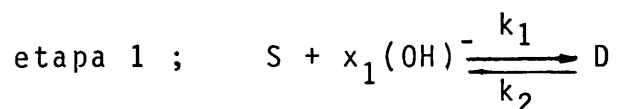
siendo la primera rápida y la segunda controlante del proceso global por mayor lentitud.

6.3.3. Mecanismos.

Se ensayaron tres posibles mecanismos.

Mecanismo 1.

Se postularon las dos etapas sucesivas siguientes:



siendo x_1 un parámetro que corresponde a la concentración de $(\text{OH})^-$ de la disolución inicial y no a la de iones $(\text{OH})^-$ en cada momento como hubiera sido de desear, dada la imposibilidad de su medida, y k_1 , k_2 y k_3 las constantes de velocidad.

La constante de equilibrio de la etapa (1) será:

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[D]}{[S] [(OH)^-]^{x_1}} \quad [1]$$

representando:

- [S] - concentración del sustrato sólido amorfo
- [D] - concentración de la especie activa disuelta
- $[(\text{OH})^-]$ - concentración de álcali.

Para la velocidad de aparición de Z (etapa (2)) se supondrá en principio la siguiente expresión:

$$\frac{dZ}{dt} = k_3 [Z] [D] \quad [2]$$

De las ecuaciones [1] y [2] :

$$\frac{dZ}{dt} = k_3 [Z] K [S] [(OH)^-]^{x_1} \quad [3]$$

Representando por (y) y (1-y) respectivamente las fracciones máxicas de zeolita y sólido amorfo:

$$y = \frac{[Z]}{[S] + [Z]}$$

$$(1-y) = \frac{S}{[S] + [Z]}$$

La ecuación [3] puede expresarse así:

$$\frac{dy}{dt} = k_3 K [(OH)^-]^{x_1} (1-y) y \quad [4]$$

Integrada la ecuación [4] entre límites:

t = 0 para y = 0,15 (es decir, descontando el periodo inicial) y considerando que [(OH)⁻] se mantiene constante (Apéndice 9.6) se tiene:

$$t = \frac{1}{k_3 K [(OH)^-]^{x_1}} \ln \frac{0,85 y}{0,15(1-y)} \quad [5]$$

Mediante un análisis de regresión no lineal (Apéndice 9.7) se procedió a la estimación de la constante B(1) = k₃K y el parámetro B(2) = x₁.

Los valores estimados se refieren a la formación de zeolita A a tres temperaturas para dos concentraciones de Na(OH) de la disolución inicial a grado de agitación constante e igual a 750 r.p.m.

- i) 57°C $[(OH)^-] = 0,93 \text{ N}$ (Experim. Tabla 5.9)
 57°C $[(OH)^-] = 2,71 \text{ N}$ (Experim. Tabla 5.22)
- ii) 73°C $[(OH)^-] = 0,93 \text{ N}$ (Experim. Tabla 5.10)
 73°C $[(OH)^-] = 2,71 \text{ N}$ (Experim. Tabla 5.11)
- iii) 89°C $[(OH)^-] = 0,93 \text{ N}$ (Experim. Tabla 5.19)
 89°C $[(OH)^-] = 2,71 \text{ N}$ (Experim. Tabla 5.18)

Los valores obtenidos del ajuste de regresión no lineal se resumen en la Tabla 6.7.

Tabla 6.7.

T^a	$B(1) = k_3K$	$B(2) = x_1$	λ
57	0,0420	0,7310	0,001
73	0,1925	0,6896	0,01
89	0,4443	0,3288	0,001

Las Tablas 6.7a), 6.7b) y 6.8c), producidas por el computador implican los siguientes valores:

- Columnas 1^a, 4^a y 5^a: encabezadas respectivamente por las variables t_{obs} , Y , $[(OH)^-]$ agrupan los valores experimentales de estas variables que se introducen como datos en un programa de cálculo (versión Fortran F-4, Apéndice 9.7) para poder determinar por Análisis de regresión no lineal los valores de la constante $B(1) = k_3K$ y el parámetro $B(2) = x_1$ de la ecuación 5.
- Columna 2^a: encabezada por t_{calc} . agrupa los valores de la variable t , calculados por el computador, mediante

GAMMA EPSILON TEST

TABLA 6.7 a)

N # 15 K # 2 T # P # C M # 2 TAU # 0.1CCE-02
FF # 0.400E 01 2 T # 0.200E 01 M # 2 G.500E-04

5K PARAMETERS 0.42005729E-01 0.73097432E 00

t	OES	PRED	DIFF	y	(OH)]
0.C	-0.20540147E-05	0.20540147E-05	0.00000000E 00	0.14955558E CC	2.71
0.C	-0.44088066E-05	0.44088066E-05	0.00000000E 00	0.14555558E CC	0.93
0.20799599E 01	0.16296325E 01	0.16296325E 01	0.00000000E 00	0.14555557E CC	2.71
0.50000000E 01	0.56485577E 01	0.56485577E 01	0.00000000E 00	0.14555559E CC	0.93
0.12250000E 02	0.13712376E 02	0.13712376E 02	0.00000000E 01	0.24795557E CC	2.71
0.15665558E 02	0.21754144E 02	0.21754144E 02	0.00000000E 01	0.25555554E CC	0.93
0.22575587E 02	0.26057339E 02	0.26057339E 02	0.00000000E 01	0.23115556E CC	2.71
0.25325587E 02	0.25966759E 02	0.25966759E 02	0.00000000E 00	0.24795557E CC	0.93
0.32665558E 02	0.37736675E 02	0.37736675E 02	0.00000000E 01	0.24795558E CC	2.71
0.39165558E 02	0.38100525E 02	0.38100525E 02	0.10674733E 01	0.44555558E CC	0.93
0.47675587E 02	0.39405844E 02	0.39405844E 02	0.76741020E 01	0.44555557E CC	2.71
0.49165558E 02	0.50210205E 02	0.50210205E 02	0.10432009E 01	0.44555558E CC	0.93
0.59165558E 02	0.62013126E 02	0.62013126E 02	0.36431274E 01	0.44555557E CC	0.93
0.74075587E 02	0.62818375E 02	0.62818375E 02	0.87303881E 01	0.44555556E CC	0.93
0.10432559E 03	0.53323624E 02	0.53323624E 02	0.11006363E 02	0.44555559E CC	0.93

LAMBDA ESTIMATED PARTIALS USEE
0.3176165E 03 0.49428930E 01 0.100E-02

PTP INVERSE
1 0.65528475E-07 -0.77683410E-06
2 -0.77683376E-06 0.24373602E-03

PARAMETER CORRELATION MATRIX
1 1.0000 -0.1938
2 -0.1938 1.0000

B	STE	ERRC	CNE - PARAMETER	UPPER	LOWER	SUPPORT FLANE	UPPER
1	0.12691638E-02	0.39467398E-01	0.44544056E-01	0.44544056E-01	0.34415551E-01	0.45595463E-01	0.45595463E-01
2	0.77168541E-01	0.57663643E 00	0.88531220E 00	0.88531220E 00	0.5170759E CC	0.94924104E 00	0.94924104E 00

NONLINEAR CONFIDENCE LIMITS
PHI CRITICAL # 0.51307593E C3

PARA	LOWER B	LOWER PHI	UPPER B	UPPER PHI
1	0.38761023E-01	0.51959707E 03	0.45792593E-01	0.51316848E C3
2	0.52452135E 00	0.52392480E 03	0.58526788E 00	0.51550366E C3

DE CALCULO DE LA UNIVERSIDAD COMPLETOS DE MEXICO

TABLA 6.7 b)

N # 9 K # 2 T # P # C M # 2 TAU # 0.1600E-02
 FF # 0.400E 01 2 # 0.200E 01 E # 0.500E-04

* 3< PARAMETERS 0.19246650E 00 0.68958223E 00
 t GES t PKED DIFF y [(OH)]
 0.0 -0.46717378E-06 C.46717378E-06 0.14555558E CC 2.71
 0.0 -0.57674183E-06 0.57674183E-06 0.14555558E CC 0.93
 0.11699591E 01 0.82756586E 00 0.34242746E 00 0.19455559E CC 2.71
 0.37500000E 01 0.26240550E 01 0.12590504E 00 0.41355557E CC 2.71
 0.55000000E 01 0.46105843E 01 0.88941574E 00 0.25055555E CC 0.93
 0.63295959E 01 0.76010037E 01 -0.12710037E 01 C.76400000E 00 2.71
 0.10349595E 02 0.54071375E 01 0.54288156E 00 C.66600000E CC 2.71
 0.13500000E 02 0.1395547E 02 -0.49954700E 00 0.45959598E CC 0.93
 0.21500000E 02 0.21356628E 02 0.14337158E 00 C.69795554E CC 0.93

PHI S E ESTIMATES PARTIALES USSE
 0.36587085E 01 0.72690225E 00 LAMBDA 0.100E-01

PTP INVERSE
 1 0.48176582E-04 -0.23516330E-03
 2 -0.23516330E-03 0.72416365E-02

PARAMETER CORRELATION MATRIX
 1 1.0000 -0.3981
 2 -0.3981 1.0000

STC	ERRC	LCHER	CNE - PARAMETER	UPPER	SUPFCRT FLANE	UPPER
1	0.50453591E-02	0.18237567E 00	0.18237567E 00	0.2025727E 00	LCHER	0.17815595E CC
2	0.61857771E-01	0.56586671E 00	0.61329775E 00	0.61329775E 00	LCHER	0.51462203E CC
						0.26673704E 00
						0.86454242E 00

NONLINEAR CONFIDENCE LIMITS

PHI CRITICAL # 0.79258013E 01

PARAM	LOWER B	LOWER PHI	UPPER B	UPPER PHI
1	0.1794168E 00	0.80892782E 01	0.20721167E 00	0.75258034E 01
2	0.53816550E 00	0.80498466E 01	0.86589384E 00	0.79485441E 01

GAMMA EPSILON TEST

TABLE 6.7 c)

N # 8 K # 2 J # P # C M # E # 2 TAU # C.10CE-02
 FF # 0.400E 01 0.200E 01 0.500E-04

2 11K PARAMETERS 0.44434845E CC 0.32885879E 00
 t URS t PRED DIFF y [(OH)]
 0.0 -0.2892566E-06 0.2892906E-06 0.1455558E CC 2.71
 0.0 -0.41213769E-06 0.41213769E-06 0.1455558E CC 0.93
 0.22500CCGE 01 0.31752357E 01 -0.9252357E 00 0.55565594E CC 2.71
 0.23295559E 01 0.32445717E 01 -0.9145717E 00 0.41895557E CC 0.93
 0.46295552E 01 0.65618315E 01 -0.19318323E 01 0.50585555E CC 2.71
 0.80799559E 01 0.52201595E 01 -0.1140159E 01 0.50585555E CC 0.93
 0.52500CCGE 01 0.70316162E 01 0.22133338E 01 0.5255555E CC 2.71
 0.11830CCGE 02 0.10552604E 02 0.12773962E 01 0.54455559E CC 0.93

PHI S E LAMBDA ESTIMATED PARTIALS USED
 0.13277408E 02 0.14875622E 01 0.100E-02

PTP INVERSE
 1 0.56585392E-03 -0.22955763E-02
 2 -0.22955752E-02 0.17778259E-01

PARAMETER CORRELATION MATRIX
 1 1.0000 -0.5540
 2 -0.5540 1.0000

STC CNE - PARAMETER SUFFGRT PLANE
 ERRCR LOWER UPPER LCWER UPPER
 1 0.46231359E-01 0.35186574E 00 0.5363117E 00 0.31358647E CC 0.57511044E 00
 2 0.19834691E 00 -0.67435033E-01 0.72555262E 00 -0.23215103E CC 0.88986662E 00

NONLINEAR CONFIDENCE LIMITS
 PHI CRITICAL # 0.30580666E C2

PARA LOWER B LOWER PHI UPPER B UPPER PHI
 1 0.35325748E 00 0.33863159E 02 0.59060335E 00 0.32287689E C2
 2 -0.33859451E-01 0.3285633E 02 0.87032115E 00 0.21447006E C2

D DE CALCULO DE LA UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

la ecuación [5] y los valores $B(1) = k_3K$ y $B(2) = x_1$, previamente determinados, para cada uno de los valores de las variables y , $[(OH)^-]$ de las columnas 4ª y 5ª.

- Columna 3ª: encabezada por la diferencia $(t_{obs} - t_{calc})$ agrupa las diferencias entre los valores de la variable $t_{observada}$ y $t_{calculada}$.

También se indican en estas Tablas los valores característicos del programa de regresión ϕ , ϕ_{crit} y λ que sirven como criterio para juzgar sobre la validez del modelo.

Siempre que resulte $\phi < \phi_{crit}$ y $\lambda < 1$, la ecuación propuesta será la expresión de un modelo aceptable.

Las Figuras 6.19, 6.20, 6.21 son expresión gráfica de los resultados de las Tablas 6.7a), 6.7b) y 6.7c), respectivamente.

En la Figura 6.22 se representan los valores de $\ln k_3K$ en ordenadas frente a $1/T$ en abscisas. De acuerdo con la ecuación de Arrhenius los tres puntos quedan alineados sobre una recta de cuya pendiente se deduce el valor $E_{ac} = 17,52$ kcal/mol. En la bibliografía para la formación de zeolita A, con diferentes reactivos se da el valor 11 kcal/mol (50).

Mecanismo 2

Shean-Lin-Liu (60) propuso el siguiente modelo semiempírico basado en la ecuación de Michaelis-Menten para procesos fermentativos (61):

$$\frac{dy}{dt} = [(OH)^-] x_1 \cdot \frac{k'_2(1-y)}{k'_3 + (1-y)} \quad [5]$$

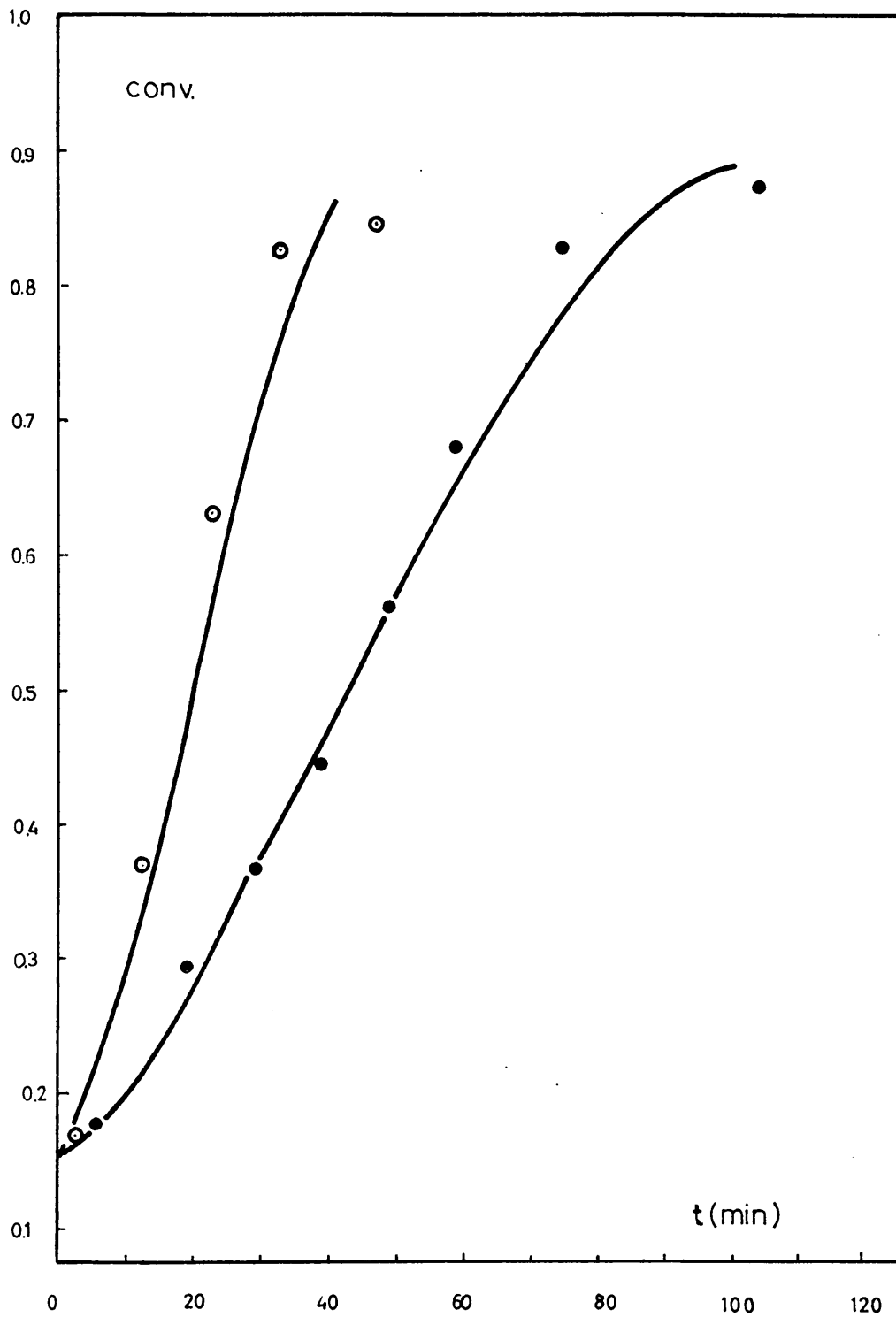


Figura 6.19

Formación de zeolita A de sodio a 57°C; grado de agitación 750 r.p.m.; curva teórica en trazo continuo (ec. 5)

Datos experimentales: ● 0,93 mol/l ○ 2,71 mol/l.

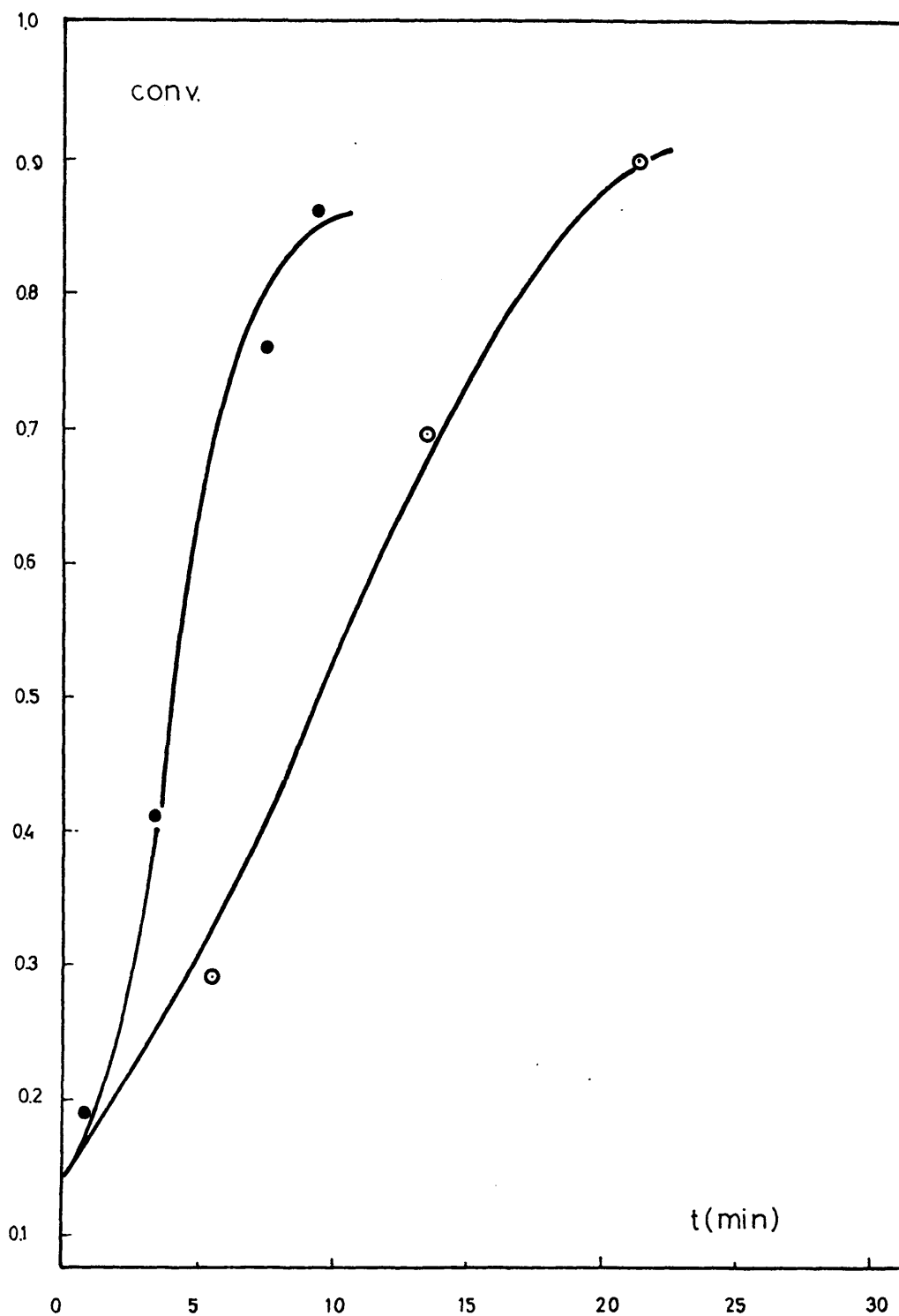


Figura 6.20

Formación de zeolita A de sodio a 73°C; grado de agitación
750 r.p.m.; curva teórica en trazo continuo (ec.5)
Datos experimentales: ○ 0,93 mol/l ● 2,71 mol/l

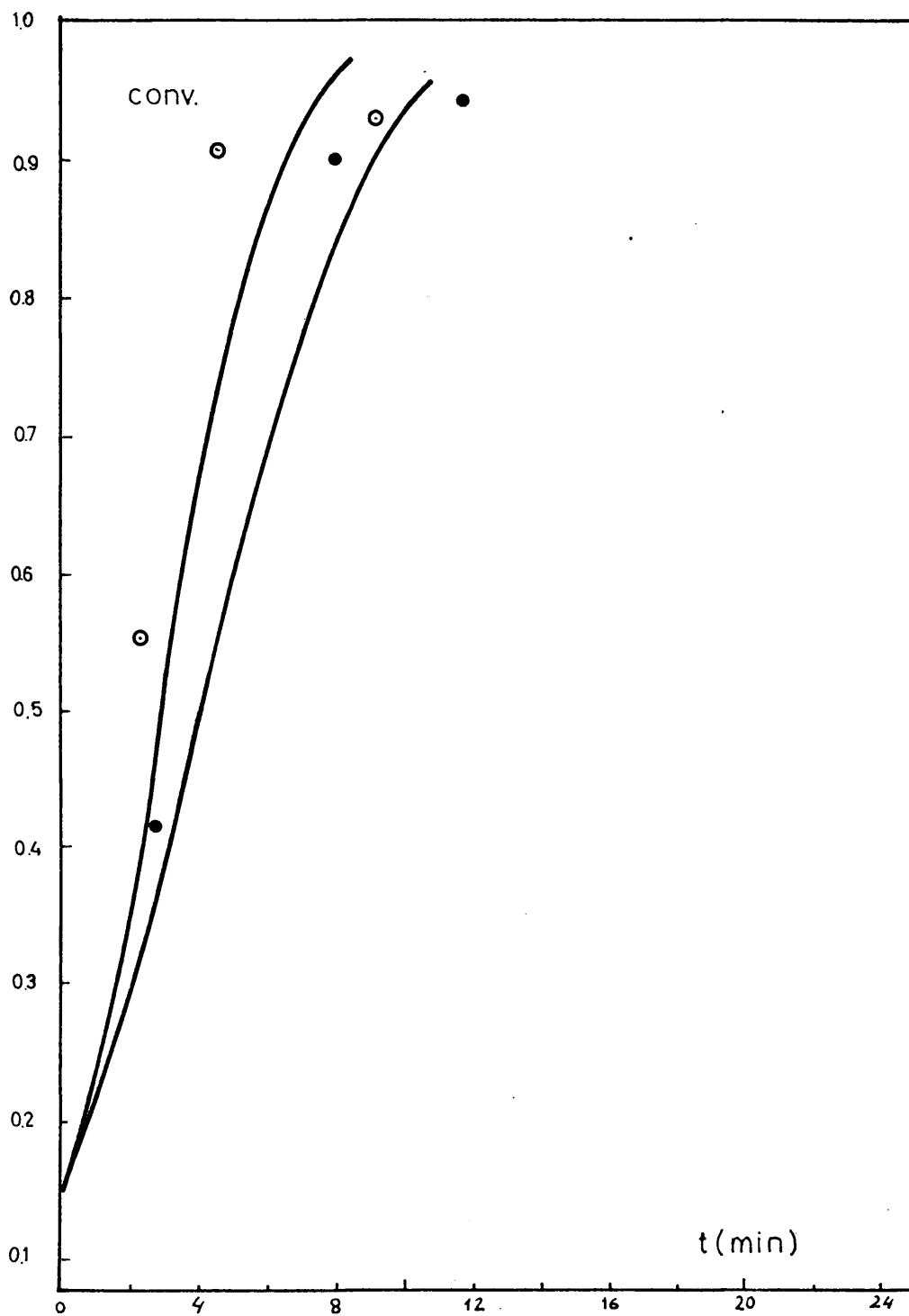


Figura 6.21

Formación de zeolita A de sodio a 89°C; grado de agitación 750 r.p.m.; curva teórica en trazo continuo (ec.5).
Datos experimentales: ● 0,93 mol/l ○ 2,71 mol/l

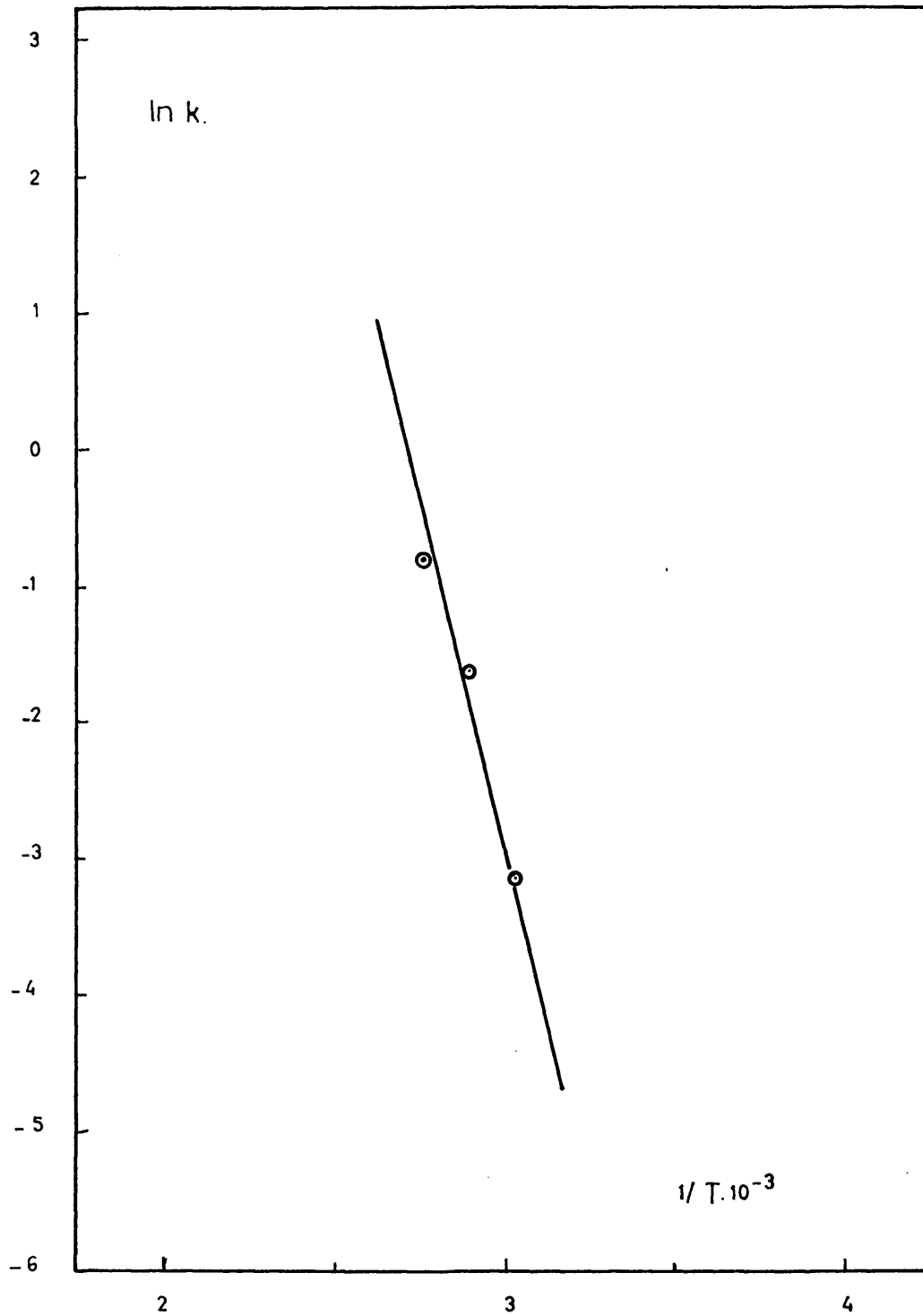


Figura 6.22

Formación de zeolita A de sodio: energía de activación.

reemplazando el término concentración inicial de encima, E_0 , de la citada ecuación por la fracción másica de zeolita en fase sólida (y) y añadiendo el término $[(OH)^-]^{x_1}$ para tener en cuenta su detectada influencia de la concentración de álcali. Sin embargo en este caso la citada fracción másica de zeolita, y , no es constante.

Aplicando a las dos etapas propuestas en el mecanismo anterior un desarrollo similar al de Michaelis-Menten, es decir, suponiendo una concentración de la especie activa D cuasi-estacionaria y considerando una concentración de zeolita variable con el tiempo se tiene:

$$\frac{dD}{dt} = 0 = k_1 [S] [(OH)^-]^{x_1} - k_2 [D] - k_3 [D] [Z] \quad [6]$$

$$\frac{dZ}{dt} = k_3 [D] [Z] \quad [7]$$

y de estas ecuaciones eliminando D :

$$\frac{dZ}{dt} = [(OH)^-]^{x_1} \frac{k_1 [S]}{k_2/k_3 + [Z]} [Z] \quad [8]$$

expresión que referida a fracciones másicas conduce a:

$$\frac{dy}{dt} = [(OH)^-]^{x_1} \frac{k_1 (1-y)}{k_2/k_3 + y} y \quad [9]$$

expresión coincidente con la [5] al hacer:

$$k_1 = -k'_2$$

$$\frac{k_2}{k_3} = - (k'_3 + 1)$$

Integrada la ecuación [9] entre límites:

$$t = 0 \text{ para } y = 0,15$$

(es decir, descontado el periodo inicial) y considerando que $[(OH)^-]$ se mantiene constante (Apéndice 9.6) se tiene:

$$t = \frac{\frac{k_2}{k_3 - k_1} \ln \frac{y}{0,15} - \frac{k_2 + k_3}{k_1 k_3} \ln \frac{(1-y)}{0,85}}{[(OH)^-] x_1} \quad [10]$$

Mediante un análisis de regresión no lineal (Apéndice 9.7) se procedió a la estimación de las constantes k_1 , k_2/k_3 y el parámetro x_1 .

Los valores estimados, resumidos en la Tabla 6.8, se refieren a la formación de zeolita A a las temperaturas y concentraciones iniciales de Na(OH) indicadas en el mecanismo 1.

Las Tablas 6.8a), 6.8b), 6.8c) producidas por el computador implican los valores indicados en el citado mecanismo 1

TABLA 6.8 a)

N # 15 K # 3 P # 0 M # 2 TAU # 0.10CE-02
 FF # C.400E 01 T # 0.200E 01 E # 0.500E-04

86 PARAMETERS 0.18950E36E C2 0.2982197E 02 0.73317552E C0
 t ORS t PRED DIFF y (OH)

0.0	0.0	0.0	0.1459558E C0	2.71
0.0	0.0	0.0	0.1459558E C0	0.93
0.20795959E 01	0.14135C36E 01	0.66647028E 00	0.16899597E C0	2.71
0.5000C00E 01	0.49255281E 01	0.74071884E-01	0.18095999E C0	0.93
0.12250C00E 02	0.1243285E 02	-0.20327522E 00	0.32795557E C0	2.71
0.19669558E 02	0.19526520E 02	0.14347839E 00	0.25599594E C0	0.93
0.22579587E 02	0.25127575E 02	-0.25479889E 01	0.23115596E C0	2.71
0.29325587E 02	0.27275327E 02	0.20505592E 01	0.26795557E C0	0.93
0.32609598E 02	0.30299667E 02	-0.56270692E 01	0.82499559E C0	2.71
0.39165558E 02	0.35274155E 02	0.38939435E 01	0.44555598E C0	0.93
0.47079587E 02	0.40264801E 02	0.68151855E 01	0.84499557E C0	2.71
0.49165558E 02	0.47732483E 02	0.14375153E 01	0.56595558E C0	0.93
0.59169558E 02	0.61391556E 02	-0.22215576E 01	0.68295597E C0	0.93
0.74079587E 02	0.84307449E 02	-0.10227463E 02	0.82699596E C0	0.93
0.10432559E 03	0.56756677E 02	0.75333099E 01	0.87899595E C0	0.93

ESTIMATED PARTIALS USED

LAMBDA 0.100E 03

PHI S E 0.47686462E 01

PTP INVERSE

1	0.565543CE C0	-0.6587664E 00	0.11356975E-03
2	-0.6558764CE 00	0.85990C12E 00	0.22870534E-03
3	0.11357C89E-03	0.2287C394E-03	0.24301808E-03

PARAMETER CORRELATION MATRIX

1	1.0000	-0.9372	0.0096
2	-0.9372	1.0000	0.0158
3	0.0096	0.0158	1.0000

STC CNE - PARAMETER SUPPORT PLANE

ERRC	LOWER	UPPER	LOWER	UPPER
1	0.35588C54E 01	0.11753225E 02	0.26148438E 02	0.31417450E 02
2	0.44220C37E 01	0.21046187E 02	0.38736191E 02	0.45210464E 02
3	0.74460864E-01	0.58425375E 00	0.88209724E 00	0.47523552E C0

NONLINEAR CONFIDENCE LIMITS

PHI CRITICAL # 0.54575577E C3

PHI LOWER B LOWER PHI UPPER B LOWER PHI UPPER PHI

1	0.14817473E 02	0.54586523E 03	0.23007230E 02	0.54575854E 03
2	0.24740234E 02	0.5460674CE 03	0.34985443E 02	0.54575879E C3

TABLA 6.8 b)

GAMMA EPSILON TEST

N # 9 K # 3 P # 0 M # 2 T # 0.200E 01 E # 0.500E-04 TAU # 0.100E-02
FF # 0.4CCE 01

IK PARAMETERS 0.51244E02E C1 0.52702513E 01 0.68546C65E 00

t	GES	t	PRED	DIFF	Y	[(OH) ²]
0.0	0.0	0.0	0.0	-0.0	0.14599598E 00	2.71
0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.14599598E 00	0.93
0.11699598E 01	0.82030964E 00	0.0	0.34963948E 00	0.34963948E 00	0.15499598E 00	2.71
0.37500000E 01	0.26021070E 01	0.0	0.14739295E 00	0.14739295E 00	0.41399598E 00	2.71
0.55000000E 01	0.45751305E 01	0.0	0.92436954E 00	0.92436954E 00	0.29099598E 00	0.93
0.63299598E 01	0.75916491E 01	0.0	-0.12616491E 01	-0.12616491E 01	0.76400000E 00	2.71
0.10349598E 02	0.54147272E 01	0.0	0.93527222E 00	0.93527222E 00	0.86600000E 00	2.71
0.13500000E 02	0.13965061E 02	0.0	-0.46596119E 00	-0.46596119E 00	0.65959598E 00	0.93
0.21500000E 02	0.21388550E 02	0.0	0.11145020E 00	0.11145020E 00	0.85799598E 00	0.93

PHI S E LAMBDA ESTIMATED PARTIALS USED
0.36547327E 01 U.78472209E 00 0.100E 02

PIF INVERSE
1 0.11867218E 01 -0.10997343E 01 0.14964912E-01
2 -0.10597343E 01 0.11276312E 01 -0.13341207E-01
3 0.14564512E-01 -0.13341200E-01 0.52123917E-02

PARAMETER CORRELATION MATRIX
1 1.0000 -0.9507 C.1903
2 -0.9507 1.0000 -C.1740
3 0.1903 -0.1740 1.0000

B	STC	ERRC	CNE - PARAMETER	UPPER	LOWER	SUPPORT PLANE	UPPER
1	0.85485101E 00	0.34147787E 01	0.68341818E 01	0.68341818E 01	0.21631859E C1	0.80857706E 01	0.80857706E 01
2	0.83329648E 00	0.36036587E 01	0.69368439E 01	0.69368439E 01	0.23336279E C1	0.81568747E 01	0.81568747E 01
3	0.56654267E-01	0.57615221E 00	0.80276918E 00	0.80276918E 00	0.45320459E C0	0.88571680E 00	0.88571680E 00

NONLINEAR CONFIDENCE LIMITS

PHI CRITICAL # 0.110E4198E C2

PARA	LOWER B	LOWER PHI	UPPER B	UPPER PHI
1	0.41861420E 01	0.11082106E 02	0.60670338E 01	0.11084229E C2
2	0.42791061E 01	0.11080479E 02	0.62657032E 01	0.11084219E C2
3	0.49177527E 00	0.11403084E 02		

IC DE CALCULO DE LA UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

GAMMA EPSILON TEST

TABLA 6.8 c)

N # 8 K # 3 P # 0 M # 2 TAU # 0.10CE-02
 FF # 0.40CE 01 T # 0.200E 01 E # C.500E-04

* 16C PARAMETERS C.24410725E 00 0.38161077E 01 0.25783C2EE C0

t OBS	t PRED	DIFF	y	(OH) F
0.0	0.0	-0.0	0.14595598E CC	2.71
C.0	C.0	0.0	0.14595598E CC	0.93
0.2250000E 01	0.20772142E 01	0.17270576E 00	0.55569994E C0	2.71
0.2329559E 01	0.1739302E 01	0.59006977E 00	C.41895557E CC	0.93
0.46295592E 01	0.66913395E 01	-0.20613403E 01	0.5C899955E CC	2.71
0.80795599E 01	0.90350304E 01	-0.95503044E 00	0.5C955556E CC	0.93
0.92500000E 01	0.74521170E 01	0.17978830E 01	0.52C99999E CC	2.71
0.11830000E 02	0.11135520E 02	0.69447954E 00	C.54455599E C0	0.93

PHI S E LAMBDA ESTIMATED PARTIALS USED
 0.92539272E 01 0.13604355E 01 0.100E 04

PTP INVERSE

1	0.19350254E 01	-0.56593887E 00	0.65915287E-01
2	-0.56593887E 00	0.68442613E 00	-0.21927487E-01
3	0.65915167E-01	-0.21927435E-01	0.17927371E-01

PARAMETER CORRELATION MATRIX

1	1.0000	-0.9424	C.3973
2	-0.9424	1.0000	-C.1980
3	0.3973	-0.1980	1.0000

B	STC	ERRCR	CNE - PARAMETER		SUPFCRT PLANE	
			LOWER	UPPER	LOWER	UPPER
1	0.16855288E 01	-0.31265503E 01	0.36151648E 01	-0.55497351E C1	0.60529496E 01	0.77149134E 01
2	0.11254883E 01	0.15651312E 01	0.60670843E 01	-0.82897868E-C1	-0.23216594E CC	0.92882651E 00
3	0.18215293E 00	-0.66475570E-01	0.66213614E 00			

NONLINEAR CONFIDENCE LIMITS

PHI CRITICAL # 0.31463348E C2

PANA	LOWER B	LOWER PHI	UPPER B	UPPER PHI
1	-0.10827053E 01	0.3143632E 02	0.15731487E 01	0.21463333E C2
2	0.27510414E 01	0.31466949E 02	0.4883535E 01	0.21463333E C2
3	-0.87298036E-01	0.32375516E 02	0.93155366E 00	0.32620056E 02

TABLA 6.8

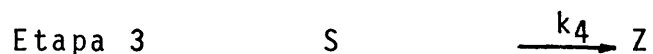
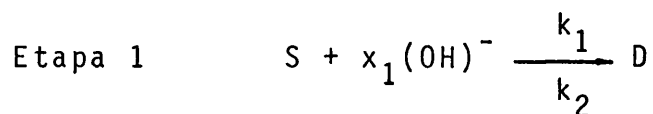
T^a	k_1	k_2/k_3	x_1	λ
57°C	0,0914	1,7320	0,7332	100
73°C	6,8610	35,1543	0,6895	10
89°C	0,2799	0,0683	0,2978	1000

En los tres casos $\lambda > 1$, es decir, la ecuación [9] no parece constituir la expresión de un modelo aceptable.

Mecanismo 3

Zhdanov (51), sugiere que no sólo se forman núcleos cristalinos a partir de la especie activa disuelta sino también a partir del sustrato sólido.

Admitiendo la proposición de Zhdanov se considera una tercera etapa adicional respecto a las dos del mecanismo anterior:



Por consiguiente, con premisas idénticas a las del mecanismo 1 se tendrá ahora, teniendo en cuenta la ecuación de velocidad [3] y la correspondiente a la nueva etapa:

$$\frac{dZ}{dt} = k_3 K [(\text{OH})^-]^{x_1} [S] [Z] + k_4 [Z] \quad [11]$$

que en función de las fracciones másicas tendrá la forma:

$$\frac{dy}{dt} = k_3 K [(\text{OH})^-]^{x_1} (1-y) y + k_4 y \quad [12]$$

Integrada la ecuación [12] entre límites:

$$t = 0 \text{ para } y = 0,15$$

(es decir, descontando el periodo inicial) y considerando que $[(\text{OH})^-]$ se mantiene constante (Apéndice 9.6) se tiene:

$$t = \frac{1}{k_3 K [(\text{OH})^-]^{x_1} + k_4} \ln \frac{(0,85) \left(y + \frac{k_4 y}{k_3 K [(\text{OH})^-]^{x_1}} \right)}{0,15 + \frac{k_4}{k_3 K [(\text{OH})^-]^{x_1}} (1-y)} \quad [13]$$

Mediante un análisis de regresión no lineal (Apéndice 9.6) se procedió a la estimación de las constantes $B(1) = k_3 K$, $B(2) = k_4$, x_1 .

Los valores estimados, resumidos en la Tabla 6.9 se refieren a la formación de zeolita A en las condiciones i) y ii) citadas en el mecanismo 1.

Las Tablas 6.9a) y 6.9b), producidas por el computador implican los valores indicados en el citado mecanismo 1.

GAMMA EPSILON TEST

TABLE 6.9 a)

V #. 15 K # 3 T # P # 0 M # 2 TAU # 0.10GE-02
 FF # 0.400E 01 I # 0.200E 01 E # 0.50JE-04

9K PARAMETERS 0.35592176E-01 0.22711675E-02 0.82114452E 00

t	GAS	t	PRED	DIFF	y	[(OH)]
0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1459598E CC	2.71
0.0	-0.98883973E-05	0.9933973E-05	0.9933973E-05	0.9933973E-05	0.1459598E CC	0.93
0.2079999E 01	0.14938421E 01	0.58615780E 01	0.58615780E 01	0.58615780E 01	0.16899997E 00	2.71
0.5000000E 01	0.47554150E 01	0.24453536E 01	0.24453536E 01	0.24453536E 01	0.18C9559E CC	0.83
0.1225000E 02	0.13203497E 02	-0.95347693E 01	-0.95347693E 01	-0.95347693E 01	0.26799997E CC	2.71
0.1966998E 02	0.19595825E 02	0.74112974E-01	0.74112974E-01	0.74112974E-01	0.25999994E CC	0.93
0.22579987E 02	0.25935342E 02	-0.32335558E 01	-0.32335558E 01	-0.32335558E 01	0.62115956E CC	2.71
0.29329987E 02	0.27653519E 02	0.16764679E 01	0.16764679E 01	0.16764679E 01	0.36799997E CC	0.93
0.32669998E 02	0.37925415E 02	-0.52394169E 01	-0.52394169E 01	-0.52394169E 01	0.82499999E CC	2.71
0.39169998E 02	0.35931854E 02	0.32331439E 01	0.32331439E 01	0.32331439E 01	0.44599998E CC	0.93
0.47079987E 02	0.39667328E 02	0.74125537E 01	0.74125537E 01	0.74125537E 01	0.84499997E CC	2.71
0.49169998E 02	0.48613174E 02	0.55032373E 01	0.55032373E 01	0.55032373E 01	0.56599998E CC	0.93
0.59169998E 02	0.62118973E 02	-0.29407745E 01	-0.29407745E 01	-0.29407745E 01	0.68299997E CC	0.93
0.74079987E 02	0.83934357E 02	-0.98543701E 01	-0.98543701E 01	-0.98543701E 01	0.82699999E CC	0.93
0.10432999E 03	0.95446694E 02	0.80329925E 01	0.80329925E 01	0.80329925E 01	0.87899995E CC	0.93

ESTIMATED PARTIALS USED

PHI S E LAMBDA
 0.29191504E 03 0.49321651E 01 0.100E 02

PTP INVERSE

1	0.74805479E-06	-0.25900755E-06	-0.54916027E-05
2	-0.25900755E-06	0.97882946E-07	0.16777321E-05
3	-0.54916036E-05	0.16777321E-05	0.34671999E-03

PARAMETER CORRELATION MATRIX

1	1.0000	-0.9572	-0.3410
2	-0.9572	1.0000	0.2880
3	-0.3410	0.2880	1.0000

SUPPORT PLANE

R	STD ERROR	ONE - PARAMETER LOWER	UPPER	SUPPORT PLANE LOWER	UPPER
1	0.42658374E-02	0.27060501E-01	0.44123851E-01	0.2CE14884E-C1	0.50369468E-U1
2	0.15430893E-02	-0.81501110E-03	0.53573437E-02	-0.2C742479E-C2	0.76165795E-02
3	0.91838956E-01	0.63746661E 00	0.10049218E 01	0.5C300509E C0	0.11392832E 01

NONLINEAR CONFIDENCE LIMITS

PHI CRITICAL # 0.58383008E 03

PARA	LOWER B	LOWER PHI	UPPER B	UPPER PHI
1	0.31827789E-01	0.57385181E 03	0.40224750E-01	0.58678638E C3
2	0.00376660E-03	0.67033371E 03	0.24630344E-03	0.68880277E C3

GAMMA EPSILON TEST

TABLA 6.9 b)

N # 9 K # 3 P # 0 M # 2
 OFF # 0.400E 01 T # 0.200E 01 E # 0.500E-04 TAU # 0.100E-02

3< PARAMETERS 0.19012892E 00 -0.22577979E-02 0.63566512E 00

t	OBS	t	PRED	DIFF	y	[(OH)']
0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.14599998E 00	2.71
0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.14599998E 00	0.93
0.11699991E 01	0.51409403E 00	0.0	0.25590509E 00	0.25590509E 00	0.19499999E 00	2.71
0.37500000E 01	0.39570007E 01	-0.20700073E 00	0.55178452E 00	0.29099995E 00	0.41399997E 00	2.71
0.55000000E 01	0.49482155E 01	0.82345781E 01	0.19045732E 01	0.17893887E 00	0.76400000E 00	2.71
0.63299999E 01	0.82345781E 01	0.10171061E 02	0.14680649E 02	-0.11806488E 01	0.86600000E 00	2.71
0.10349999E 02	0.10349999E 02	0.22217514E 02	0.22217514E 02	-0.71751404E 00	0.69599998E 00	0.93
0.13500000E 02	0.13500000E 02				0.89795994E 00	0.93
0.21500000E 02	0.21500000E 02					

ESTIMATED PARTIALS USED

PHI	S E	LAMBDA
0.59809961E 01	0.99841511E 00	0.100E-01

PTP INVERSE

1	0.40650033E-04	-0.74072632E-05	-0.12641703E-03
2	-0.74072632E-05	0.50275165E-04	0.45750116E-04
3	-0.12641704E-03	0.45750116E-04	0.65473206E-02

PARAMETER CORRELATION MATRIX

1	1.0000	-0.1639	-0.2450
2	-0.1639	1.0000	0.0797
3	-0.2450	0.0797	1.0000

STD ERROR

B	ONE - PARAMETER	UPPER	LOWER	SUPPORT PLANE	UPPER
1	0.63656308E-02	0.17739761E 00	0.20286018E 00	0.16807771E 00	0.21218008E 00
2	0.70792586E-02	-0.16416315E-01	0.11900719E-01	-0.26781067E-01	0.22265472E-01
3	0.80787241E-01	0.47809464E 00	0.80124360E 00	0.35581393E 00	0.91952431E 00

NONLINEAR CONFIDENCE LIMITS

PHI CRITICAL # 0.17942978E 02

PARA	LOWER B	LOWER PHI	UPPER B	UPPER PHI
1	0.17879844E 00	0.15813743E 02		
2	-0.74209534E-02	0.19189026E 02	0.13252962E-01	0.19798950E 02
3	0.48124200E 00	0.16146744E 02		

TABLA 6.9

$T^{\circ}\text{C}$	$B(1) = k_3 K$	$B(2) = k_4$	x_1	λ
57	0,0356	0,0022	0,8211	10
73	0,1901	-0,0022	0,6397	0,01

A 57°C $\lambda > 1$, es decir, se puede decir que la ecuación [12] no parece expresión aceptable como modelo. A 73°C aunque $\lambda < 1$ la constante $B(2) = k_4$ es negativa, resultado sin sentido químico.

7. CONCLUSIONES

De la presente investigación se deducen las siguientes conclusiones:

1. Se ha desarrollado un procedimiento para la síntesis de zeolita A de sodio, a partir de geles recién precipitados de silicato sódico, aluminato sódico y disolución de hidróxido sódico.
2. Para la determinación cuantitativa, en cada momento, de la zeolita en el gel reaccionante se ha adaptado un método de difracción de rayos x desarrollado para la determinación de grado de cristalinidad en polímeros. La precisión del método resultó ser del 13,5% en las muestras de cristalinidad baja, del 0,6% en las de cristalinidad intermedia y del 2,3% en las de cristalinidad elevada.
3. Estudiadas las variables controlables del proceso con miras a la obtención de la máxima cantidad de producto de la debida calidad en el tiempo mínimo, se concluyó debían optimarse las tres siguientes:
 - Temperatura
 - Concentración de Na(OH) de la disolución inicial.
 - Grado de agitación
4. La aplicación del método de optimación Box-Wilson con miras a minimizar la duración del periodo inicial de reacción (indicativo de la reactividad del gel), condujo a los siguientes intervalos óptimos de las variables:

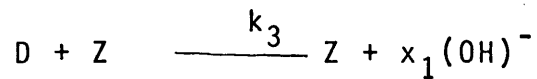
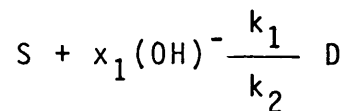
Temperatura: 93,8°C-99,8°C

Concentración de Na(OH) de la disolución inicial:

2,7 N-3,3N

Grado de agitación: > 500 r.p.m.

5. En estos intervalos de las variables se consiguieron siempre conversiones superiores al 93% en tiempos inferiores a 11 minutos.
6. La formación de zeolita se ha interpretado mediante dos etapas:



y siendo: $y = \frac{Z}{Z + S}$, la siguiente ecuación de velocidad:

$$\frac{dy}{dt} = k_3 \frac{k_1}{k_2} [(\text{OH})^-]^{x_1} (1-y)y$$

7. La expresión integrada de la ecuación de velocidad resultó ser:

$$t = \frac{1}{k_3 \frac{k_1}{k_2} [(\text{OH})^-]^{x_1}} \ln \frac{0,85 y}{0,15 (1-y)}$$

El ajuste de los datos experimentales a la misma mediente un análisis de regresión no lineal condujo a los siguientes valores de sus constantes:

T°	k_1 k_2/k_3	x_1
57	0,0420	0,7310
73	0,1925	0,6896
89	0,4443	0,3288

8. La variación de la constante de velocidad con la temperatura, de acuerdo con la ecuación de Arrhenius condujo a un valor de la energía de activación de 17,52 kcal/mol g.

8. RECOMENDACIONES

Se recomienda:

1. El estudio de otras zeolitas de interés industrial (X, Y, L, etc...)
2. Búsqueda del aglomerante conveniente para la zeolita obtenida, con miras a su aplicación industrial, así como el estudio de las propiedades más importantes de la zeolita aglomerada, en comparación con las de producción extranjera en el mercado

9. APENDICE

9.1. CLASIFICACION Y NOMENCLATURA DE LAS ZEOLITAS

i) Clasificación

Hasta que se inició la aplicación de los rayos x a la determinación de estructuras cristalinas, las zeolitas, tanto naturales como sintéticas, se clasificaron según sus propiedades.

Con el advenimiento de la indicada aplicación de los rayos x no sólo se explicaron muchas de tales propiedades (elevado grado de hidratación con especiales propiedades de la denominada agua "zeolítica", baja densidad y gran volumen de huecos cuando están deshidratadas, estructura cristalina estable, propiedades catalíticas, de adsorción y de cambio iónico, uniformidad de los canales a escala molecular en los cristales deshidratados, etc...) sino que se basó en las estructuras cristalinas determinadas la clasificación de las zeolitas. Entre estas clasificaciones pueden citarse las de Smith (62), Fisher y Meier(63,64) y la de Breck (65).

Concretamente esta última, la más moderna y sistemática, establece los siete grupos siguientes(Figura 9.1):

GRUPO	UNIDAD ESTRUCTURAL	SIMBOLO
1	Anillo-4-simple	S4R
2	Anillo 6-simple	S6R
3	Anillo 4-doble	D4R

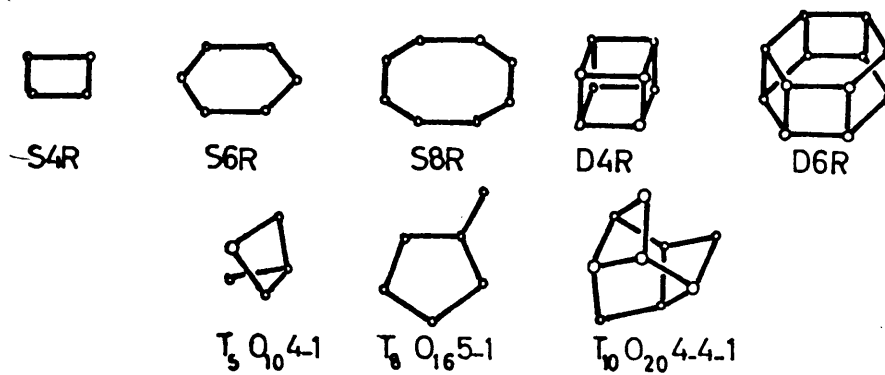


Figura 9.1

Unidades estructurales características

Se representan únicamente los átomos de Si ó Al centrales de los tetraedros. Los átomos de oxígeno ocupan posiciones tetraédricas alrededor de los mismos (las rectas que unen los átomos centrales no significan enlaces).

4	Anillo-6-doble	D6R
5	Complejo 4-1	T ₅ ⁰ ₁₀
6	Complejo 5-1	T ₈ ⁰ ₁₆
7	Complejo 4-4-1	T ₁₀ ⁰ ₂₀

De todas las zeolitas implicadas en los siete grupos indicados las de mayor interés industrial son las sintéticas tipo A, X e Y y la natural mordenita. No obstante la estructura y propiedades de otras zeolitas como la L o las relacionadas con la erionita y offretita parecen prometedoras y en el futuro seguro encontrarán numerosas aplicaciones.

ii) Nomenclatura

No existe una nomenclatura definida en el caso de las zeolitas. Podría utilizarse un sistema similar al de la I.U.P.A.C. para nombrar complejos, basado en la composición de la celdilla unidad. Así la zeolita natural analcime con celdilla unidad de fórmula estructural $\text{Na}_{16}(\text{AlO}_2)_{16}(\text{SiO}_2)_{32} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ podría nombrarse como 16 aluminio-32 silicato de sodio-16 hidrato, la jadeita con fórmula para la celdilla unidad $\text{Na}_4\text{Al}_4\text{Si}_8\text{O}_{24}$ sería 4 aluminio-8 silicato de sodio. La zeolita sintética tipo A de sodio, objeto de nuestro estudio y con fórmula estructural para la celdilla unidad $\text{Na}_{12}(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12} \cdot 27\text{H}_2\text{O}$ recibiría el nombre de 12 aluminio-12 silicato de sodio-27 hidrato.

Una nomenclatura de este tipo exige el conocimiento previo de la fórmula estructural de la celdilla unidad, no siempre disponible ya que no todas las estructuras de las zeolitas conocidas están establecidas.

Otros investigadores utilizan otras nomenclaturas, así:

- Las zeolitas naturales se denominan con nombres propios de modo similar a los minerales, ejemplo: analcine, cabacita, clinoptilolita, erionita, laumontita, etc...

- Respecto a las zeolitas sintéticas son dos los criterios de nomenclatura más frecuentes:

1. Asignación a la especie sintética del nombre del mineral correspondiente si es que existe, entendiendo por tal aquél que posea un diagrama de rayos x similar. Así por ejemplo, analcime sintética, mordenita sintética, etc.... Esta terminología es inadecuada ya que las dos especies natural y sintética no suelen poseer la misma colocación del catión, distribución Si, Al o relación Si/Al. Es preferible hablar de zeolita tipo analcime o zeolita tipo mordenita para indicar que la estructura de la especie obtenida es similar a la del mineral.

2. Designación de la especie sintética mediante un código o letra. Diversos autores han asignado códigos diferentes a una misma especie, de aquí la gran confusión que puede observarse en la bibliografía.

En general la especie sintética se designa por una letra asignada por el investigador original (ley de prioridad), letra que se refiere a la estructura del esqueleto. Así se emplean los términos zeolita tipo A, zeolita tipo X, zeolita tipo Y, etc...

Como se ha dicho existe gran confusión, por ejemplo, la zeolita Na-B es la zeolita tipo analcime, la Na-D es la zeolita tipo mordenita sintetizadas en forma sódica. Por otra parte, Breck emplea la letra B para referirse a formas sintéticas que Barrer nombra con la letra P.

La unión Carbide Corporation ha adoptado el uso de la letra N para referirse a zeolitas preparadas en sistemas que contienen bases alquilamónicas. Así N-A se refiere a la zeolita sintética tetrametilamónica cuyo esqueleto es del tipo A.

Cuando se prepara una forma catiónica diferente de una zeolita sintética, mediante cambio iónico, debe indicarse. Así la zeolita de sodio tipo A intercambiada con calcio será: $\text{Ca}^{\text{ex}} \text{A}$ ó Ca A (diferente de Ca-A que sería la zeolita tipo A sintetizada en un medio de hidróxido cálcico), especificándose además el grado de cambio iónico: $\text{Ca}^{\text{ex}} \text{A}$ con 33% de cambio, o lo que es igual $\text{Ca}_2\text{Na}_8 (\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12} \cdot x \text{H}_2\text{O}$.

Por último cuando la zeolita posee en su esqueleto átomos tetraédricos diferentes de Al ó Si (P, Ga, Ge) debe indicarse esta sustitución. Así P-L indica la zeolita L que contiene fósforo en el esqueleto. En este caso el contenido de la celdilla unidad es: $\text{K}_{21} (\text{AlO}_2)_{34}(\text{SiO}_2)_{25}(\text{PO}_2)_{13} \cdot 42 \text{H}_2\text{O}$.

Debido a cuanto antecede en el año 1974 se constituyó un comité: "Zeolite Nomenclature Committee under the I.U.P.A.C. Comisión on Colloid and Surface Science" dirigido por R.M. Barrer a fin de unificar criterios sin que hasta el momento tengamos noticia de los acuerdos a que puede haberse llegado.

9.2. APARATOS, DETALLE Y ACCESORIOS

9.2.1. Sistema de agitación

- Agitador

La agitación de la mezcla reaccionante se lleva a cabo mediante el agitador de paletas esquematizado en la Figura 9.2

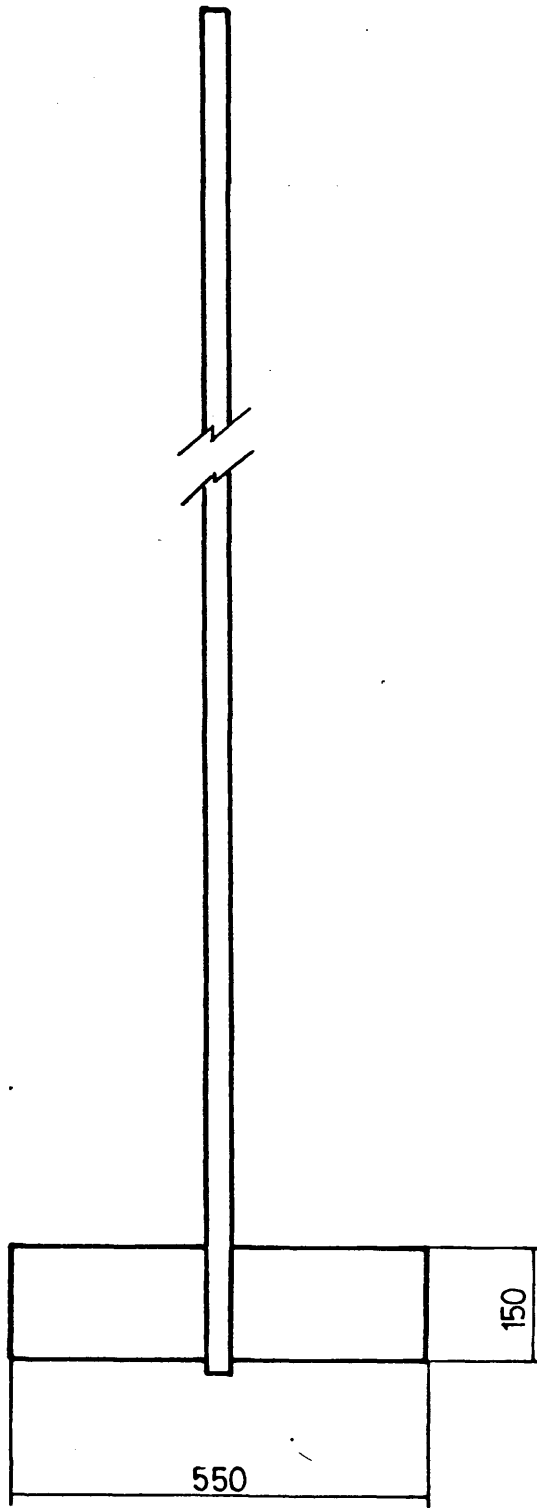


Figura 9.2

Dimensiones del agitador

- Motor agitador

El agitador está accionado por un motor (IKA.RM18) con velocidad controlable de las siguientes características:

P = 60 wátios

V = 220 voltios

I = 0,3 amperios

- Medidor de revoluciones

La velocidad de agitación se determinó mediante un contador fotoeléctrico.

9.2.2. Aparato de análisis de grado de cristalinidad.

Los análisis de grado de cristalinidad se realizaron en un difractómetro PHILIS:

40 kv y 20 mA

Contador de centelleo

Radiación Cu K_α

Filtro Ni

H.T 820 vol.

Discrim. Si, L.L 1,2 vol, ven. 2.2

Nivel alternación z = 1

Se fijaron de acuerdo con las características de las muestras:

Escala de intensidad 2.10^3 imp/s

Rendijas 4: 0,2: 4

Velocidad del goniómetro $1/4^\circ/\text{min}$

Cte de tiempo = 4

9.2.3. Microscopio electrónico para medida del tamaño medio de partículas

El estudio se ha efectuado con un microscopio Philips 300, voltaje de aceleración 80 kv y aumentos comprendidos entre 10000 y 100000.

9.2.4. Sorptómetro para medidas de la capacidad de adsorción de N_2 .

Las medidas se han efectuado en un Sorptómetro PERKIN-ELMER modelo 212-D.

9.3. METODO ANALITICO

9.3.1. Consideraciones sobre las medidas de las intensidades de difracción.

1º. Orientación.

Como se indicó en la descripción del método analítico, Apartado 4.4, para la selección de una medida proporcional a la fracción cristalina, se puede tomar el área integrada de un sólo pico siempre que:

- a) El área de cada pico represente una fracción constante del área total de todos los picos.
- b) Ausencia orientación preferente en las muestras.

Realizada una serie de difractogramas pudo demostrarse la primera premisa.

Dada la morfología externa de los cristales, era de esperar la ausencia de orientación, no obstante se demostró tal circunstancia operando del siguiente modo:

En la colocación de las muestras en los portamuestras usuales, aglomeradas por compresión mediante un rectángulo de vidrio, se consideró superficie de máxima orientación a la cara sobre la cual se ejerce presión para aglomerar el polvo y superficie de mínima orientación a la cara opuesta, en la que los cristales se colocan al azar sin ninguna presión externa que los oriente. Realizadas cuatro medidas de una misma muestra, incidiendo el haz de rayos x por cada una de las caras (máxima y mínima orientación) se obtuvieron los resultados que se resumen en la Tabla 9.1.

Con los datos de la Tabla anterior se determinaron las magnitudes que se representan en la Tabla 9. 2.

Con estos datos se procede a establecer por docimación si los valores medios \bar{I}_a, \bar{I}_c obtenidos en ambos casos (mínima y máxima orientación) difieren significativamente (59)

Para ello se procede del siguiente modo:

Se calcula el cociente t, entre la diferencia ($\bar{I}_{\min} - \bar{I}_{\max}$) y el error típico de esta diferencia $ET = (S_{\min}^2/n_{\min} + S_{\max}^2/n_{\max})^{1/2}$:

TABLA 9.1

Medida de intensidades

	Número de medida	I_a	I_c
Cara de mínima orientación	1	3330	41568
	2	3541	42913
	3	3649	41654
	4	3420	42300
Cara de máxima orientación	1	3638	42713
	2	3559	43626
	3	3421	43254
	4	3580	41560
		imp./s.	imp.

TABLA 9.2

Medias aritméticas y desviaciones típicas

	\bar{I}_a	\bar{I}_c	$s(I_a)$	$s(I_c)$	n	n
Cara de mínima Orientación	3496,25	42108,75	144	627	4	4
Cara de máxima Orientación	3549,50	42788,25	92	900	4	4

\bar{I} : media aritmética

s: estimado de la desviación típica

n: número de medidas realizadas

$$t = \frac{\bar{I}_{\min} - \bar{I}_{\max}}{\left(\frac{S_{\min}^2}{n_{\min}} + \frac{S_{\max}^2}{n_{\max}} \right)^{1/2}}$$

y con el valor de t así calculado y con los grados de libertad ϕ calculados mediante la expresión :

$$\frac{1}{\phi} = \frac{1}{\phi_{\min}} \left(\frac{S_{\min}^2/n_1}{S_{\min}^2/n_{\min} + S_{\max}^2/n_{\max}} \right)^2 + \frac{1}{\phi_{\max}} \left(\frac{S_{\max}^2/n_{\max}}{S_{\min}^2/n_{\min} + S_{\max}^2/n_{\max}} \right)^2$$

se acude a la Tabla de la distribución $t(59)$:

Si para los ϕ grados de libertad así calculados el valor de t es inferior a cualquiera de los valores de t que aparecen en la citada Tabla, puede decirse que los valores \bar{I}_{\max} e \bar{I}_{\min} no difieren significativamente.

Los resultados obtenidos se presentan en las Tablas 9.3 y 9.4.

En ambos casos $t_{\text{exp.}} < t_{\text{teórico}}$, es decir, los valores \bar{I}_a , \bar{I}_c no difieren significativamente, confirmándose la ausencia de orientación.

2°. Fluorescencia

Tubo de cobre. Frente a la radiación de $\text{Cu } K\alpha$ los coeficientes másicos de absorción de los elementos que constituyen la zeolita A son:

TABLA 9.3

Intensidad difractada por la fracción amorfa

$(I_{a_{\max}} - I_{a_{\min}})$	E.T. $(I_{a_{\max}} - I_{a_{\min}})$	ϕ	$t_{\text{exp.}}$	$t_{\text{teor. 90\%}}$
53	85,4	5	0,62	1,44

TABLA 9.4

Intensidad difractada por la fracción cristalina

$(I_{c_{\max}} - I_{c_{\min}})$	E.T. $(I_{c_{\max}} - I_{c_{\min}})$	ϕ	$t_{\text{exp.}}$	$t_{\text{teor. 90\%}}$
680	549	3	1,23	1,64

$$\mu(\text{H}) = 2,0 \text{ cm}^2/\text{g} \text{ \% (peso) H en la zeolita A} = 2,5$$

$$\mu(\text{O}) = 12,9 \text{ cm}^2/\text{g} \text{ \% (peso) O en la zeolita A} = 54,8$$

$$\mu(\text{Na}) = 22,8 \text{ cm}^2/\text{g} \text{ \% (peso) Na en la zeolita A} = 12,6$$

$$\mu(\text{Al}) = 39,5 \text{ cm}^2/\text{g} \text{ \% (peso) Al en la zeolita A} = 14,8$$

$$\mu(\text{Si}) = 49,9 \text{ cm}^2/\text{g} \text{ \% (peso) Si en la zeolita A} = 15,3$$

Calculado con los valores anteriores, el coeficiente másico de absorción de dicha zeolita resulta:

$$\begin{aligned} \mu_m &= (0,025)(2) + (0,548)(12,9) + (0,126)(22,8) + (0,148)(39,5) + \\ &+ (0,153)(49,9) = 23,46 \frac{\text{cm}^2}{\text{g}} \end{aligned}$$

Valor suficientemente reducido para que la radiación de fluorescencia resulte de pequeña intensidad frente a la radiación de $\text{Cu K}\alpha$.

3º. Tamaño de partículas.

En las fotografías realizadas en el microscopio eléctrico, Figuras 5.9 a 5.12 puede observarse gran uniformidad en el tamaño de cristales, no siendo de esperar por tanto efectos de microheterogeneidad.

A partir de dichas fotografías se ha determinado un tamaño medio de partículas de $0,3 \mu$, para el cual la penetración de la radiación incidente en las partículas es total, sin quedar zonas en blanco.

Según la ley de Lambert-Beer, la relación existente entre la intensidad del haz incidente I_0 y difractado I , es:

$$I = I_0 e^{-2\mu t}$$

Representando μ el coeficiente lineal de absorción de la muestra y t el diámetro medio de partícula. Por tanto, en el caso de la zeolita A ($\rho = 1,27 \text{ g/cm}^3$) y radiación de $\text{Cu K}\alpha$ para la que:

$$\mu = (23,46)(1,27) = 29,79 \text{ cm}^{-1}$$

$$t = (0,3)(10^{-4}) \text{ cm}$$

$$\frac{I}{I_0} = e^{-2(29,79)(0,3)(10^{-4})} = e^{-0,0018} \sim 1$$

relación que pone de manifiesto que la absorción es prácticamente despreciable

4º. Rendijas 4: 0,2: 4

La elección de la rendija 4: 0,2: 4, la de mayores dimensiones del difractor empleado, se debe a la conveniencia de aumentar el número de cuentas del área integrada y con ello disminuir el error relativo de dicha medida. La utilización de dichas rendijas resultó compatible con el tamaño del portamuestras y el intervalo angular de medida $18-35^\circ$ para el que el haz de rayos x no incide sobre el portamuestras, consiguiéndose de tal modo mejorar sensiblemente a alineación de los puntos I_c , I_a de las rectas de regresión.

9.3.2. Precisión del método analítico.

El error típico de una función $x = f(x_1, x_2, \dots, x_n)$ de cualquier naturaleza puede expresarse así (59):

$$V(x) = \left(\frac{\partial x}{\partial x_1}\right)^2 V(x_1) + \left(\frac{\partial x}{\partial x_2}\right)^2 V(x_2) + \dots + \quad [1]$$

$$+ \frac{\partial x}{\partial x_1} \cdot \frac{\partial x}{\partial x_2} \text{Cov}(x_1 x_2) + \frac{\partial x}{\partial x_1} \cdot \frac{\partial x}{\partial x_3} \text{Cov}(x_1 x_3) + \dots +$$

+ términos que incluyen diferenciales de orden superior.

Prescindiendo de los términos que incluyen diferenciales de orden superior, despreciables frente a los términos diferenciales de primer orden y suponiendo las medidas x_1, x_2, \dots independientes con lo que las covarianzas se anulan, la expresión anterior se simplifica a:

$$V(x) = \left(\frac{\partial x}{\partial x_1}\right)^2 V(x_1) + \left(\frac{\partial x}{\partial x_2}\right)^2 V(x_2) + \dots + \left(\frac{\partial x}{\partial x_n}\right)^2 V(x_n) \quad [2]$$

exacta para las funciones lineales de variables mutuamente independientes. Para otro tipo de funciones esta expresión es bastante aproximada si las desviaciones típicas son pequeñas, pudiéndose dar como regla práctica la de su aplicabilidad si la desviación de cualquiera de sus variables respecto a su valor medio es inferior al 20%.

En el caso que nos interesa de sólo dos variables, la expresión del error típico del grado de cristalinidad x_c vendrá dada por:

$$V(x_c) = \left(\frac{\partial x_c}{\partial x_1}\right)^2 V(x_1) + \left(\frac{\partial x_c}{\partial x_2}\right)^2 V(x_2) \quad [3]$$

ahora bien, como x_c viene dado por la expresión [8] del Apartado 4 y por tanto es función de I_c e I_a la expresión [3] conduce a:

$$V(x_c) = \left(\frac{\partial x_c}{\partial I_a} \right)^2 V(I_a) + \left(\frac{\partial x_c}{\partial I_c} \right)^2 V(I_c)$$

$$V(x_c) = \left[\frac{\partial (pI_c/pI_c + qI_a)}{\partial I_a} \right]^2 V(I_a) + \left[\frac{\partial (pI_c/pI_c + qI_a)}{\partial I_c} \right]^2 V(I_c)$$

$$V(x_c) = \left[\frac{pq}{(pI_c + qI_a)^2} \right]^2 \left[I_c^2 V(I_a) + I_a^2 V(I_c) \right] \quad [4]$$

La expresión [4] está constituida por dos sumandos, representando el primero de ellos el error cometido en la medida de altura del halo amorfo y el segundo el error cometido en la medida de área integrada de pico.

Para grados de cristalinidad elevados:

$I_c^2 V(I_a) \gg I_a^2 V(I_c)$, puesto que en dichos puntos se verifica simultáneamente que $I_c > I_a$ y $V(I_a) > V(I_c)$ de esta forma el error típico en el intervalo de grados de cristalinidad altos vendrá dado por:

$$V(x_c) = \left(\frac{pq}{(pI_c + qI_a)^2} \right)^2 I_c^2 V(I_a) \quad [5]$$

y la desviación típica ($\sigma(x_c) = \sqrt{V(x_c)}$) será:

$$\sigma(x_c) = \left(\frac{pq}{(pI_c + qI_a)^2} \right) I_c \sigma(I_a) \quad [6]$$

De las ecuaciones [5], [7] y [8] del Apartado 4 se deduce:

$$\sigma(x_c) = x_c q \sigma(I_a) \quad [7]$$

expresión que relaciona la desviación típica con el grado de cristalinidad, en el intervalo de grados de cristalinidad elevados.

Puesto que en el citado intervalo la variación de $\sigma(I_a)$ es reducida, es evidente según la última expresión, que al disminuir el grado de cristalinidad disminuye $\sigma(x_c)$

Por el contrario, para grados de cristalinidad bajos:

$$I_a^2 v(I_c) \gg I_c^2 v(I_a)$$

A partir de la expresión [4] mediante un tratamiento análogo del anterior resulta:

$$\sigma(x_c) = (1 - x_c) p \sigma(I_c) \quad [8]$$

expresión que relaciona la desviación típica con el grado de cristalinidad, en el intervalo de grados de cristalinidad bajos

Puesto que en el citado intervalo la variación de $\sigma(I_c)$ es reducida, es evidente según la última expresión que al aumentar el grado de cristalinidad disminuye $\sigma(x_c)$.

De todo cuanto antecede se deduce que la función $\sigma(x) = f(x_c)$ presenta un mínimo de los puntos de cristalinidad intermedia.

En efecto, se tomaron tres muestras A, B, C de grado de cristalinidad bajo, medio y alto respectivamente, dividiéndose cada una de ellas en cuatro fracciones.

Analizadas estas doce muestras, los resultados obtenidos para I_a (intensidad debida a la fracción amorfa) e I_c (intensidad debida a la fracción cristalina) se resumen en la Tabla 9.5.

Con los resultados anteriores se representaron cuatro rectas de regresión, a partir de las cuales se obtuvieron los valores de la Tabla 9.6.

Los anteriores resultados permitirán evaluar los valores medios siguientes:

$$\begin{aligned}\bar{p} &= 1,41 \cdot 10^{-5} \\ \bar{q} &= 1,175 \cdot 10^{-4} \\ \bar{x}_c(A) &= 0,0937 \\ \bar{x}_c(B) &= 0,6030 \\ \bar{x}_c(C) &= 0,9640\end{aligned}$$

Con todo ello se procedió al cálculo del error experimental como se indica a continuación:

A partir de los datos de la Tabla 9.5, los valores medios acabados de indicar y la expresión [4] se obtienen los valores de la Tabla 9.7.

A partir de los valores de la Tabla 9.7, representando $\sigma(x_c)$ en función de x_c , se obtienen los puntos representados en la Figura 9.3, correspondiendo la desviación típica mínima a los puntos de grado de cristalinidad intermedio, resultado concordante con lo anteriormente expuesto.

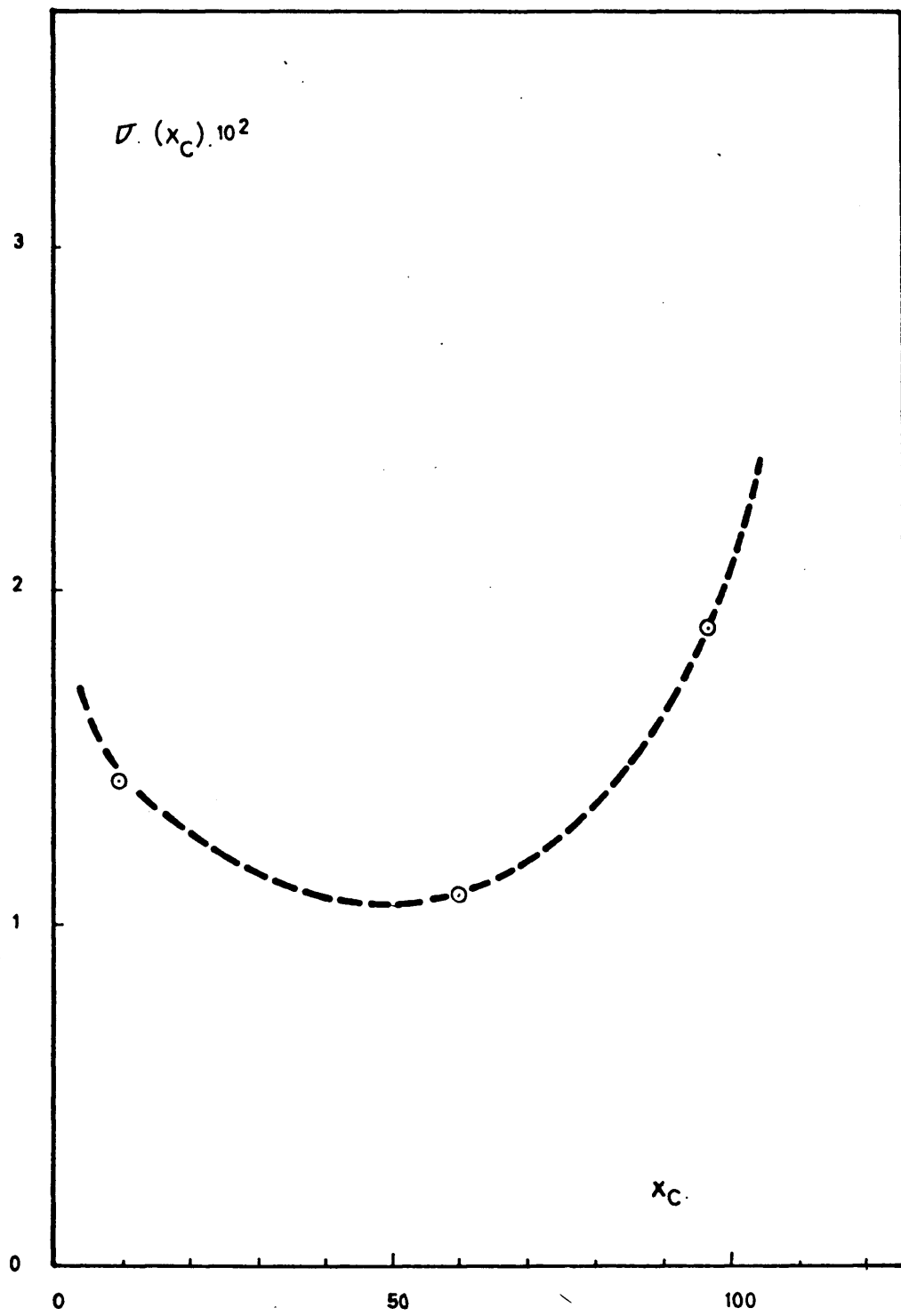


Figura 9.3

Variación de $\sigma(x_c)$ con el grado de cristalinidad

TABLA 9.5

Medida de intensidades

Muestra	I _a	I _c
A1	7641	7294
A2	7653	5103
A3	7803	7413
A4	7144	6272
B1	3330	41568
B2	3649	42913
B3	3638	42713
B4	3559	43626
C1	200	67435
C2	301	68390
C3	404	67798
C4	601	67481
	imp./s.	imp.

TABLA 9.6

Parámetros de las rectas de regresión-grados de cristalinidad

Muestras	Nº de recta	I_{100a}	I_{100c}	q	p	$x_c(A)$	$x_c(B)$	$x_c(C)$
A1,B1,C1	1	85,0	690	$1,18 \cdot 10^{-4}$	$1,45 \cdot 10^{-5}$	0,105	0,609	0,981
A2,B2,C2	2	83,5	715	$1,20 \cdot 10^{-4}$	$1,40 \cdot 10^{-5}$	0,078	0,600	0,958
A3,B3,C3	3	89,0	710	$1,12 \cdot 10^{-4}$	$1,41 \cdot 10^{-5}$	0,105	0,602	0,955
A4,B4,C4	4	83,0	725	$1,20 \cdot 10^{-4}$	$1,38 \cdot 10^{-5}$	0,087	0,601	0,961

x_c : grado de cristalinidad

I_{100a} : abcisa en el origen

I_{100c} : ordenada en el origen

q : $1/I_{100a}$

p : $1/I_{100c}$

A partir de los valores numéricos de los dos sumandos en que se desglosó la expresión [4] y que aparecen en la Tabla 9.7, se calculó la contribución de cada uno de ellos a la varianza total ($V(x_c)$). Los resultados obtenidos se resumen en la Tabla 9.8.

Por último, con los valores obtenidos del grado de cristalinidad x_c y que aparecen en la Tabla 9.6 se determinaron los límites de confianza en las tres regiones en que se ha dividido el intervalo de grados de cristalinidad: baja, media y alta respectivamente, así como los coeficientes de variación. Los resultados se resumen en la Tabla 9.9.

En resumen, las desviaciones máximas se obtienen en los valores extremos del grado de cristalinidad, por ello para el ajuste de las rectas de regresión se recomienda dar mayor peso a los puntos de grado de cristalinidad intermedio.

A la vista de los resultados obtenidos en el estudio de la precisión del método analítico, se recomienda, en aquellas muestras de muy bajo o muy alto grado de cristalinidad, emplear el procedimiento que se indica a continuación, mediante el cual se reducirían considerablemente los errores analíticos señalados para estos casos extremos.

Sean I_c^p e I_a^p las intensidades difractadas por las fracciones cristalina y amorfa, respectivamente, de una muestra patrón de grado de cristalinidad intermedio x_c^p , cuya composición se ha determinado con la máxima precisión, $I_c^{(1)}$ la intensidad difractada por la fracción cristalina de la muestra de elevado grado de cristalinidad ($x_c^{(1)}$) e $I_a^{(2)}$ la intensidad difractada por la fracción amorfa de la muestra de reducido grado de cristalinidad $x_c^{(2)}$.

Se verifica que:

TABLA 9.7

Varianzas, desviaciones típicas y coeficientes de variación

Muestra	A	B	C
x_c	0,0937	0,6003	0,9640
I_a	7560,50	3544,00	376,00
I_c	6220,15	42705,00	67776,00
$V(I_a)$	82438	21960	29336
$V(I_c)$	1154965	728112	193595
$\left(\frac{pq}{(pI_c+qI_a)^2}\right)^2 I_c^2 V(I_a)$	$0,10 \cdot 10^{-4}$	$1,02 \cdot 10^{-4}$	$3,70 \cdot 10^{-4}$
$\left(\frac{qp}{(pI_c+qI_a)^2}\right)^2 I_a^2 V(I_c)$	$1,96 \cdot 10^{-4}$	$0,23 \cdot 10^{-4}$	$0,00 \cdot 10^{-4}$
$V(x_c)$	$2,06 \cdot 10^{-4}$	$1,25 \cdot 10^{-4}$	$3,70 \cdot 10^{-4}$
$\sigma(x_c)$	$1,44 \cdot 10^{-2}$	$1,12 \cdot 10^{-2}$	$1,92 \cdot 10^{-2}$
$v(x_c)$	15,4%	1,8%	2,0%
$V(I_a) = \frac{\Sigma(I_a - \bar{I}_a)^2}{N-1}$ $V(I_c) = \frac{\Sigma(I_c - \bar{I}_c)^2}{N-1}$ $V(x_c) = \left(\frac{qp}{(pI_c+qI_a)^2}\right)^2 (I_c^2 V(I_a) + I_a^2 V(I_c))$ <p>N = número de medidas</p> <p>$\sigma(x_c)$ = desviación típica</p> $v(x_c) = \frac{\sigma(x_c)}{x_c} \cdot 100 \text{ (coeficiente de variación)}$			

TABLA 9.8

Contribución a la varianza total

Grado de cristalinidad	Contribución del 1 ^{er} sumando	Contribución del 2 ^o sumando
0,09	4,80%	95,20%
0,60	80,00%	20,00%
0,95	99,99%	0,01%

TABLA 9.9

Desviaciones típicas, coeficientes de variación y límites de confianza

x_c	$\sigma(x_c)$	v	Lim. confianza 95%
0,0941	$1,35 \cdot 10^{-2}$	13,5%	$0,0941 \pm 0,018$
0,603	$0,39 \cdot 10^{-2}$	0,6%	$0,603 \pm 0,005$
0,964	$2,23 \cdot 10^{-2}$	2,3%	$0,964 \pm 0,031$

$$x_c^{(1)} = \frac{I_c^{(1)}}{I_c^{(p)}} \cdot x_c^p \quad y \quad [9]$$

$$(1-x_c^{(2)}) = \frac{I_a^{(2)}}{I_a^{(p)}} (1-x_c^p) \quad [10]$$

Relaciones que permiten determinar los grados de cristalinidad en ambos casos, evitando la utilización de las magnitudes $I_a^{(1)}$ (intensidad difractada por la fracción amorfa de la muestra de elevado grado de cristalinidad) e $I_c^{(2)}$ (intensidad difractada por la fracción cristalina de la muestra de reducido grado de cristalinidad), magnitudes afectadas del máximo error.

9.4. METODOS DE CALCULO

9.4.1. Cálculos de un experimento

Como ejemplo se describen los cálculos realizados en el experimento resumido en la Tabla 5.11.

- Las condiciones son:

$$t^a = 73^\circ\text{C}$$

$$G_A = 750 \text{ r.p.m.}$$

$$\text{Na(OH)} = 2,71 \text{ N}$$

y las variables prefijadas:

$$\frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3} = 2$$

$$\text{SiO}_3\text{Na}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O} = 0,6006 \frac{\text{moles}}{1. \text{ disolución inicial}}$$

$$\text{volumen de la disolución inicial} = 500 \text{ cm}^3$$

Por tanto las cantidades correspondientes de reactivos serán:

$$\begin{aligned} \text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O} &= 0,6006 \frac{\text{mol}}{1000 \text{ cm}^3 \text{ disol.}} \cdot 212,14 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \cdot 500 \text{ cm}^3 = \\ &= 63,70 \text{ g} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{NaAlO}_2 &= \frac{0,6002}{2} \frac{\text{mol Al}_2\text{O}_3}{1000 \text{ cm}^3 \text{ disol.}} \cdot \frac{2 \text{ mol NaAlO}_2}{\text{mol Al}_2\text{O}_3} \cdot 81,97 \frac{\text{g} \cdot \text{NaAlO}_2}{\text{mol NaAlO}_2} \\ &\cdot 500 \text{ cm}^3 = 24,62 \text{ g} \end{aligned}$$

para 500 cm³ de disolución inicial de Na(OH) 2,71 N

En el citado experimento se obtuvieron seis muestras, de grado de cristalinidad creciente, en los tiempos indicados a continuación

Nº de muestra	tiempo (min.)
1	26,00
2	29,17
3	31,75
4	34,33
5	38,33
6	62,25

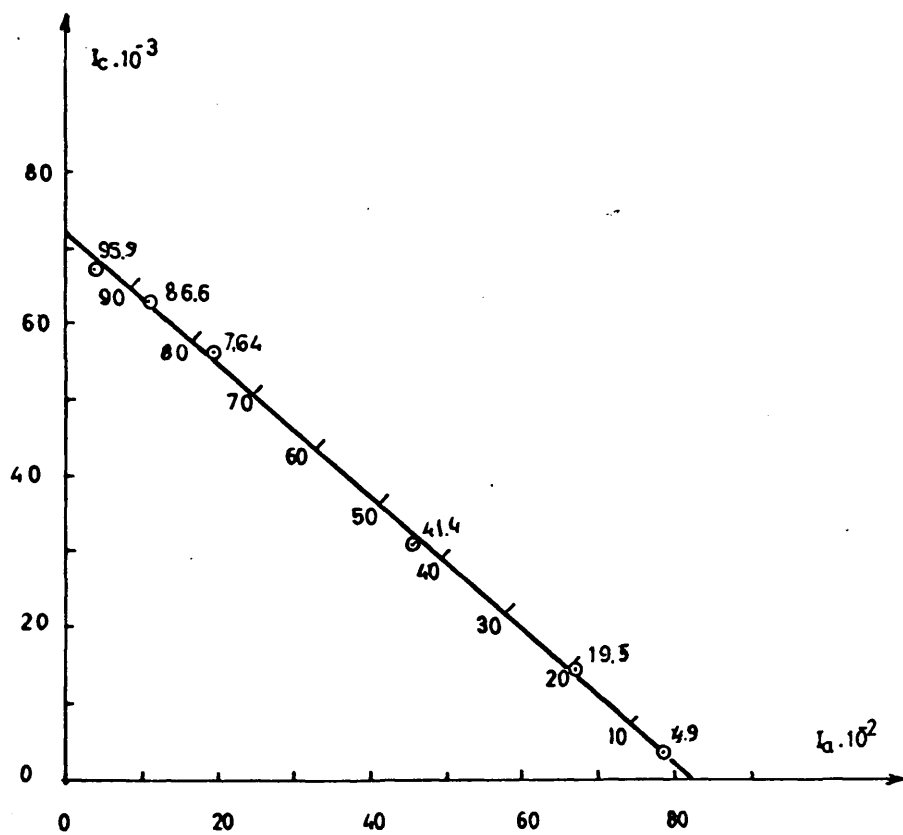


Figura 9.4

Recta de regresión
(experimento de la Tabla 5.11)

Análisis de las muestras obtenidas

Según se indicó en el Apartado 4.4.3 para el trazado de la recta de regresión se construye la Tabla 9.10

Representando I_c frente a I_a (Figura 9.4) se obtendrá la recta de regresión de acuerdo con la ecuación [7] del citado Apartado.

Trazando sobre dicha recta una escala se leen directamente las siguientes conversiones:

Nº de muestra	tiempo (min.)	Conv.
1	26,00	4,9
2	29,17	19,5
3	31,75	41,4
4	34,33	76,4
5	38,33	86,6
6	62,25	95,9

9.4.2. Tablas experimentales.

En las Tablas presentadas a continuación se resumen los valores obtenidos para I_c e I_a que permiten el trazado de las respectivas rectas de regresión empleadas en la determinación de grados de cristalinidad.

TABLA 9.10

N°de muestra	A imp./s. a 23°	B imp./s. a 24,66°	C impulsos $C = \frac{A+B}{2} \cdot 400$	D impulsos 23-24.66	I _c I _c = D - C
1	218,96	245,03	92798	96436	3638
2	220,24	230,95	90238	104604	14366
3	204,96	207,98	82588	113174	30586
4	179,82	178,28	71620	127435	55815
5	171,02	168,92	67988	131170	68182
6	167,33	161,67	65800	132890	67090

N°de muestra	E imp./s a 18°	F imp./s a 35°	G imp./s $G = \frac{E+F}{2}$	H imp./s a 28°	I _a I _a = H - G
1	187,27	221,09	204,18	282,55	78,37
2	181,27	209,77	195,52	261,81	66,29
3	172,30	194,42	183,36	229,26	45,90
4	159,45	172,21	165,83	185,11	19,28
5	152,84	166,23	159,53	170,71	11,18
6	154,52	164,06	159,29	163,97	4,68

TABLA 9.11

(Análisis exp. Tabla 5.9)	
I _c	I _a
14592	5249
21680	4729
26924	3490
31116	3114
40572	1718
52248	2906
63152	562
64932	1096
imp.	imp./s

TABLA 9.12

(Análisis exp. Tabla 5.10)	
I _c	I _a
2681	84,71
186,24	61,67
432,64	24,26
574,85	4,36
627,80	2,68
imp.	imp./s

TABLA 9.13

(Análisis exp. Tabla 5.11)	
I _c	I _a
3638	78,37
14366	66,29
30586	45,90
55815	19,28
63182	11,18
67090	4,68
imp.	imp./s

TABLA 9.14

(Análisis exp. Tabla 5.12)	
I _c	I _a
5213	90,33
10983	78,46
17782	68,27
29086	60,08
43979	35,90
59780	19,70
66824	4,48
68820	5,23
imp.	imp./s

TABLA 9.15

(Análisis exp. Tabla 5.18)	
I _c	I _a
7390	80,39
40438	41,46
66268	8,49
66959	5,14
imp.	imp./s

TABLA 9.16

(Análisis exp. Tabla 5.19)	
I _c	I _a
4220	89,90
28764	52,37
62060	8,79
65020	2,28
67349	4,04
imp.	imp./s

TABLA 9.17

(Análisis exp. Tabla 5.20)	
I _c	I _a
93	94,18
31294	50,15
61458	12,32
64879	6,56
67817	5,63
imp.	imp./s

TABLA 9.18

(Análisis exp. Tabla 5.21)	
I _c	I _a
5524	84,25
15895	71,20
35585	45,02
45418	28,64
47018	15,31
60025	12,80
62609	10,34
65270	5,04
69384	4,44
imp.	imp./s

TABLA 9.19

(Análisis exp. Tabla 5.22)	
I _c	I _a
7345	56,86
9666	54,76
20406	32,27
35832	26,96
46605	10,98
49660	8,16
52226	8,52
imp.	imp./s

TABLA 9.20

(Análisis exp. Tabla 5.23)	
I _c	I _a
4160	88,47
15254	65,51
22716	55,61
36116	45,91
56376	25,35
65963	12,82
66754	7,06
imp.	imp./s

TABLA 9.21

(Análisis exp. Tabla 5.24)	
I _c	I _a
6564	81,12
11669	65,30
28277	51,13
51939	13,91
61201	11,51
imp.	imp./s

TABLA 9.22

(Análisis exp. Tabla 5.25)	
I _c	I _a
-	87,48
-	94,52
7741	79,53
55851	23,53
64428	8,65
66419	9,44
65705	7,71
65289	11,48
imp.	imp./s

TABLA 9.23

(Análisis exp. Tabla 5.26)	
I _c	I _a
1774	93,03
10439	83,41
25247	57,30
42329	38,20
50200	27,37
62571	11,76
62679	6,42
64278	9,23
imp.	imp./s

TABLA 9.24

(Análisis exp. Tabla 5.27)	
I _c	I _a
10972	77,29
24228	64,64
42903	38,70
57585	18,31
62016	10,61
65428	8,59
66741	7,24
66895	4,03
imp.	imp./s

TABLA 9.25

(Análisis exp. Tabla 5.28)	
I _c	I _a
8301	79,93
17103	61,57
31233	49,52
61479	16,10
65968	,7,23
70560	7,60
68421	6,89
imp.	imp./s

TABLA 9.26

(Análisis exp. Tabla 5.30)	
I _c	I _a
3327	90,04
12913	75,34
26047	64,49
35775	48,10
51777	26,89
55457	15,91
66207	0,50
67840	0,30
imp.	imp./s

TABLA 9.27

(Análisis exp. Tabla 5.31)	
I _c	I _a
2022;	91,94
10957	78,66
35063	57,49
46880	30,79
63737	14,49
66505	5,75
70252	1,15
imp.	imp./s

TABLA 9.28

(Análisis exp. Tabla 5.32)	
I _c	I _a
7885	84,41
20076	66,60
35526	47,82
51470	18,05
66953	4,59
68712	3,69
imp.	imp./s

TABLA 9.29

(Análisis exp. Tabla 5.33)	
I _c	I _a
22303	6094
40833	3826
58122	1649
67130	741
69152	130
imp.	imp./s

TABLA 9.30

(Análisis exp. Tabla 5.34)	
I _c	I _a
4668	88,97
9260	81,00
23839	64,46
45398	38,46
61592	13,25
68451	1,43
imp.	imp./s

TABLA 9.31

(Análisis exp. Tabla 5.36)	
I _c	I _a
1466	86,02
9786	78,89
21834	62,48
47485	34,35
64342	7,25
76115	8,02
imp.	imp./s

TABLA 9.32

(Análisis exp. Tabla 5.37)	
I _c	I _a
322	86,99
9580	78,99
38943	44,45
67750	9,29
69948	8,48
70141	1,61
67005	1,11
imp.	imp./s

TABLA 9.33

(Análisis exp. Tabla 5.38)	
I _c	I _a
-	88,17
13279	65,37
46996	28,96
63835	6,03
65582	1,49
66743	2,33
imp.	imp./s

TABLA 9.34

(Análisis exp. Tabla 5.41a)	
I _c	I _a
-	100,50
4883	80,35
44047	42,43
63004	7,33
66451	5,53
67827	7,21
imp.	imp./s

TABLA 9.35

(Análisis exp. Tabla 5.41b)	
I_c	I_a
7413	7803
22734	6013
42713	3638
58661	1278
65204	338
imp.	imp./s

TABLA 9.36

(Análisis exp. Tabla 5.42a)	
I_c	I_a
1030	9794
12909	8023
41382	4216
62303	991
65122	256
67424	526
imp.	imp./s

TABLA 9.37

(Análisis exp. Tabla 5.42b)	
I_c	I_a
3274	8146
18215	5955
65464	612
65410	757
imp.	imp./s

TABLA 9.38

(Análisis exp. Tabla 5.43a)	
I_c	I_a
5561	8402
21848	6570
56791	1996
66790	9040
70651	145
imp.	imp./s

TABLA 9.39

(Análisis exp. Tabla 5.43b)	
I _c	I _a
6347	78,62
19356	63,01
60651	12,67
67980	5,58
64929	0
imp.	imp./s

TABLA 9.40

(Análisis exp. Tabla 5.44a)	
I _c	I _a
1965	86,98
13632	70,00
46019	31,96
66892	9,96
imp.	imp./s

TABLA 9.41

(Análisis exp. Tabla 5.44b)	
I _c	I _a
465	96,01
1890	87,08
15881	64,34
51287	27,34
64266	8,07
64321	0,17
imp.	imp./s

TABLA 9.42

(Análisis exp. Tabla 5.45)	
I _c	I _a
1162	92,61
11819	73,00
40465	37,66
65297	11,90
68654	3,00
imp.	imp./s

TABLA 9.43

(Análisis exp. Tabla 5.46)	
I _c	I _a
42	8280
30724	54,71
61430	12,22
67619	5,18
imp.	imp./s

TABLA 9.44

(Análisis exp. Tabla 5.47)	
I _c	I _a
6796	73,96
31220	47,57
57907	15,86
66482	7,10
imp.	imp./s

TABLA 9.45

(Análisis exp. Tabla 5.48)	
I _c	I _a
7775	81,44
24904	56,50
57420	18,78
68384	5,80
68610	5,04
imp.	imp./s

TABLA 9.46

(Análisis exp. Tabla 5.50)	
I _c	I _a
-	73,22
4686	69,58
23524	49,37
50069	16,75
67402	2,23
imp.	imp./s

TABLA 9.47

(Análisis exp. Tabla 5.51)	
I _c	I _a
2860	88,26
18179	67,37
47312	27,69
59354	5,85
imp.	imp./s

TABLA 9.48

(Análisis exp. Tabla 5.52)	
I _c	I _a
3708	92,33
10517	78,78
23395	57,48
61359	10,70
66552	2,85
imp.	imp./s

TABLA 9.49

(Análisis exp. Tabla 5.53)	
I _c	I _a
2729	92,67
37370	39,60
61058	8,15
imp.	imp./s

TABLA 9.50

(Análisis exp. Tabla 5.54)	
I _c	I _a
1690	82,72
11547	78,19
21254	62,76
47969	28,76
60912	7,16
67999	6,31
imp.	imp./s

TABLA 9.51

(Análisis exp. Tabla 5.55)	
I _c	I _a
4512	86,97
14525	73,13
27239	57,14
48357	25,10
60859	7,14
66257	0,70
imp.	imp./s

TABLA 9.52

(Análisis exp. Tabla 5.56)	
I _c	I _a
12619	69,33
18577	56,82
33527	43,03
49255	22,20
62988	5,01
65808	-
imp.	imp./s

TABLA 9.53

(Análisis exp. Tabla 5.57)	
I _c	I _a
7063	79,00
15138	70,27
37240	38,19
57387	18,11
61430	3,73
65781	-
imp.	imp./s

9.5. OPTIMACION

9.5.1. Introducción.

En todo proceso existen un cierto número de variables independiente controlables y un cierto número de variables de estado dependientes de aquéllas que reciben el nombre de respuestas.

La optimación consiste en llegar al conocimiento de los valores de las variables independientes controlables que conducen a las respuestas óptimas. Hay que resaltar que el óptimo alcanzable estará condicionado por las restricciones que pueden existir sobre las variables independientes controlables.

i) Elección del objetivo

Como habitualmente no existe una respuesta única a un problema dado, es necesario elegir la más conveniente entre todas las posibles. Debe definirse pues un objetivo que puede ser económico o técnico, respecto al cual se realizará el estudio de optimación.

El objetivo se ha de hacer máximo o mínimo y se expresa cuantitativamente como una función de las variables independientes llamada función objetivo, de forma que a cada conjunto de valores de dichas variables le corresponde un valor numérico particular de la función objetivo.

ii) Elección del sistema

Una vez elegido el objetivo será preciso definir un sistema, base del trabajo cuantitativo. En la síntesis de un producto los diversos sistemas serían los distintos procesos de síntesis posibles.

Cada sistema proporciona una respuesta cuantitativa mediante la función objetivo para serie de valores definidos de las variables independientes.

iii) Elección del modelo

Una vez elegido el sistema es necesario obtener un modelo adecuado que lo represente.

Podemos distinguir modelos de dos tipos:

- a) Modelos matemáticos
- b) Modelos físicos

Los primeros se reducen a ecuaciones analíticas que establecen la respuesta del proceso.

Los segundos, por experimentación conducen a la respuesta que corresponde a cada serie de valores de las variables independientes.

9.5.2. Métodos de optimación.

Los métodos de investigación encaminados a la determinación de condiciones óptimas se dividen en dos grupos:

- a) Aquellos que determinan solamente las condiciones óptimas.
- b) Aquellos que a la vez de determinar las condiciones óptimas establecen la influencia de las variables independientes controlables sobre la res - puesta.

Dentro de los métodos del primer grupo se pueden citar:

"Método de variación de un factor" formalizado por Friedman y Savage (66), "diseños Simplex" propuesto por Spendley, Hext y Himsworth (67), "método de optimización aleatoria" propuesto por Satterthwaite (68)....

En todos estos métodos mediante la realización de un número aceptable de experimentos en la zona del óptimo también se puede llegar a ajustar una curva por mínimos cuadrados, o cualquier otro método adecuado, con objeto de obtener información respecto a la influencia de las variables controlables sobre la respuesta. Así se aproximan a los métodos del grupo b) aunque sin las considerables ventajas de los mismos.

Los métodos del grupo b) conjuntamente con el desarrollo de sucesivos experimentos que se acercan progresivamente al óptimo, permiten el análisis de las variables independientes controlables.

Esto último es importante para la simplificación del trabajo experimental pues permite eliminar aquéllas que se va apreciando no influyen sobre la respuesta. Este análisis se lleva a cabo mediante los llamados diseños 2^k factoriales ya sean completos o parciales. Como trabajos clásicos sobre la construcción de análisis de los mismos pueden citarse los de Yates (69), Fisher (70), Stevens (71), Cochran y Cox (72), Finney (73,74), Davies (75), Davies y Hay (76) y otros (77,78 ,79 ,80).

El desplazamiento progresivo hacia el óptimo constituye el método de optimización propiamente dicho, por ejemplo, el de Box Wilson, en que tal desplazamiento se desarrolla por la línea de mayor pendiente avanzando por el camino más directo. Concretamente este método se expone con cierto detalle en el Apartado siguiente.

9.5.3. Método de optimación de Box Wilson.

Este método implica la siguiente secuencia de etapas:

- i) Diseño experimental alrededor del punto inicial.
- ii) Ajuste de una superficie de respuesta a la subregión estudiada.
- iii) Desplazamiento de las condiciones operativas en dirección al óptimo.
- iv) Diseño experimental en la subregión aceptada como óptima.
- v) Interpretación de la superficie de respuesta en la subregión óptima.

A continuación se trata por separado cada una de estas etapas.

i) Diseño experimental alrededor del punto inicial

En el proceso de que se trata existirán k variables independientes controlables $\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_k$ y una respuesta η , que se pretende optimar, función desconocida de las mismas que se denominan superficie de respuesta

$$\eta = \phi (\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_k) \quad [11]$$

Para llegar a conocer la naturaleza de esta función deberán de realizarse un número N de experimentos:

Nº de experim.	Variables controlables
1	$\epsilon_{11} \epsilon_{21} \epsilon_{31} \cdot \cdot \cdot \epsilon_{i1} \cdot \cdot \cdot \epsilon_{k1}$
2	$\epsilon_{12} \epsilon_{22} \epsilon_{32} \cdot \cdot \cdot \epsilon_{i2} \cdot \cdot \cdot \epsilon_{k2}$
.	.
.	.
.	.
n	$\epsilon_{1n} \epsilon_{2n} \epsilon_{3n} \cdot \cdot \cdot \epsilon_{in} \cdot \cdot \cdot \epsilon_{kn}$
.	.
.	.
.	.
N	$\epsilon_{1N} \epsilon_{2N} \epsilon_{3N} \cdot \cdot \cdot \epsilon_{iN} \cdot \cdot \cdot \epsilon_{kN}$

Precisamente se denomina "diseño experimental" al conjunto de los N experimentos en el espacio hipotético de k dimensiones, que tiene por objeto tratar de establecer la naturaleza de dicha función o superficie de respuesta.

Para un proceso de tres variables independientes, el programa de experimentos será:

Nº de Experim.	Variables Controlables
1	$\epsilon_{11} \epsilon_{21} \epsilon_{31}$
2	$\epsilon_{12} \epsilon_{22} \epsilon_{32}$
.	.
.	.
n	$\epsilon_{1n} \epsilon_{2n} \epsilon_{3n}$
.	.
.	.
N	$\epsilon_{1N} \epsilon_{2N} \epsilon_{3N}$

Realizando el siguiente cambio de variable:

$$x_{in} = \frac{\xi_{in} - \bar{\xi}_i}{S_i} \quad [12]$$

donde:

i = nº de la variable $i = 1, 2, \dots, k$

n = nº de experimento $n = 1, 2, \dots, N$

$\bar{\xi}_i$ = valor medio de la variable i

siendo:

$$S_i = \sqrt{\frac{\sum_{n=1}^N (\xi_{in} - \bar{\xi}_i)^2}{N}} \quad [13]$$

se establecerán una serie de niveles x_i cumpliéndose que:

$$\sum_{n=1}^N x_{in} = 0 \quad [14]$$

$$\sum_{n=1}^N x_{in}^2 = N/c \quad [15]$$

(en principio se adopta un valor $c = 1$)

de tal forma que fijados x_{in} , S_i y $\bar{\xi}_i$ de la ecuación [12] se deduce:

$$\xi_{in} = \bar{\xi}_i + S_i x_{in} \quad [16]$$

El diseño experimental en función de los niveles x_j será:

Nº de experim.	Niveles
1	$x_{11}x_{21}x_{31}\dots x_{i1}\dots x_{k1}$
2	$x_{12}x_{22}x_{32}\dots x_{i2}\dots x_{k2}$
.	.
.	.
n	$x_{1n}x_{2n}x_{3n}\dots x_{in}\dots x_{kn}$
.	.
.	.
N	$x_{1N}x_{2N}x_{3N}\dots x_{iN}\dots x_{kN}$

En función de los niveles x_{jn} pueden prepararse matrices de diseño apropiadas para cada valor de k y tipo de función ϕ supuesta.

El investigador deberá seleccionar una matriz de diseño adecuada, unos valores medios de sus variables independientes controlables $\bar{x}_1, \bar{x}_2 \dots \bar{x}_k$ y unidades de escala $S_1, S_2 \dots S_k$ para que se cubra la región en la que se haya interesado, esto es elegir en el espacio k -dimensional un punto P de coordenadas $(\bar{x}_1, \bar{x}_2 \dots \bar{x}_k)$ al que se denominará punto central de diseño y al que corresponde el nivel $(0, 0 \dots 0)$ y unos valores de las unidades de escala $S_1, S_2 \dots S_k$ tales que proporcionen la amplitud de la región a estudiar deseada.

Como se ha dicho, el objeto de la matriz de diseño es programar los N experimentos necesarios para determinar la superficie de respuesta $n = \phi(x_1, x_2 \dots x_k)$ en la región elegida dentro del espacio k -dimensional.

Puede suponerse que en la región explorada la función ϕ puede ser representada por una relación polinomial de grado d , de tal modo que la respuesta en un punto n cualesquiera perteneciente a esta región sea:

$$\begin{aligned} \eta_n = & \beta_0 x_{0n} + \beta_1 x_{1n} + \dots + \beta_k x_{kn} + \\ & + \beta_{11} x_{1n}^2 + \dots + \beta_{kk} x_{kn}^2 + \\ & + \beta_{12} x_{1n} x_{2n} + \dots + \\ & + \beta_{k-1, k} x_{k-1, n} x_{kn} + \dots + \\ & + \beta_{111} x_{1n}^3 + \dots \text{ etc.} \end{aligned}$$

(Se escribe $\beta_0 x_{0n}$ en lugar de β_0 definiendo $x_{0n} = 1$ para todos los valores de n).

Para esta relación polinomial será posible obtener, mediante un ajuste por mínimos cuadrados, los valores estimados b_0, b_1, \dots, b_k de los coeficientes $\beta_0, \beta_1, \dots, \beta_k$, conocidos los N valores observados y_1, y_2, \dots, y_N de las respuestas $\eta_1, \eta_2, \dots, \eta_N$ de los N experimentos realizados.

Un diseño que incluya k variables o factores y permita determinar todas las constantes hasta el orden d se denomina k -dimensional de orden d . Como en un polinomio de k variables y orden d existen $\binom{k+d}{d}$ coeficientes, tal diseño debe contener un número N de experimentos igual o mayor a $\binom{k+d}{d}$:

$$N > \binom{k+d}{d}$$

Para la optimación el orden de diseño queda restringida a los ordenes 1 y 2. En efecto, desde un punto de vista práctico, las condiciones experimentales que debe reunir un diseño son las siguientes:

- a) Debe permitir una aproximación polinomial del orden d elegido, con un grado satisfactorio de exactitud en la región de estudio
- b) Debe permitir la realización de pruebas de significación sobre el polinomio
- c) No debe contener un número excesivo de puntos experimentales
- d) Debe poder subdividirse en bloques
- e) Debe contener un núcleo sobre el cual pueda construirse un diseño de orden $d+1$ si el polinomio de orden d resulta inadecuado

Aunque todas estas consideraciones son importantes, algunas pueden ser vulneradas sin menoscabar la validez del diseño.

De los diversos tipos de diseños existentes (77, 78, 81 y 82) uno de los de mayor interés es el denominado diseño factorial compuesto que satisface prácticamente todas las condiciones citadas y es de construcción sumamente sencilla.

Dicho diseño está constituido por la conjunción de:

- Un hipercubo (espacio k -dimensional) de coordenadas

$$(\pm 1, \pm 1, \dots, \pm 1)$$

- La figura análoga al octaedro en el espacio k-dimensional de coordenadas

$$(\alpha, 0, 0, \dots, 0), (0, \alpha, 0, \dots, 0), \dots, (0, 0, \dots, \alpha)$$

El diseño puede ser completado con puntos centrales.

La parte de diseño correspondiente al hipercubo forma el conjunto de 2^k puntos experimentales que constituyen el diseño 2^k factorial válido para la obtención de polinomios de orden 1. Si el polinomio de orden 1 no es satisfactorio el diseño 2^k factorial puede completarse hasta constituir un diseño factorial compuesto añadiendo a los 2^k puntos del hipercubo, los $2k$ puntos del análogo al octaedro y los puntos centrales. Así pues, un diseño factorial compuesto está constituido por:

n_c puntos de coordenadas $(\pm 1, \pm 1, \dots, \pm 1)$ (Diseño 2^k factorial simple para polinomio de orden 1)

n_a puntos de coordenadas $(\alpha, 0, 0, \dots, 0), (0, \alpha, 0, \dots, 0), (0, 0, \dots, \alpha)$

n_0 puntos centrales de coordenadas $(0, 0, 0, \dots, 0)$

Si se cumple la condición de que:

$$\frac{\rho_a}{\rho_c} = \frac{2^{k/4}}{k^{1/2}} \quad [18]$$

siendo ρ_a -radio del análogo al octaedro

ρ_c - " " " " hipercubo

el diseño factorial compuesto que se obtiene es un diseño rotatorio, entendiéndose por tal aquel cuya información se estima con varianza constante en todos los puntos equidistantes del origen de diseño, de modo que los contornos de varianza en el espacio son circunferencias si $k = 2$, esferas si $k = 3$ o hiperesferas si $k = n$, centradas en el origen de diseño.

Puesto que $n_c = 2^k$ sustituyendo en la expresión [18] se obtiene:

$$\frac{\rho_a}{\rho_c} = \frac{n_c^{1/4}}{k^{1/2}} \quad [19]$$

y si $\rho_c = k^{1/2}$ como se ha considerado, de la expresión [19] se deduce que $\rho_a = n_c^{1/4}$ y por tanto la coordenada α que es el radio será: $\alpha = n_c^{1/4}$, siendo c en la ecuación [15] igual a $N/n_c + 2n_c^{1/2}$.

Dando valores adecuados a n_c , n_α , n_o , α y N se puede sobreponer la condición de ortogonalidad a la de rotabilidad, entendiéndose por diseño ortogonal aquel en que los coeficientes β se estiman separadamente con la mínima varianza, lo cual se satisface eligiendo la matriz de diseño de forma que XX' sea diagonal (77, 78, 81, 82, 83), siendo X la matriz de las variables o niveles x y X' su transpuesta.

La ortogonalidad sólo es cierta en una orientación particular.

Para $k = 3$ un conjunto de valores que dan lugar a un diseño rotatorio ortogonal sería:

$$n_c = 8, n_\alpha = 6, n_o = 9, N = 23, \alpha = 1,682$$

Para $k = 2$ sería:

$$n_c = 4, n_a = 4, n_0 = 8, N = 16, \alpha = 1,414$$

La importante generalización que comportan los diseños factoriales y los diseños factoriales compuestos los cuales permiten operar en todos los espacios k -dimensionales y cumpliendo todos los requisitos exigibles a un diseño conducen a que sea la base usual de determinación de superficies de respuesta en el método de optimación de Box-Wilson.

De todo lo expuesto se deduce que una matriz de diseño adecuada para el ajuste de una superficie de respuesta de orden 1 en el espacio k -dimensional será la correspondiente a un diseño 2^3 factorial centrado, con cuatro puntos centrales, matriz de diseño que se expone a continuación a modo de ejemplo, por ser precisamente la empleada en la realización experimental del método de optimación.

La citada matriz de diseño será:

x_1	x_2	x_3
1	1	1
1	1	-1
1	-1	1
1	-1	-1
-1	1	1
-1	1	-1
-1	-1	1
-1	-1	-1
0	0	0
0	0	0
0	0	0
0	0	0

Dicha matriz fija las coordenadas de los doce experimentos. En efecto, elegidos los valores medios de las variables controlables $\bar{\xi}_1$, $\bar{\xi}_2$, $\bar{\xi}_3$ y adoptando las unidades de escala S_1 , S_2 , S_3 que convengan para abarcar la región elegida, las coordenadas de los doce experimentos se obtendrán a partir de la ecuación [16], es decir:

Nº de experimento	ξ_1	ξ_2	ξ_3
1	$\bar{\xi}_1 + S_1$	$\bar{\xi}_2 + S_2$	$\bar{\xi}_3 + S_3$
2	$\bar{\xi}_1 + S_1$	$\bar{\xi}_2 + S_2$	$\bar{\xi}_3 - S_3$
3	$\bar{\xi}_1 + S_1$	$\bar{\xi}_2 - S_2$	$\bar{\xi}_3 + S_3$
4	$\bar{\xi}_1 + S_1$	$\bar{\xi}_2 - S_2$	$\bar{\xi}_3 - S_3$
5	$\bar{\xi}_1 - S_1$	$\bar{\xi}_2 + S_2$	$\bar{\xi}_3 + S_3$
6	$\bar{\xi}_1 - S_1$	$\bar{\xi}_2 + S_2$	$\bar{\xi}_3 - S_3$
7	$\bar{\xi}_1 - S_1$	$\bar{\xi}_2 - S_2$	$\bar{\xi}_3 + S_3$
8	$\bar{\xi}_1 - S_1$	$\bar{\xi}_2 - S_2$	$\bar{\xi}_3 - S_3$
9	$\bar{\xi}_1$	$\bar{\xi}_2$	$\bar{\xi}_3$
10	$\bar{\xi}_1$	$\bar{\xi}_2$	$\bar{\xi}_3$
11	$\bar{\xi}_1$	$\bar{\xi}_2$	$\bar{\xi}_3$
12	$\bar{\xi}_1$	$\bar{\xi}_2$	$\bar{\xi}_3$

Realizados los $N = 12$ experimentos programados se obtendrán los valores estimados de las n respuestas y_1, y_2, \dots, y_{12} .

El problema se reduce al ajuste de un polinomio de primer orden y a la prueba de significación del mismo.

Si la ecuación obtenida no fuera significativa caben dos soluciones:

- 1.- Aumentar el diseño 2^3 factorial hasta un diseño factorial compuesto tal como se ha indicado, que permita el ajuste de un polinomio de orden superior.
- 2.- Contraer la totalidad del diseño e intentar nuevamente un ajuste de orden 1

ii) Ajuste de una superficie de respuesta a la subregión estudiada.

- a) Método de ajuste por mínimos cuadrados a una superficie de orden 1.

En el caso general en que se ha de estimar la dependencia entre una variable dependiente y un cierto número de variables independientes $x_1 \dots x_k$, se puede expresar la relación así:

$$y = b_0 + b_1 x_1 + b_2 x_2 + \dots + b_k x_k \quad [21]$$

Siendo las ecuaciones mínimo cuadráticas:

$$b_1 C_{11} + b_2 C_{12} + \dots + b_k C_{1k} = C_{y1}$$

$$b_1 C_{12} + b_2 C_{22} + \dots + b_k C_{2k} = C_{y2}$$

.....

$$b_1 C_{1k} + b_2 C_{2k} + \dots + b_k C_{kk} = C_{yk}$$

[22]

Donde:

$$C_{ii} = \sum_{n=1}^N (x_{in} - \bar{x}_i)^2 \quad [23]$$

$$C_{ij} = \sum_{n=1}^N (x_{in} - \bar{x}_i)(x_{jn} - \bar{x}_j) \quad [24]$$

$$C_{yn} = \sum_{n=1}^N (x_{in} - \bar{x}_i)(y_n - \bar{y}) \quad [25]$$

El número de ecuaciones es igual al número de constantes a estimar, es decir, $k + 1$ y los coeficientes forman un conjunto simétrico con sumas de cuadrados que siguen la dirección de la diagonal principal (NO-SE) y sumas de productos del resto del conjunto.

Existen varios métodos sistemáticos que permiten resolver el sistema anterior. Se expone a continuación uno de ellos que permite obtener simultáneamente los errores típicos:

Consiste en obtener las soluciones, no del conjunto primitivo de k ecuaciones, sino de los k sistemas de ecuaciones originados al sustituir sucesivamente en el segundo miembro de la expresión [22] los conjuntos de valores $(1, 0, 0, \dots, 0)$, $(0, 1, 0, \dots, 0)$, ..., $(0, 0, \dots, 1, 0)$, $(0, 0, 0, \dots, 1)$.

La importancia de esta solución radica en que de esta forma se obtienen como subproducto los errores típicos de los coeficientes de regresión. En la práctica ello no exige un gran aumento en el número de cálculos, sea cual fuere el método de solución empleado puesto que muchos de los pasos dependen solamente de los coeficientes del primer miembro de las ecuaciones, y los otros se simplifican por la gran cantidad de ceros introducida

En el caso de tres variables independientes las ecuaciones mínimo cuadráticas [22] serán:

$$\begin{aligned} b_1 C_{11} + b_2 C_{12} + b_3 C_{13} &= C_{y1} \\ b_1 C_{12} + b_2 C_{22} + b_3 C_{23} &= C_{y2} \\ b_1 C_{13} + b_2 C_{23} + b_3 C_{33} &= C_{y3} \end{aligned} \quad [26]$$

las sustituimos por tres sistemas de ecuaciones:

$$\begin{aligned} p C_{11} + q C_{12} + r C_{13} &= 1,0,0 \\ p C_{12} + q C_{22} + r C_{23} &= 0,1,0 \\ p C_{13} + q C_{23} + r C_{33} &= 0,0,1 \end{aligned} \quad [27]$$

en donde cada sistema corresponde a una columna determinada de cifras del segundo miembro. Sean las soluciones de primer sistema (205 miembros 1,0,0 respectivamente)

$$\begin{aligned} p_1 &= C^{11} \\ q_1 &= C^{21} \\ r_1 &= C^{31} \end{aligned} \quad [28]$$

y las del segundo:

$$\begin{aligned} p_2 &= C^{12} \\ q_2 &= C^{22} \\ r_2 &= C^{32} \end{aligned} \quad [29]$$

y las del tercero:

$$\begin{aligned} p_3 &= c^{13} \\ q_3 &= c^{23} \\ r_3 &= c^{33} \end{aligned} \quad [30]$$

Se pueden disponer los tres sistemas de ecuaciones de la siguiente forma:

$$\begin{array}{ccc} c^{11} & c^{12} & c^{13} \\ c^{21} & c^{22} & c^{23} \\ c^{31} & c^{32} & c^{33} \end{array} \quad [31]$$

Esta disposición de las soluciones es la matriz inversa de la suma de cuadrados y productos formados con los coeficientes de los primeros miembros de las ecuaciones originales. Se emplean subíndices para indicar los coeficientes c_{ij} de la matriz original y superíndice para los elementos correspondientes c^{ij} de la matriz inversa.

Usando la matriz inversa, las soluciones de las ecuaciones originales [26] vienen dadas por:

$$b_1 = c^{11} c_{y1} + c^{12} c_{y2} + c^{13} c_{y3} \quad [32]$$

$$b_2 = c^{21} c_{y1} + c^{22} c_{y2} + c^{23} c_{y3} \quad [33]$$

$$b_3 = c^{31} c_{y1} + c^{32} c_{y2} + c^{33} c_{y3} \quad [34]$$

Los errores típicos de los coeficientes de regresión estimados se obtienen también de la matriz inversa. Si σ^2 es la varianza del error experimental de los valores observados y, los errores típicos de las estimaciones de b_1 , b_2 , b_3 vienen dados por:

$$ET(b_1) = \sigma \sqrt{C^{11}} \quad [35]$$

$$ET(b_2) = \sigma \sqrt{C^{22}} \quad [36]$$

$$ET(b_3) = \sigma \sqrt{C^{33}} \quad [37]$$

es decir, σ veces la raíz cuadrada del correspondiente término diagonal. Los términos no diagonales dan la covarianza de las estimaciones:

$$Cov(b_1 b_2) = \sigma \sqrt{C^{12}} \quad [38]$$

$$Cov(b_1 b_3) = \sigma \sqrt{C^{13}} \dots \text{etc}$$

Por lo general, como es natural σ^2 no se conocerá de antemano, sin embargo, puede estimarse como se explicará más adelante.

Representando por s^2 el valor estimado de σ^2 , el error estimado de b_1 es $s \sqrt{C^{11}}$, el de b_2 es $s \sqrt{C^{22}}$ etc.....

Los errores típicos proporcionan una medida de la varia bilidad que va unida a las estimaciones separadas, mientras que las covarianzas indican como afectan los errores aleatorios en la estimación de un coeficiente cualquiera a las estimaciones de los otros.

En el caso que nos ocupa la matriz de diseño es ortogonal, por ser el diseño ortogonal, y cumpliéndose la ecuación

$$\sum_{i=1}^N x_{ij} = 0, \text{ se tiene que todo } C_{ij} = 0, \text{ lo que permite que cada coeficiente se evalúe independientemente y de modo directo según:}$$

$$b_i = \frac{\sum_{n=1}^N y_n x_{in}}{\sum_{n=1}^N x_{in}^2} \quad \text{para } i = 0, 1, \dots, k \quad [39]$$

no obstante, conviene emplear el método de ajuste anteriormente expuesto para así obtener las varianzas y covarianzas de los coeficientes.

Obtenidos los valores estimados b_1, b_2, b_3 de $\beta_1, \beta_2, \beta_3$, el coeficiente b_0 valor estimado de β_0 se determina mediante la ecuación:

$$y - \bar{y} = b_1(x_1 - \bar{x}_1) + b_2(x_2 - \bar{x}_2) + b_3(x_3 - \bar{x}_3) \quad [40]$$

De esta forma se obtiene la ecuación de la superficie de respuesta de orden 1

$$y = b_0 x_0 + b_1 x_1 + b_2 x_2 + b_3 x_3$$

b) Análisis de la varianza

Obtenida la superficie de respuesta:

$$y = b_0 + b_1 x_1 + b_2 x_2 + \dots + b_k x_k$$

es preciso realizar un análisis de varianza que permita demostrar la significación del polinomio de orden 1 ajustado. Caso de que de dicho análisis se obtenga como resultado que el polinomio no es significativo a un nivel de probabilidad dado, será preciso optar por una de las soluciones enunciadas al final del Apartado 9.5.3.i.

Si la ecuación es globalmente significativa, pero algún coeficiente muestra no ser significativo, tal circunstancia puede ser debida a dos causas:

a) La unidad de cambio del factor S_i es desproporcionadamente pequeña.

b) El sistema es independiente del factor.

En tal caso corresponde ampliar la unidad de cambio del factor o factores y si de nuevo se repite tal circunstancia, evidentemente de acuerdo con la segunda alternativa, se constataría la no significación del coeficiente en cuestión.

Finalmente, si la ecuación y los coeficientes son significativos debe procederse a seguir el camino del óptimo según se explica a continuación.

El análisis de la varianza se desarrolla mediante las relaciones de la Tabla 9.54

Si el polinomio es significativo la media cuadrática residual $R/N-(k+1)$, ha de ser una estimación de la media cuadrática del error. Para comprobarlo se realiza un test de significación F. Caso de que no sea así, la media cuadrática residual incluye el error experimental más la desviación del modelo supuesto respecto a la verdadera superficie de respuesta.

Respecto a la varianza del error, σ^2 , pueden presentarse dos casos:

a) La varianza del error, σ^2 , se conoce a consecuencia de un alto número de experimentos anteriores.

En este caso se realiza un test de significación F

TABLA 9.54

Análisis de la varianza

Variación	Suma de cuadrados	Grados de Libertad	Media Cuadrática
Total	$\sum_{n=1}^N y_n^2$	N	$\frac{D}{N-(k+1)-c(n_1-1)}$
Debida a b_i $i = 0, \dots, k$	$\frac{(\sum_{n=1}^N y_n x_{in})^2}{\sum_{n=1}^N x_{in}^2}$	(k+1), totales	
Residual	$\sum_{n=1}^N y_n^2 - \frac{(\sum_{n=1}^N y_n x_{in})^2}{\sum_{n=1}^N x_{in}^2} = R$	N-(k+1)	$\frac{R}{N-(k+1)}$
Error	$\sum_{j=1}^p \sum_{l=1}^{n_1} (y_{jl} - \bar{y}_l)^2 = E$	$p(n_1-1)$	$\frac{E}{p(n_1-1)}$
Desajuste	$R - E = D$	$N-(k+1)-p(n_1-1)$	$\frac{D}{N-(k+1)-p(n_1-1)}$

entre la media cuadrática residual con $N-(k+1)$ grados de libertad y σ^2 con infinitos grados de libertad. Sólomente si la varianza residual es menor significativamente a un nivel dado de probabilidad que la varianza del error, puede aceptarse la hipótesis de que las desviaciones del modelo supuesto respecto a la verdadera superficie de respuesta sólo son debidas a error experimental (varianza residual estimación correcta de la varianza del error). En caso contrario el modelo no se ajusta a la verdadera superficie de respuesta.

b) La varianza del error σ^2 es desconocida y se estima en el propio diseño.

La estimación interna en el diseño se realiza por replicación de puntos del mismo. Entonces si se efectúan n_1 replications de p puntos se tendrá que la suma cuadrática del error es:

$$E = \sum_{j=1}^p \sum_{l=1}^{n_e} (y_{je} - \bar{y}_j)^2$$

evaluándose la media cuadrática con $p(n_1-1)$ grados de libertad

Esta suma de cuadrados debida al error debe desglosarse de la residual, obteniéndose así una nueva residual denominada desajuste que permite evaluar una media cuadrática del desajuste con $N-(k+1)-p(n_1-1)$ grados de libertad (Tabla 9.54)

Se formula entonces la hipótesis de que la media cuadrática del desajuste es una estimación correcta de la varianza del error. Esta hipótesis se comprueba mediante un test de significación F (Apartado 9.5.4) entre ambas medias. Si resulta cierta la hipótesis el modelo polinomial de 1er grado es correcto. Caso contrario es preciso como se explicó aumentar el diseño inicial hasta un diseño que permita el ajuste de una nueva superficie de 2º orden.

En ambos casos si se constata que el modelo polinomial de 1^{er} grado es correcto (ecuación globalmente significativa) es preciso probar la significación de los coeficientes.

Esto se realiza de dos formas:

- Formulando la hipótesis de que las medias cuadráticas de los coeficientes sean únicamente estimaciones de la varianza del error. Se realiza un test de significación F (Apartado 9.5.4) y si la hipótesis es falsa por ser las medias cuadráticas de los coeficientes mayores significativamente a un nivel dado de probabilidad que la del error, los coeficientes no son manifestaciones de error.
- Calculando los errores típicos de los coeficientes de regresión estimados y a partir de ellos calculando los límites dentro de los cuales se encuentran los coeficientes verdaderos, es decir, los límites de confianza. (Apartado 9.5.5)

iii) Desplazamiento de las condiciones operativas en dirección al óptimo.

Aceptando que dentro de la región estudiada, las derivadas de la función respuesta son continuas, se pretende pasar del punto central 0 en el espacio k dimensional al punto P distante de 0 una magnitud r, punto en el cual la ganancia de la respuesta es máxima.

Sea $\phi(0)$ la respuesta en 0 y $\phi(P) = \phi(x_1 \dots x_k)$ la respuesta en P. Puesto que $OP = r$ se tiene que la ecuación

$$r^2 = \sum_{i=1}^k x_i^2 \quad [41]$$

corresponde a la ecuación de una hiperesfera de radio r en el espacio k -dimensional siendo P un punto de la misma.

Puesto que se requiere que $\phi(P) - \phi(0)$ sea máximo cumpliéndose la condición anterior, se construye la función:

$$\psi = \phi(P) - \phi(0) - \frac{1}{2} \mu \sum_{i=1}^k x_i^2 \quad [42]$$

usando el método de multiplicadores indeterminados de Lagrange para localización de máximos condicionados.

El máximo requiere que todas las derivadas parciales $d\psi/dx_i$ sean cero. Por tanto se halla el punto en el que se satisfacen las k -ecuaciones

$$\mu x_i = \phi_i(P) \quad i = 1, 2, \dots, k \quad [43]$$

siendo $\phi_i(P)$ la derivada parcial de ϕ respecto a la variable x_i en el punto P .

A partir de las ecuaciones [41] y [43] se obtiene que:

$$\mu = \frac{\left\{ \sum_{i=1}^k (\phi_i(P))^2 \right\}^{1/2}}{r} \quad [44]$$

Estas ecuaciones establecen que el punto P situado a una distancia deseada r de O tiene un aumento máximo de respuesta.

De esta forma, el sistema de ecuaciones representado por la ecuación [43] determina la línea de mayor pendiente que pasa por el punto O . El punto P es la intersección

de esta línea con la hiperesfera de radio r según la longitud de avance deseada.

En el espacio tridimensional y cuando la superficie de respuesta es de orden 1:

$$y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 \quad [45]$$

la ecuación de la línea de ascenso es una recta en el espacio tridimensional cuyas ecuaciones en forma paramétrica serán de acuerdo con la ecuación [43]

$$i = 1, 2 \dots k \quad \mu x_i = b_i \quad [46] \quad \text{es decir:}$$

$$\mu x_1 = b_1 \quad [46a]$$

$$\mu x_2 = b_2 \quad [46b]$$

$$\mu x_3 = b_3 \quad [46c]$$

Entonces y dado que el radio del diseño es $\sqrt{k} = \sqrt{3}$ si se desea pasar desde el origen a un punto situado a una distancia del origen $p\sqrt{k}$ (siendo $p > 1$), el valor de μ será de acuerdo con la ecuación [44]:

$$\mu = \pm \frac{\left\{ \sum_{i=1}^k b_i^2 \right\}^{1/2}}{p \sqrt{k}} \quad [47]$$

es decir:

$$\mu = \pm \frac{b_1^2 + b_2^2 + b_3^2}{p \sqrt{3}} \quad [47a]$$

y las coordenadas del punto P vendrán dadas de acuerdo con la ecuación [46] por:

$$x_1 = \frac{b_1}{\pm \frac{\{b_1^2 + b_2^2 + b_3^2\}^{1/2}}{p \sqrt{3}}} \text{ etc....}$$

El signo de μ determina el sentido del vector \overline{OP} y las ecuaciones [46] fijan su dirección. Este signo se concreta fácilmente por observación de las respuestas del diseño, de tal forma que el signo adecuado corresponde a los signos de las variables con respuesta más alta.

Aumentando p sucesivamente se fijan nuevos valores de μ y se hallan las coordenadas de puntos P más lejanos y con respuestas progresivamente mejores.

Dado que la ecuación polinomial ajustada es válida solamente en el entorno próximo a 0, la aplicación del método supone el realizar extrapolaciones sucesivas de tal modo que a una distancia $p_i \sqrt{k}$ la ecuación de ascenso deja de ser válida. En este momento es preciso realizar un nuevo diseño experimental alrededor del punto de mejor respuesta, mediante el cual se determine una nueva superficie de respuesta.

iv) Diseño experimental en la subregión aceptada como óptima.

La aplicación sucesiva del método según los apartados 9.5.3.i), 9.5.3.ii), 9.5.3.iii), conducen a una región denominada cuasi-estacionaria en el cual las respuestas son todas ellas muy similares y al no existir dirección de máxima pendiente el método en sí mismo es incapaz de avanzar hacia condiciones mejores.

v) Interpretación de la superficie en la subregión óptima.

Es posible conocer y analizar la naturaleza de estas superficies realizando un diseño experimental de orden 2. La ecuación de la superficie de 2º orden así obtenida puede interpretarse mediante la reducción a su forma canónica (75, 58 y 84 . .

9.5.4. Dócima F de significación.

Se emplea para comparar dos varianzas σ_1^2 y σ_2^2 cuando sólo se conocen los valores estimados s_1^2 y s_2^2 de ambas varianzas, basados en ϕ_1 y ϕ_2 grados de libertad respectivamente.

El valor de F, estimado experimentalmente, viene dado por el cociente:

$$F_{\text{estimado}} = \frac{s_1^2}{s_2^2}$$

Los valores de la distribución F aparecen tabulados (59) en función de una serie niveles de probabilidad y para cada valor de los grados de libertad.

a) Para probar la significación global del polinomio.

Se formula la "hipótesis nula":

$\sigma_{\text{desajuste}}^2 = \sigma_{\text{error}}^2$, siendo la alternativa a dicha hipótesis: $\sigma_{\text{desajuste}}^2 > \sigma_{\text{error}}^2$ (dócima unilateral)

Se conocen:

$$\text{Valor estimado de } \sigma_{\text{desajuste}}^2 = S_1^2 = \frac{D}{N-(k+1)-p(n_1-1)}$$

$$\text{Valor estimado de } \sigma_{\text{error}}^2 = S_2^2 = \frac{E}{p(n_1-1)}$$

A partir de los estimados S_1^2 y S_2^2 hay que demostrar que $\sigma_{\text{desajuste}}^2 = \sigma_{\text{error}}^2$, para ello se emplea la d6cima F.

En la Tabla de la distribuci6n F se busca, para un nivel de probabilidad elegido y con $\phi_{\text{numerador}}$ (grados de libertad del numerador) = $N-(K+1)-p(n_1-1)$ y $\phi_{\text{denominador}}$ (grados de libertad del denominador) = $p(n_1-1)$ el valor de F tabulado. Dicho valor se compara con el valor $F_{\text{experimental}} = S_1^2/S_2^2$, si $F_{\text{tabulado}} > F_{\text{experimental}}$ la hip6tesis nula es correcta, es decir, que al nivel de probabilidad elegido S_1^2 es una estimaci6n correcta de la varianza del error y por tanto las desviaciones del modelo propuesto respecto a la verdadera superficie de respuesta s6lo son debidas a error experimental.

b) Para probar la significaci6n de cada coeficiente.

Se formula la hip6tesis de que $\sigma_{\text{coeficiente}}^2 = \sigma_{\text{error}}^2$, siendo la alternativa a dicha hip6tesis $\sigma_{\text{coeficiente}}^2 < \sigma_{\text{error}}^2$.

Empleando la d6cima F se compara $F_{\text{experimental}}$ y F_{tabulada} al nivel de probabilidad elegido,

$$(F_{\text{experimental}} = \frac{S_1^2}{S_2^2} \text{ siendo } S_1^2 = \text{valor estimado de } \sigma_{\text{coeficiente } b_1}^2)$$

$$S_2^2 = \text{valor estimado de } \sigma_{\text{error}}^2)$$

Si $F_{\text{experimental}} > F_{\text{tabulada}}$, la hipótesis $\sigma^2_{\text{coef.}b_i}$
 $= \sigma^2_{\text{error}}$ es falsa, siendo cierta la alternativa $\sigma^2_{\text{coef.}b_i} <$
 σ^2_{error} . Ello implica que el coeficiente en cuestión no es mani-
 festación de error y es por tanto significativo al nivel de pro-
 babilidad elegido.

9.5.5. Errores típicos. Límites de confianza y significación de los coeficientes de regresión.

La desviación típica mide la magnitud de la diferen-
 cia que puede existir entre una observación única y su valor
 verdadero. La media de un número de observaciones es, por lo
 general, un valor estimador más fiable del valor verdadero
 que una sola observación, lo que supone que la desviación tí-
 pica de la media sea menor que la de las observaciones indivi-
 duales.

Si tomamos cierto número de muestras, cada una de
 las cuales contiene N observaciones, las medias se distribui-
 rán alrededor de la media verdadera con cierta desviación tí-
 pica que es menor que la de los datos originales.

La desviación típica de la media (o de cualquier otro
 estadístico) se designa generalmente por error típico.

Los errores típicos de los coeficientes de regresión
 se obtienen según se indicó en el Apartado 9.5.3 ii) ecuacio-
 nes [35], [36], [37] en donde σ representa la media cuadrática
 del error experimental. Es decir:

$$Et(b_i) = \sigma \sqrt{c_{ii}}$$

El error típico estimado del coeficiente b_i será:

$$ET(b_i) = S \sqrt{c_{ii}}$$

siendo S el estimado de σ . El conocimiento de los errores típicos permite calcular los límites de confianza de los coeficientes de regresión y nivel de significación.

Los límites de confianza de los coeficientes de regresión serán (59):

$$b_i \pm t_\alpha \cdot ET(b_i)$$

en donde t_α es el valor de la t de Studente tabulada (59) para el nivel de probabilidad adecuado y para los grados de libertad de la estimación de S^2 .

El parámetro de significación de cada coeficiente viene dado por (59):

$$t_i = \frac{b_i}{ET(b_i)}$$

La utilidad de dicho parámetro se cifra en que permite conocer el grado de significación del coeficiente en cuestión: si t_i se encuentra fuera del intervalo $\pm t_\alpha$ correspondiente al grado de significación elegido y grados de libertad de σ , puede decirse que la significación del coeficiente corresponde al nivel elegido.

9.6. INTEGRACION DE LAS ECUACIONES DE VELOCIDAD

i) Separando variables en la ecuación [6.4] se obtendrá:

$$\frac{dy}{k_3 K (1-y)y} = [(\text{OH})^-]^{x_1} dt$$

y descomponiendo el 1er miembro en suma de fracciones simples:

$$\frac{1}{k_3 K} \left(\frac{1}{1-y} + \frac{1}{y} \right) dy = [(\text{OH})^-]^{x_1} dt$$

Integrando a continuación, supuesto que la concentración de $(\text{OH})^-$ permanece constante y tomando como límites $t = 0$ para $y = 0,15$:

$$\frac{1}{k_3 K} \left[\int_{0,15}^y \frac{1}{1-y} dy + \int_{0,15}^y \frac{1}{y} dy \right] = [(\text{OH})^-]^{x_1} \int_0^t dt$$

$$\frac{1}{k_3 K} - \ln(1-y) + \ln(1-0,15) + \ln y - \ln 0,15 = (\text{OH})^-^{x_1} t \quad \therefore$$

$$t = \frac{1}{k_3 K [(\text{OH})^-]^{x_1}} \ln \left(\frac{0,85 y}{0,15(1-y)} \right) \quad [48]$$

ii) Separando variables en la ecuación [6.9] se obtendrá:

$$\frac{\frac{k_2}{k_3} + y}{k_1(1-y)y} dy = [(\text{OH})^-]^{x_1} dt$$

y descomponiendo el 1^{er} miembro en suma de fracciones simples:

$$\frac{1}{k_1} \left[\frac{\frac{k_2}{k_3}}{y} + \frac{\frac{k_2}{k_3} + 1}{(1-y)} \right] dy = [(\text{OH})^-]^{x_1} dt$$

Integrando a continuación, supuesto que la concentración de $(\text{OH})^-$ permanece constante y tomando como límites: $t = 0$ para $y = 0,15$, se obtendrá:

$$\frac{1}{k_1} \left[\frac{k_2}{k_3} \int_{0,15}^y \frac{dy}{y} + \left(\frac{k_2}{k_3} + 1 \right) \int_{0,15}^y \frac{dy}{(1-y)} \right] = [(\text{OH})^-]^{x_1} dt \therefore$$

$$\frac{k_2}{k_1 k_3} [\ln y - \ln 0,15] + \frac{k_2 + k_3}{k_1 k_3} [-\ln(1-y) + \ln 0,85] = [(\text{OH})^-]^{x_1} t \therefore$$

$$t = \frac{1}{[(\text{OH})^-]^{x_1}} \left[\frac{k_2}{k_1 k_3} \ln \frac{y}{0,15} - \frac{k_2 + k_3}{k_1 k_3} \ln \frac{(1-y)}{0,85} \right] \quad [49]$$

iii) Separando variables en la ecuación [6.12] se obtendrá:

$$\frac{1}{k_3 K (1-y) y [(\text{OH})^-]^{x_1} + k_4 (1-y)} dy = dt \therefore$$

$$\frac{1}{(1-y) k_3 K [(\text{OH})^-]^{x_1} y + k_4} dy = dt \therefore$$

$$\frac{1}{k_3 K (\text{OH})^-^{x_1} (1-y) y + \frac{k_4}{k_3 K [(\text{OH})^-]^{x_1}}} dy = dt$$

y descomponiendo el 1^{er} miembro en suma de fracciones simples:

$$\frac{1}{k_3 K [(OH)^-]^{x_1}} \left[\frac{1}{1 + \frac{k_4}{k_3 K [(OH)^-]^{x_1}} (1-y)} + \frac{1}{y + \frac{k_4}{k_3 K [(OH)^-]^{x_1}}} \right] dy = dt$$

Integrando a continuación, supuesto que la concentración de $(OH)^-$ permanece constante y tomando como límites $t = 0$ para $y = 0,15$ se obtendrá:

$$\frac{1}{k_3 K [(OH)^-]^{x_1}} \cdot \frac{1}{1 + \frac{k_4}{k_3 K [(OH)^-]^{x_1}}} \left[\int_{0,15}^y \frac{dy}{1-y} + \right.$$

$$\left. + \int_{0,15}^y \frac{dy}{y + \frac{k_4}{k_3 K [(OH)^-]^{x_1}}} \right] = dt \quad \therefore$$

$$\frac{1}{k_3 K [(OH)^-]^{x_1}} \cdot \frac{1}{1 + \frac{k_4}{k_3 K [(OH)^-]^{x_1}}} \left[- \ln (1-y) + \ln (0,85) + \right.$$

$$\left. + \ln \left(y + \frac{k_4}{k_3 K [(OH)^-]^{x_1}} \right) - \ln \left(\frac{k_4}{k_3 K [(OH)^-]^{x_1}} + 0,15 \right) \right] = t \quad \therefore$$

$$t = \frac{1}{k_3 K [(\text{OH})^-]^{x_1} + k_4} \ln \left(\frac{0,85 \left(y + \frac{k_4}{k_3 K [(\text{OH})^-]^{x_1}} \right)}{\left(0,15 + \frac{k_4}{k_3 K [(\text{OH})^-]^{x_1}} \right) (1-y)} \right)$$

[50]

9.7. ANALISIS DE REGRESION NO LINEAL

El programa de cálculo utilizado para la determinación de los parámetros B(1), B(2) y B(3) de la función modelo propuesta, está fundamentado en el programa de D.V. Marguardt (85) de estimación de parámetros por el método de mínimos cuadrados no lineales, con el siguiente fundamento.

Dada una ecuación modelo:

$$Y_1 = f(x_{i1}, x_{i2} \dots x_{im}; b_1, b_2 \dots b_k)$$

para predecir los valores Y_i que toma una variable dependiente Y , en función de los correspondientes a m variables independientes x_{ij} ($j = 1, \dots, m$) y k parámetros b_k , entre los cuales no existe relación alguna, y dadas n observaciones (valores experimentales):

$$(Y_i, x_{i1}, x_{i2} \dots x_{im}) \quad i = 1, 2 \dots n$$

el programa de cálculo determina los valores de los b_k parámetros, de forma que para estos valores de b_k se verifique sea mínima la función ϕ definida como sigue:

$$\phi = \sum_{i=1}^n (Y_i - \hat{Y}_i)^2$$

Dado el conjunto de datos y leídos los mismos por la computadora, para que ésta opere el programa dispone de tres subrutinas denominadas FCODE, PCODE y SUBZ con las misiones siguientes:

- FCODE permite la evaluación de la función Y_i para cada combinación específica de x_{im} , b_k .
- PCODE evalúa las derivadas parciales $\partial Y_i / \partial b_k$.
- SUBZ calcula las constantes necesarias para introducir las en las subrutinas anteriores, inmediatamente hayan sido leídos el conjunto de datos.

Para su proceso operativo el programa dispone de distintos criterios de convergencia.

Una vez elaborados los resultados, éstos se presentan acompañados de los valores correspondientes que toman las funciones ϕ y ϕ_{crit} . La función ϕ_{crit} considera el valor mínimo de ϕ y la distribución estadística de student, debiéndose cumplir la condición $\phi < \phi_{crit}$ para que la función propuesta pueda ser considerada como modelo.

BIBLIOGRAFIA

1. Mc BAIN, J.N., *"The Sorption of Gases and Vapors by Solids"*. George Rutledge and Sons, Ltd., London 1932. Chap. 5.
2. BARRER, R.M., Proc. Roy. Soc. London, A 167, 393 (1938).
3. BARRER, R.M., J. Chem. Soc., 2158 (1948).
4. BARRER, R.M., Discussions Faraday Soc., 40, 206 (1944).
5. BARRER, R.M., and Ibbitson, D.A., Trans. Faraday Soc., 40, 195-206 (1944).
6. BRECK, D.W., EVERSOLE, W.G., and MILTON, R.M., J. Am. Chem. Soc., 78, 2338 (1956).
7. MILTON, R.M., U.S. Patent 2,882, 243 and 2,882, 244, April 14, (1959).
8. REED, T.B. and BRECK, D.W., J. Am. Chem. Soc., 78, 5972 (1956).
9. BARRER, R.M., MEIER, W.M., Trans Faraday. Soc. 54, 1074 (1958).
10. BROUSSARD L., SHOEMAKER, D.P., J. Am. Chem. Soc. 82, 1041 (1960).
11. LOPEZ AGUDO, A., Química e Industria 21, N° 3, Marzo 1975 p. 275.
12. SCHWOCHOW, F. and PUPPE, L., Angw. Chem. Int 14, 9 (1975) p. 620.
13. BRECK, D.W., J. of Chem. Educ. 41, 12, Dec. 1964, p. 678.
14. BARRER, R.M., Brit. Chem. Eng. 7, 267 (1959).
15. BARRER, R.M., COUGHLAN, B., *"Molecular Sieves Society of Chemical Industry"*, London (1968), p. 233

16. ZHDANOV, S.P., KISELEV, A.V., NOVIKOVA, N.N. and ETEKOV, Y. A., Russ. J. Phys. Chem. 39, 729 (1965).
17. HERSH, C.E. "Molecular Sieves". Reinhold publishing Corporation, New York (1961).
18. Mc CONNELL, J.A., Hyc. Proc. Petr. Ref., 42, n° 12, 97 (1963).
19. SILBERNAGEL, D.R., Chem. Eng. Prog., 63, n° 4, 99 (1967).
20. PIERCE, J.E., STIEGHAN, D.L., Hyc. Proc. Petr., Ref., 45, n° 3, 170 (1966).
21. CLARK, E.L., Oil Gas J., 57, 120 (1959).
22. EBDON, J.F., Gas, 41, n° 8, 79 (1965).
23. BRECK, D.W., et al., J. Am. Chem. Soc., 78, 5963 (1956).
24. STERBA, M.J., Hydrocarb. Proc. Petr. Ref., 44, n° 6151 (1965).
25. AVERY, W.F. and LEE, M.N.Y., Oil Gas J., 60, 121 (1962).
26. BROUGHTON, D.B., et al., Chem. Eng. Prog., 66, 70 (1970).
27. ATKINS, R.S., Hydrocarbon Process, 49, 132 (1970).
28. BAYER, F. and MAHLER, J.F., Chem. Eng., 77, 54 (1970).
29. DAVIS, J.C., Chem. Eng., 79, 88 (1972).
30. VEROT, J.L., BLUM, J.M., SARFATI, R., DAGNES, J., CASSIGNY y EUR., At. Energy Community. EUR-3452 (1967).
31. LEVI, H.W., V.S. At. Energ y Comm., HMI-B-54.
32. WEISZ, P.B., FRILETTE, V.J., J. Phys. Chem., 64, 382 (1960).
33. RABO, J.A., PICKERT, P.E., STAMIREN, D.N., BOILE, J.E., Actas 2º congr. Intern. Catálisis. París, 2055 (1960).
34. LOPEZ AGUDO, A., Química e Industria, 22, n° 2, Feb. (1976).
35. MAYS, R.L., PICKERTS, P.E., BOLTON, A.P.; LANEWALA, M.A.; Oil Gas 3, 63(20), 9 (1965).
36. MAYS, R.L., Pickerts, P.E., Preprints, "molecular Steves". Society of Chemical Industry, Londres 1968, pag. 112.

37. BASSET, D.W., HABGOOD, H.W., J. Phys. Chem., 64, 760 (1960).
38. TURKEVICH., J. Catalysis Rev., 1, 1 (1969).
39. MINACHEV, KH., GARANIN, V., ISAKOVA, T., KHARLAMOV, V., BOGOMOLOV, V., "Molecular Sieve Zeolites". Advances in Chemistry Series, 102, Amer. Chem. Soc., Washington, D.C (1971), pag. 441.
40. BRECK, D.W., FLANIGEN, E.M., Molecular Sieves, Society of Chemical Industry, London 1968, pag. 47.
41. BARRER, R.M., Molecular Sieves, Society of Chemical Industry, London, 1969, pag. 39.
42. DONALD BRECK. "Zeolite Molecular Sieves". John Wiley and Sons.
43. HERMANS y WEIDINGER. Makrom. Chem. 44-46, 24 (1961).
44. HERMANS y WEIDINGER. Appl. Phys 19, pag. 491 (1948).
45. HERMANS y WEIDINGER, Polym. Sci. 4 pag. 135 (1949).
46. HERMANS y WEIDINGER, Polym. Sic. 5 pag. 565 (1950).
47. HERMANS y WEIDINGER, Makrom. Chem., 50, pag. 98 (1961).
48. CHALLA, HERMANS y WEIDINGER, Makrom. Chem. 56, pag. 169 (1962).
49. BROUSSARD, L. and SHOEMAKER, D.P. "Structures of Sintetic molecular Sieves". J. Am. Chem. Soc., 82, 1041 (1960).
50. BRECK, D.W. and FLANIGEN, E.M., Molecular Sieves. Society of Chemical Industry. London 1968. p. 47.
51. ZHDANOV. S.P. "Some Problemis of zeolite cristallization". Ad. Chem. Ser 101, 20 (1971).
52. BRECK, D.W., "Zeolite Molecular Sieves"., J. Wiley and Sons (1974), p. 268.
53. FLANIGEN, E.M., KHATAMI, M., SZYMANSKI, H.A., "Molecular Sieves Zeolites"., Advan. Chem. Ser., 101, American Chemical Society, washington, DC 1971, p. 201.

54. RAO, C.N.R., *Chemical Applications of Infrared Spectroscopy*, Academic Press, New York, 1963.
55. BRECK, EVERSOLE, MILTON., "*Crystalline Zeolites*"., J. Am. Chem. Soc., 78, 23 (1956).
56. KERR, G.T., "*Chemistry of Crystalline Aluminosilicates..*"., J. Phys. Chem., 70, 4, 1966.
57. PERRY
58. BOX, G.E.P. y WILSON, K.B., J. Roy Statist. Soc. Series B., 13, 1-45 (1951).
59. DAVIES., "*Métodos Estadísticos*".,
60. SEHAN-LIN-LIU., Chem. Eng. Sci., 1969, 24, 57-64.
61. MICHAELIS and MENTEN., M. Biochem. Z. 1913, 9, 333.
62. SMITH, J.V., Mineral. Soc. Amer., Spec. Pap. No 1, 1963.
63. FISCHER, K.F., MEIER, W.M., Fortschr. Mineral, 42, 50 (1965).
64. MEIER, W.M., *Molecular Sieves*, Society of Chemical Industry. London 1968., p. 10.
65. BRECK, D.W., *Molecular Sieves Zeolites.*, Adv. in Chem. Series N° 101. Amer. Chem. Soc., 1, (1971).
66. FRIEDMAN. M. y SAVAGE, L.J., "*Selected Techniques of Statistical Analysis*"., Ed. Mc Graw-Hill, Nueva York 1947.
67. SPENDLEY, W., HEXT, G.R. y HIMSWORTH, F.R., *Technometrics.*, 4, No. 4, 441-61 (1962).
68. LOWE, C.W., Trans Instn. Chem. Engrs., 42, T334-T344 (1964).
69. YATES, F., "*Design and Analysis of Factorial Experiments*", Imperial Bureau of Soil Science, Londres, 1937.
70. FISHER, R.A., "*The Design of Experiments*"., Oliver and Boyd, Edimburgo, 8a. Ed., 1966.
71. STEVENS, W.L., *Biometrika*, 35, 346 (1948).

72. COCHRAN, W.G. y COX, G.M., "*Experimental Designs*", John Wiley and Sons, Nueva York, 2a. ed. 1957.
73. FINNEY, D.J., *Annals of Eugenics*, 12, No. 4, 291-301 (1945).
74. FINNEY, D.J., *Journal of Agricultural Science*, 36, No. 3, 184-91 (1946).
75. DAVIES, O.L., "*The Design and Analysis of Industrial Experiments*", Oliver and Boyd, Londres 2a. ed. (1963).
76. DAVIES, O.L. y HAY, W.A., *Biometrics*, 6, No 3, 233-49 (1950).
77. HOTELLING, H., *Ann. Math. Statist.*, 15, 297-306 (1944).
78. PLACKETT, R.L. y BURMAN, J.P., *Biometrika*, 33, 305-325 (1946).
79. RAO, C.R., ROY. *Statist. Soc. Suppl.* 9, 128 (1947).
80. KEMPTHORNE, O., *Biometrika*, 34, 255 (1947).
81. BOX, G.E.P. y HUNTER, J.S., *Ann. Math. Statist.*, 28, No. 1, 195-241 (1957).
82. BOX, G.E.P.; *Biometrika*, 39, 49-57 (1952).
83. TOCHER, K.D., *Biometrika*, 39, 109-117 (1952).
84. BOX, G.E.P., *Biometrics*, 10, 16-60 (1954).
85. MARGUARDT, D.N., Engennering Department, E.I. Du Pont de Nemours.