



Casa abierta al tiempo

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA
IZTAPALAPA**

**DETERMINACIÓN EXPERIMENTAL DE
LA TEXTURA EN SÓLIDOS MICROPOROSOS
DE NATURALEZA ZEOLÍTICA**

Tesis que presenta el M. en Q.

JOSÉ MIGUEL ANGEL HERNÁNDEZ ESPINOSA

Para obtener el grado de

DOCTOR EN CIENCIAS

Asesor: **DR. FERNANDO ROJAS GONZÁLEZ**



Casa abierta al tiempo

ACTA DE EXAMEN DE GRADO

UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA

DENOMINACION DE LA TESIS
DETERMINACION EXPERIMENTAL DE LA TEXTURA EN SOLIDOS DE NATURALEZA ZEOLITICA

En México, D.F. se presentaron a las 11:00 horas del día 21 del mes de **SEPTIEMBRE** del año 2000 en la Unidad **IZTAPALAPA** de la Universidad Autónoma Metropolitana, los suscritos miembros del Jurado.

DRA. MARISELA MAUBERT FRANCO;
DR. VICTOR CASTAÑO MENESES;
DRA. GRISELDA CORRO HERNANDEZ;
DR. MANUEL BARCELO QUINTAL;
DR. FERNANDO ROJAS GONZALEZ Y
DR. PEDRO BOSCH GIRAL



(Handwritten signature)
 FIRMA DEL INTERESADO

MIGUEL ANGEL HERNANDEZ ESPINOSA
 FIRMA DEL INTERESADO

bajo la Presidencia de la primera y con carácter de Secretario el mismo se reunieron para proceder al Examen de Grado de

Doctor en: **CIENCIAS**

de: **MIGUEL ANGEL HERNANDEZ ESPINOSA**

quien presentó una tesis producto de una investigación original cuya denominación aparece al margen y de acuerdo con el artículo 78 fracciones I, II, IV y V del Reglamento de Estudios Superiores de esta Universidad, los miembros del Jurado resolvieron:

A P R O B A R L O

Acto continuo, la Presidenta del Jurado comunicó al interesado el resultado de la evaluación y, en caso aprobatorio, le fue tomada la protesta.

REVISOR
(Handwritten signature)
LIC. CARMEN LLÓRENS FABREGAT
 DIRECCIÓN DE SISTEMAS ESCOLARES

VISTO BUENO
(Handwritten signature)
DRA. MARIA JOSE ARROYO PANIAGUA
 DIRECTORA DE DIVISION

PRESIDENTA
(Handwritten signature)
DRA. MARISELA MAUBERT FRANCO

VOCAL
CANCELADO
DR. VICTOR CASTAÑO MENESES

VOCAL

DRA. GRISELDA CORRO HERNANDEZ

VOCAL
(Handwritten signature)
DR. MANUEL BARCELO QUINTAL

VOCAL

DR. FERNANDO ROJAS GONZALEZ

SECRETARIO

DR. PEDRO BOSCH GIRAL

Se agradece al SIZA-CONACYT el apoyo financiero otorgado mediante el proyecto “Usos y aplicaciones de sólidos porosos naturales” (clave del proyecto 960502005) y al CONACYT el apoyo otorgado a la beca doctoral (No de Beca 89454).

A:

Gaby Itzel, Valery Amellalli y Nancy.

Gracias

Al Dr. Vicente Mayagoitia Vásquez, donde quiera que te encuentres, escalando montañas.

Al Dr. Fernando Rojas González por su apoyo y sobre todo por su total disposición para la realización de este trabajo.

A todos los profesores del área de Físico-Química de Superficies de la UAM, en especial quiero recalcar el apoyo y asesoría del Sabio.

A todos mis compañeros del laboratorio del ICUAP, sin el apoyo de ustedes, esto habría sido más difícil

A todos ustedes compañeros...

Gracias

CONTENIDO

1 INTRODUCCIÓN	
2 ASPECTOS BÁSICOS SOBRE LA ADSORCIÓN: CARACTERÍSTICAS Y MECANISMOS.	6
2.1 FUERZAS DE ADSORCIÓN	9
2.1.1 FUERZAS DE DISPERSIÓN	10
2.1.2 FUERZAS ELECTROSTÁTICAS	11
2.2 ADSORCIÓN LOCALIZADA	13
2.3 ADSORCIÓN EN SUPERFICIES HOMOGÉNEAS	15
2.4 ADSORCIÓN MULTIMOLECULAR SOBRE SUPERFICIES HOMOGÉNEAS	19
2.5 FORMA DE LOS POROS.	24
2.6 SÓLIDOS POROSOS	25
2.7 CLASIFICACIÓN DE ISOTERMAS DE ADSORCIÓN Y DE CICLOS DE HISTÉRESIS.	31
2.7.1 HISTÉRESIS DE ADSORCIÓN	33
3 ZEOLITAS COMO ADSORBENTES NANOPOROSOS. ESTRUCTURA Y PROPIEDADES	36
3.1 ZEOLITAS	37
3.2 ZEOLITAS SINTÉTICAS	42
3.2.1 ZEOLITAS LINDE TIPO A (LTA).	45
3.2.2 FAUJASITA (FAU)	49
3.2.3 ZEOLITAS ZSM-5 (MFI)	52
3.3 ZEOLITAS NATURALES	53
3.3.1 MORDENITA (MOR)	55
3.3.2 ERIONITA (ERI)	59
3.3.3 CLINOPTILOLITA (CLI)	62

3.4 EVALUACION DE LA MICROPOROSIDAD	66
3.4.1 MÉTODO DE DUBININ.	69
3.4.2 GRÁFICOS DE COMPARACIÓN	70
3.5 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	73
3.6 CALORES DE ADSORCIÓN, q_{st}	74
4 PARTE EXPERIMENTAL: SINTÉSIS Y MODIFICACIÓN QUÍMICA DE ADSORBENTES ZEOLÍTICOS. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN. DIFRACCIÓN DE RAYOS X, ABSORCIÓN ATÓMICA Y CROMATOGRAFÍA DE GASES.	78
4.1 MATERIALES	78
.1.1. ZEOLITAS SINTÉTICAS.	78
4.1.2 ZEOLITAS NATURALES	81
4.2 MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN.	82
4.2.1 PROPIEDADES TEXTURALES	82
4.2.2 ANÁLISIS DE RAYOS X	83
4.2.3 ABSORCIÓN ATÓMICA	83
4.2.4 CROMATOGRAFIA DE GASES	83
5 RESULTADOS Y DISCUSIÓN	88
5.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X EN SÓLIDOS MICROPOROSOS	88
5.2 ADSORCIÓN EN SÓLIDOS MICROPOROSOS	99
5.2.1 ADSORCIÓN DE ALTA RESOLUCIÓN EN SÓLIDOS MICROPOROSOS	99
5.2.2 DESCRIPCIÓN DEL LLENADO DE CAVIDADES ZEOLÍTICAS EN LA ZONA DE ALTA RESOLUCIÓN.	101
5.3 HISTÉRESIS DE ADSORCIÓN EN MICROPOROS	109
5.4 VOLUMEN DE MICROPOROS	122
5.5 ADSORCIÓN DE AGENTES CONTAMINANTES ATMOSFÉRICOS EN SÓLIDOS MICROPOROSOS	133

6 CONCLUSIONES	146
7 BIBLIOGRAFÍA	148
8 APÉNDICE	155
8.1 PONENCIAS EN CONGRESOS NACIONALES E INTERNACIONALES	155
8.2 ARTÍCULOS CON ARBITRAJE	157
8.3 PROYECTOS DE INVESTIGACIÓN	157
8.4 SIMBOLOGÍA	158

1

INTRODUCCIÓN

La caracterización de la microestructura de los sólidos porosos por medio de mediciones de adsorción y de difracción de rayos X, son herramientas muy importantes en muchas aplicaciones, tales como en los procesos de catálisis, de adsorción y/o separación de mezclas, purificación de gases y líquidos. La aplicación exitosa de estos materiales porosos requiere una caracterización total de su superficie y propiedades estructurales

Los métodos de adsorción son ampliamente usados en la caracterización de los sólidos porosos y representan herramientas muy valiosas para estimar y comprender algunas de las propiedades más importantes de este tipo de sólidos porosos.

El estudio de los materiales porosos, en consecuencia la apropiada caracterización de éstos, reviste una importancia fundamental así como sus innumerables aplicaciones. La inmensa variedad de estos materiales ha encontrado aplicaciones desde tiempos remotos de la humanidad.

Probablemente el primer reporte que se tenga sobre el uso de este tipo de materiales es el que está registrado en la Biblia a cargo de Gedeon el cual hace alusión a un proceso de desecado por medio del uso de un carbón proveniente de la destrucción de un gran bosque.

Una explicación de este fenómeno fue proporcionada por Giles en el siglo XIV. En el siglo XV fue hallada una cita sobre el fenómeno de adsorción de vapores de agua en este tipo de materiales en el libro L'architettura, del pintor y arquitecto italiano León Battistata Alberti.

Las arcillas han sido usadas desde la antigüedad como agentes desecadores y de blanqueo, además de ser usadas como propuestas médicas. La arena fue aplicada para eliminar las sales del agua. El carbón fue recomendado como antídoto muy eficaz contra ciertas enfermedades. Basado en el descubrimiento de Lowitz sobre el efecto de decoloración en 1785, el carbón fue utilizado para la purificación primaria del azúcar. La patente de Ostrejko en 1900, abrió el camino a su aplicación industrial. Las investigaciones sistemáticas se iniciaron en 1873 cuando Scheele realizó la adsorción del aire en carbón usando un aparato volumétrico muy rudimentario.

El primer instrumento de medición de adsorción fueron los higrómetros, como ha sido descrito por Nicholas de Cues en 1450. León Battistata Alberti y el mismo Leonardo Da Vinci realizaron experimentos de adsorción en sólidos porosos producto de fibras textiles. En 1833 Talbot instaló un aparato apropiado para estudiar el fenómeno de la adsorción en fibras crudas importadas desde China.

Las microbalanzas electrónicas, iniciadas y construidas por Emich en 1912, fueron desarrolladas como instrumentos muy sensibles para investigar las propiedades de ciertos sólidos porosos. A finales del siglo XIX, Mitscherlich, Chappuis y Kayser determinaron algunas propiedades de ciertos sólidos. El sistema volumétrico fue el más exitoso de los aparatos desarrollados por Brunauer, Emmet y Teller, y ha sido, hasta nuestros días, el prototipo para muchos instrumentos dedicados para estimar superficies específicas y porosidad de cierto tipo de sólidos [1].

Como se ha mencionado anteriormente la capacidad de los sólidos porosos para adsorber reversiblemente grandes volúmenes de vapores y gases ha sido reconocido desde hace mucho tiempo, pero las aplicaciones prácticas de esta propiedad en procesos a gran escala es relativamente reciente. Quizá el ejemplo

más familiar de tales procesos, es el uso de una columna empacada con un adsorbente hidrofílico que funcione como un desecador para la remoción de trazas de humedad a partir de mezclas de gases o corrientes de líquidos. Procesos similares son de uso común a gran escala, por ejemplo, para la remoción de impurezas indeseables tales como el ácido sulfhídrico (H_2S) y los mercaptanos (RSH) que existen en el gas natural, así como de contaminantes orgánicos en el agua y en el aire. Tales procesos han sido clasificados convenientemente como procesos de purificación, debido a que los componentes están presentes sólo en muy bajas concentraciones [2].

El requisito para una adecuada capacidad de adsorción limita la elección de los adsorbentes para procesos de separación, con diámetros de poro que van de unos nanómetros (nm), a unos cientos de ellos. En esta clasificación están contemplados los adsorbentes tradicionales como los geles de sílice (SiO_2) y la alúmina activada (Al_2O_3), así como los carbones activados y más recientemente los aluminosilicatos cristalinos o zeolitas.

Existe una diferencia fundamental entre estos materiales: en los adsorbentes tradicionales la distribución del tamaño de poro está controlada por el proceso de manufactura. En contraste, el tamaño de los microporos de un adsorbente zeolítico es controlado por la estructura cristalina y prácticamente no hay una distribución de tamaño de poro. Esto conduce a una diferencia significativa en las propiedades de adsorción por lo que, se considera a las zeolitas y a otros adsorbentes cristalinos como los aluminofosfatos (ALPO_4), silicoaluminofosfatos (SAPO), metalaluminofosfatos (MEAPSO) y más recientemente, a un cierto tipo de sólidos llamados MCM (molecular changed materials), una clase especial de adsorbentes [3].

Los adsorbentes de este tipo se caracterizan por presentar cierto tipo de propiedades superficiales tales como la polaridad y la superficie específica. Así la

polaridad superficial corresponde a la afinidad por sustancias polares como el agua. Por ello los adsorbentes polares son asimismo llamados “hidrofílicos” y ejemplos de este tipo de compuestos son: aluminosilicatos cristalinos, alúminas porosas, geles de sílice (SiO_2) y sílico-aluminatos.

Los adsorbentes no polares son generalmente “hidrofóbicos”. Adsorbentes carbonáceos, poliméricos y silicalita son adsorbentes no polares típicos; éstos presentan mayor afinidad a compuestos orgánicos que al agua.

Este trabajo está estructurado de la siguiente forma:

En el capítulo I se hace referencia a los conceptos históricos más comunes sobre el fenómeno de adsorción. El capítulo II describe los posibles mecanismos de adsorción. La estructura de cierto tipo de sólidos porosos de origen sintético es abordada y confrontada con sus similares, de origen natural. El capítulo III contempla la parte experimental de este trabajo, donde se presenta el uso de distintas técnicas de caracterización, asimismo se contempla el tratamiento químico a que son sometidos este tipo de materiales para desalojar de la estructura microporosa las posibles impurezas. En el capítulo IV se presentan los resultados de las estimaciones de difracción de rayos X, las mediciones de adsorción a la temperatura de ebullición del adsorbible (N_2 , 77 °K) en condiciones estáticas, usando diferentes modelos experimentales para la correcta evaluación de los parámetros que caracterizan las propiedades de adsorción de este tipo de sólidos, es decir; Langmuir, BET, Gursvitch, Kelvin, etc. Finalmente, se presenta la evaluación de la propiedad fundamental de los sólidos microporosos: el volumen de microporo, utilizando diferentes modelos. En el capítulo V se presentan las conclusiones sobre el trabajo desarrollado, poniendo especial atención a los resultados del volumen de microporo obtenido con diferentes modelos y el establecimiento de cierto tipo de isoterma característica en este tipo de sólidos. En

el capítulo VI están listadas las referencias bibliográficas usadas en el desarrollo de este trabajo.

Los objetivos planteados en este trabajo son:

- i. Realizar una serie de estudios comparativos de adsorción entre zeolitas naturales y sus homólogas formas sintéticas o modificadas.
- ii. Conocer el grado de porosidad en estas zeolitas. El grupo de zeolitas escogido para la realización de este trabajo contempla estructuras porosas de dos dimensiones 2-D (Mordenita y Clinoptilolita) o tres dimensiones 3-D (Erionita, Faujasita, ZSM-5, Linde Tipo A).
- iii. Resaltar algunas de las particularidades de adsorción de estas zeolitas así como la evolución en sus propiedades estructurales por medio de estimaciones volumétricas, cromatográficas y de difracción.
- iv. Asimismo, se discute sobre la aplicación de estos materiales zeolíticos en la retención y/o adsorción selectiva de algunos contaminantes atmosféricos respecto, al O₂ y N₂ del aire atmosférico en condiciones dinámicas.

2 |

ASPECTOS BÁSICOS SOBRE LA ADSORCIÓN: CARACTERÍSTICAS Y MECANISMOS.

La superficie virgen de un sólido se caracteriza por la particularidad de que los átomos que la componen no tienen saturadas sus vecindades, lo cual provoca la existencia de un campo de fuerzas creado por la superficie y que concentra en sus alrededores moléculas de la fase gaseosa que llenan el espacio que circunda al sólido de referencia. A este fenómeno de aumento en la concentración en las proximidades de la superficie del sólido se le llama adsorción

Actualmente la adsorción es un concepto bien establecido, el cual describe el enriquecimiento alrededor de la superficie respecto a la fase volumétrica gaseosa (adsorción positiva, o simplemente adsorción) o empobrecimiento (adsorción negativa) de uno o más componentes en una zona de la superficie de un sólido. A principios del presente siglo (1909), McBain propuso utilizar el término sorción, para referirse en general a los procesos de adsorción, desorción, absorción y condensación capilar. Sin embargo, el término sorción no encontró gran difusión, en tanto que por adsorción se entiende la retención o fijación de un adsorbato, ya sea que se efectúe por el mecanismo de condensación capilar, como por el de adsorción superficial [4].

El fenómeno de adsorción de gases y vapores sobre sólidos porosos, consiste en la concentración de un fluido (adsorbato), en las inmediaciones del sólido (adsorbente). La cantidad adsorbida molar a se puede definir como el exceso de fluido en la zona antes indicada.

$$a = \int_f (1/v_f^* - 1/v_f) dv \quad \dots (1)$$

donde v_f^* y v_f son los volúmenes molares del adsorbato, normal y modificado por la presencia del campo de potencial del sólido f , respectivamente. La integral se realiza sobre el volumen (v) entero que ocupa el fluido (F).

Las fuerzas intermoleculares implicadas en el proceso de adsorción son de la misma naturaleza que las responsables de la imperfección de los gases reales y de la condensación de los vapores. Además de las fuerzas de dispersión de London y de las fuerzas de Van der Waals de corto alcance, se presentan con frecuencia interacciones moleculares específicas (por ejemplo: polarización, campo - dipolo, gradiente de campo - cuadrupolo), como resultado de las propiedades geométricas y electrónicas particulares del adsorbente y del adsorbible.

Cuando las moléculas del adsorbible (el gas antes de adsorberse), que debe diferenciarse del adsorbato (el gas ya adsorbido), atraviesan la capa superficial y penetran en el seno del sólido, se usa el término absorción. A veces es difícil, imposible o irrelevante distinguir entre adsorción y absorción. El término adsorción también puede usarse para denominar el proceso en el cual las moléculas de adsorbible se transfieren a la capa interfacial y se acumulan en ella. La palabra desorción denota el proceso opuesto, en el que la cantidad adsorbida disminuye. Adsorción y desorción se usan frecuentemente a modo de adjetivos para indicar la dirección desde la que se han alcanzado las cantidades adsorbidas determinadas experimentalmente.

Se producen ciclos de histéresis de adsorción cuando las curvas de adsorción o curva límite ascendente (CLA) y desorción o curva límite descendente (CLD) no coinciden.

Se denomina adsorbente al cuerpo sólido en el cual se efectúa la adsorción, y adsorbato a la sustancia que se deposita en el adsorbente. La cantidad adsorbida a es proporcional a la masa m del adsorbente y depende de la temperatura T , presión p y naturaleza tanto del adsorbente como del adsorbato; además, la relación

entre la cantidad adsorbida y la presión de equilibrio del gas a temperatura constante, se conoce como isoterma de adsorción [5].

$$a = f(p, T, \text{gas, naturaleza del cuerpo sólido}) \quad \dots (2)$$

Para un adsorbente y adsorbato dados a una cierta temperatura, la ec. (2) adquiere la forma:

$$a = f_T(p) \quad \dots (3)$$

Si la temperatura experimental T es menor que la temperatura crítica del adsorbible T_{cr} , generalmente se usa en lugar de la presión de equilibrio p , la presión relativa p/p^0 , donde p^0 es la presión de vapor saturado del adsorbible a la temperatura T , es decir:

$$a = f_T(p/p^0) \quad \dots (4)$$

Las funciones (3) y (4) son las ecuaciones generales de la isoterma de adsorción, que expresa la relación entre la cantidad de sustancia adsorbida y la presión (o presión relativa), a temperatura constante [6].

La integral que describe a las isotermas de adsorción es:

$$\theta_t(P, T) = \int_{E_{min}}^{E_{max}} \theta(P, T, \varepsilon) \chi(\varepsilon) d\varepsilon \quad \dots (5)$$

donde θ_t es la isoterma de adsorción total, θ es la isoterma de adsorción local, $\chi(\varepsilon)$ $d\varepsilon$ es la función de distribución de la energía de adsorción (ε).

θ_t puede ser descrita como:

$$\theta_t = n_t (P, T) / n_0 \quad \dots (6)$$

donde n_t es el volumen o la cantidad de sustancia adsorbida y n_0 es la capacidad de adsorción en la monocapa o en los microporos [7].

2.1 FUERZAS DE ADSORCIÓN

La adsorción tiene su origen en las interacciones moleculares, de acuerdo a la naturaleza de estas fuerzas podemos hacer la distinción entre adsorción física o fisisorción y la adsorción química o quimisorción. Por lo general, cuando la magnitud de las energías de adsorción es de unas pocas kJmol^{-1} , estamos en presencia de adsorción física, mientras que por encima de unas 40 kJmol^{-1} estamos frente a un proceso de quimisorción, si bien existe cierto traslape en los intervalos de energía.

En la fisisorción intervienen fuerzas de tipo dispersivo, de naturaleza eléctrica [8]:

- i. Fuerzas de Keeson (entre dipolos permanentes).
- ii. Fuerzas de Debye (dipolo permanente-dipolo inducido).
- iii. Fuerzas de London (dipolos instantáneos).
- iv. Fuerzas repulsivas debidas al principio de exclusión de Pauling, que crecen a medida que las nubes electrónicas moleculares se traslapan más y más.

Cuando tales fuerzas actúan las propiedades físicas y químicas de las moléculas del adsorbato y de la superficie se modifican levemente.

En la quimisorción las fuerzas interactuantes son de tipo iónico y/o covalente donde hay intercambio de electrones, estas fuerzas de mayor magnitud que las anteriormente citadas y alteran las propiedades fisicoquímicas del adsorbato y de la superficie.

A toda posición y orientación de la molécula del adsorbato con respecto a la superficie, corresponde una energía dada del sistema. La diferencia entre ésta y la correspondiente a un estado en el que la molécula se encuentra a gran distancia de

la superficie, es la energía de adsorción. Las diversas derivadas espaciales de la energía, equivalen a las fuerzas de atracción y rotación experimentadas por la molécula [9].

2.1.1 FUERZAS DE DISPERSIÓN

Suponiendo aditividad en los potenciales intermoleculares, la energía de interacción ϕ , entre la molécula y los N átomos del sólido involucrados en la interacción se puede calcular como:

$$\phi = \sum_{j=1}^N \varphi(r_j) \quad \dots (7)$$

donde r_j es la distancia entre la molécula y el átomo j del sólido, y φ es un potencial intermolecular, por ejemplo del tipo Lennard-Jones. Margenau [10] ha justificado tal suposición para fuerzas de dispersión. Incluso antes de establecerse la teoría de las fuerzas de dispersión, se observó que las propiedades de aditividad se cumplían para diversos sistemas adsorbente-adsorbato, y se propuso la regla de combinación para la constante de London, C:

$$C_{sv} = (C_{ss} C_{vv})^{1/2} \quad \dots (8)$$

La utilización de esta regla es satisfactoria en muchos casos como, por ejemplo, para la interacción de gases nobles con grafito. La aditividad de potenciales implica que se satisfacen los postulados de la teoría del campo potencial de Polanyi [11].

Lennard-Jones [12], reemplazó la suma de la expresión (7) por una integración sobre el volumen del sistema, suponiendo que el sólido es semiinfinito y tiene una densidad ρ constante. El potencial $\phi(z)$, dependiente de la distancia z de la molécula a la superficie resulta:

$$\varphi(z) = -\rho(\pi/3) \left[\frac{C}{2Z^3} - \frac{B}{15Z^9} \right] \dots (9)$$

es decir, un potencial de adsorción intermolecular 6-12, origina un potencial de adsorción 3-9. Este procedimiento es, sin embargo, inexacto: al considerar al sólido como un continuo, no se toman en cuenta suficientemente las interacciones de los átomos más cercanos a la molécula del adsorbato, siendo que estas interacciones tienen mayor importancia. Un procedimiento alternativo consiste en calcular por medio de una suma las interacciones correspondientes a un número dado de átomos cercanos y adicionar la contribución de los más alejados, con base en una integral.

En el caso de adsorbentes metálicos, es más conveniente evaluar la interacción de dispersión considerando al sólido como una superficie conductora continua. Lennard-Jones calculó la energía de interacción de una molécula no polar con una superficie metálica, suponiendo que la distribución instantánea de carga en la molécula induce su imagen en la superficie conductora:

$$\varphi(z) = -e^2 \langle r^2 \rangle / 12z^3 \dots (10)$$

donde, e es la carga del electrón y $\langle r^2 \rangle$ es la posición cuadrática media de los electrones con respecto al centro de carga en la molécula.

2.1.2 FUERZAS ELECTROSTÁTICAS

Las fuerzas de London se presentan en todo momento. Además de ellas, algunos sólidos tales como los cristales iónicos (zeolitas), pueden mantener un

campo electrostático de intensidad F , capaz de inducir dipolos o multipolos en la molécula del adsorbato de polarizabilidad α .

Suponiendo que el campo es uniforme en todo el volumen ocupado por la molécula, la contribución a la energía de interacción es:

$$\varphi_I = -\frac{1}{2}\alpha F^2 \quad \dots (11)$$

Tomando en cuenta las fuerzas de Debye mediante esta relación, Orr [13] efectuó cálculos, que han sido considerados como clásicos, de la adsorción de un átomo de Ar sobre los sitios correspondientes al plano (100) de la superficie de KCl, y Young [14] extendió el tratamiento al plano (111) de este sólido. Los cálculos realizados demuestran que φ_I contribuye con un pequeño porcentaje a la energía de interacción total.

Si la molécula de adsorbato posee un momento dipolar permanente μ la energía de interacción recibe una contribución dada por:

$$\varphi_E = -\mu F \quad \dots (12)$$

En el caso de superficies metálicas, F es la fuerza del campo externo provocado por inducción, y la contribución es de sólo el 10 % de la energía de interacción total.

Si la superficie es iónica, el sólido se mantiene como un campo externo. Crawford y Tompkins [15], encontraron que en este caso la energía electrostática es comparable a la de dispersión, y esto conduce a la formulación de una fase adsorbida localizada, aún a temperaturas altas.

2.2 ADSORCIÓN LOCALIZADA

El fenómeno de adsorción puede ser clasificado de distintas maneras. Puede ser clasificado como adsorción física o adsorción química, donde la distinción está basada en la magnitud de los calores de adsorción. Aunque es ampliamente usada debido a sus conveniencias, esta clasificación no es muy precisa. También puede ser clasificada como adsorción de monocapa o de multicapa. Aquí nuevamente la distinción no es muy exacta debido a que la formación de las multicapas frecuentemente inicia antes de que la primera capa esté completa. El fenómeno de la condensación capilar es considerado como un caso especial de adsorción de multicapas. La adsorción también puede ser clasificada como localizada o no localizada. En la adsorción localizada las moléculas se adsorben en sitios discretos en donde descansan en su posición de mínima energía potencial. Como ilustración de este fenómeno se mencionará el caso particular de un gas monoatómico sobre la superficie de una red regular de un sólido [16].

La energía potencial de interacción de una molécula de gas con las partículas de la red es la suma de las interacciones individuales.

$$U = \sum_i u(r_i) \quad \dots (13)$$

donde $u(r_i)$ es la energía potencial de interacción de una molécula de gas con la i -ésima partícula a una distancia r . U es una función de x , y y z .

Si se mantienen fijas las coordenadas (x) y (y) , que son las coordenadas superficiales y variamos (z) , que es la coordenada perpendicular, $U(z)$ tendrá la forma de la curva de la energía potencial del tipo Lennard-Jones.

La variación de x o de y dará valores diferentes de $U(z)$. Un gráfico del potencial mínimo de $U(z)$, U_m , contra x o y da como resultado una curva con máximos y mínimos. La diferencia entre la energía de un mínimo y aquella correspondiente a las moléculas de la fase gaseosa, es la energía de adsorción, U_0 , y la diferencia entre la energía de un mínimo y la de un máximo, es la energía requerida para la difusión superficial, V_0 .

En el caso más simple de adsorción localizada, se considera que la molécula adsorbida permanece en el fondo de un pozo de potencial cuya profundidad es mayor que kT ($V_0, U_0 \gg kT$). Se supone que la superficie es regular, por lo tanto, sus pozos de potencial son iguales en profundidad y regularmente espaciados. Las moléculas que se encuentran dentro de estos pozos de potencial no tienen opción de movimiento lateral a lo largo de la superficie, de tal manera que han perdido los tres grados de libertad traslacional que poseían en la fase gaseosa y se transformaron en tres grados de libertad vibracional, dos en el plano superficial y uno perpendicular a la superficie.

En el caso extremo de adsorción localizada, se mantiene la relación $U_0 \gg kT$, pero con una barrera de energía muy baja con respecto a los movimientos laterales ($V_0 \cong kT$).

Aunque la energía de adsorción es grande, las barreras entre los pozos de potencial son tan bajas que permiten velocidades de difusión altas. La movilidad también se puede deber a energías de adsorción bajas ($U_0, V_0 \cong kT$). El caso intermedio de adsorción localizada se presenta cuando la molécula adsorbida no está ni completamente fija ni completamente móvil. Aunque las moléculas de este caso pasan gran parte de su tiempo en el fondo del pozo de potencial, éste no es lo suficientemente profundo como para evitar que existan ciertos movimientos laterales.

Otros casos de adsorción monomolecular localizada resultan cuando los pozos de potencial no tienen la misma profundidad. A esto es a lo que se llama superficies heterogéneas.

Se tienen dos casos de adsorción monomolecular sobre este tipo de superficies heterogéneas:

- i. Aquel en el que el mínimo de potencial está regularmente espaciado, hay dos mínimos de energía potencial diferentes (U_0 , U_0') y dos energías de difusión superficial (V_0 , V_0'). Sin embargo, en este caso particular, el mínimo de energía para la difusión superficial es constante a lo largo de la superficie entera.
- ii. Aquel que se presenta cuando el mínimo de energía se esparce totalmente al azar, y es el tipo más complejo de adsorción localizada. En este caso las moléculas pueden existir en diversas situaciones dependiendo de su ubicación en la superficie del sólido.

La primera ecuación teórica que describe las relaciones entre la cantidad de gas adsorbido y la presión de equilibrio del gas a temperatura constante fue propuesta por Langmuir.

2.3 ADSORCIÓN EN SUPERFICIES HOMOGÉNEAS

En 1917, Langmuir [17] propuso una ecuación para la isoterma de adsorción (la relación entre la presión de la fase no adsorbida, FNA, a temperatura constante, y el grado de cubrimiento superficial de la fase adsorbida, FA), para el caso de fijación de moléculas de adsorbato en sitios de la superficie, distinguibles, equivalentes e independientes.

Para poder deducir la isoterma de Langmuir así como también las isotermas en el caso de existir interacciones laterales, se debe partir describiendo las suposiciones fundamentales del modelo de gas reticulado o gas de red [18]:

- i. La adsorción ocurre sobre un número fijo de sitios M , donde las N moléculas, con $N \leq M$, permanecen ligadas mientras estén en la superficie.
- ii. Cada sitio tiene una energía de adsorción U_0 , ésta es la misma para cada sitio (homogeneidad energética).
- iii. El cubrimiento del adsorbato está limitado a la monocapa en la fase adsorbida, $\theta \leq 1$.
- iv. El espaciado entre sitios es más grande que el tamaño lineal de la molécula de adsorbato, además este espaciado permanece constante en toda la red (homogeneidad geométrica), esta suposición combinada con la suposición iii, nos dice que cada sitio sólo admite una molécula de adsorbato.
- v. Las moléculas de adsorbato no se pueden localizar en ningún otro lugar de la superficie que no sean los sitios de adsorción.
- vi. Las moléculas son consideradas monoatómicas.

Se supone que además de lo anterior las moléculas del adsorbato tienen tres grados de libertad vibracionales, con frecuencias ν_x, ν_y y ν_z (z es la dirección perpendicular a la superficie). La función de partición para una molécula adsorbida será:

$$Z_a(T) = z_x z_y z_z \exp(U_0/kT) \dots (14)$$

donde las z_x, z_y y z_z son las funciones de partición de un oscilador armónico unidimensional con frecuencias ν_x, ν_y y ν_z respectivamente. Los niveles de energía de un oscilador armónico unidimensional son:

$$\varepsilon_n = (n + 1/2)h\nu \quad n = 0,1,2,3,\dots \quad \dots (15)$$

donde h es la constante de Planck y ν es la frecuencia natural. Para uno de esos osciladores Z ($Z_x = Z_y = Z_z$) vale:

$$z = \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left(-\frac{\varepsilon_n}{kT}\right) = \left[\exp\left(\frac{h\nu}{2kT}\right) \right] / \left[\exp\left(\frac{h\nu}{2kT}\right) - 1 \right] \quad \dots (16)$$

que tiene dos casos límites de interés: $kT \gg h\nu$ (límite clásico de altas temperaturas), de modo que

$$z \cong \frac{h\nu}{kT} \quad , \quad \dots (17)$$

y $kT < h\nu$

$$z \cong \exp\left(-\frac{h\nu}{kT}\right) \quad \dots (18)$$

El primer caso es interesante y además si se supone que $v_x = v_y = v_z$, la función de partición para una molécula adsorbida queda como:

$$Z_o(T) = \left(\frac{kT}{h\nu}\right)^3 \exp\left(\frac{U_o}{kT}\right) \quad \dots (19)$$

Si se supone además que no hay interacciones adsorbato-adsorbato, la función de partición del gas adsorbido es:

$$Z_o = N(N,M) [z_o(T)]^N \quad \dots (20)$$

donde $N(N,M)$ es el número de configuraciones diferentes que se pueden obtener al distribuir N moléculas adsorbidas sobre M sitios, dado por

$$N(N,M) = \frac{M!}{N!(M - N)!} \quad \dots (21)$$

Por la definición de potencial químico se tiene

$$\mu_o = kT \left[\frac{\partial \ln Z_o}{\partial N} \right]_{M,T} \quad \dots (22)$$

por lo que

$$\mu_o = kT \ln \left[\frac{\theta}{(1 - \theta)Z_o} \right] \quad \dots (23)$$

donde $\theta = N/M$

Para obtener la isoterma usamos la condición de equilibrio $\mu_a = \mu_g$ (el potencial químico del gas adsorbido es igual al potencial químico del gas en la FNA; este último se considera ideal):

$$\frac{\mu_a}{kT} = \ln \left[\frac{\theta}{(1 - \theta)Z_a} \right] = \frac{\mu_g}{kT} = \left[\frac{\mu^o(T)}{kT} \right] + \ln p \quad \dots (24)$$

donde p es la presión y $\mu^o(T)$ está dado por

$$\mu^o(T) = -kT \ln \left[\left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} kT \right] \quad \dots (25)$$

donde m es la masa de la molécula.

Resolviendo la ecuación (24) obtenemos la isoterma de Langmuir

$$\theta = \frac{a(T)p}{1 + (T)p} \quad \dots (26)$$

donde

$$a(T) = \left[(kT)^{1/2} \exp\left(\frac{U_o}{kT}\right) / \left[v^3 (2\pi m)^{3/2} \right] \right] \quad \dots (27)$$

En la deducción clásica de la ecuación de Langmuir por vía cinética se llega a la misma expresión (24), donde $a(T)$ aparece como una constante empírica.

2.4 ADSORCIÓN MULTIMOLECULAR SOBRE SUPERFICIES HOMOGÉNEAS

Es muy complicado tratar el problema de la adsorción en multicapas en forma teórica. Una fase adsorbida en multicapas combina el problema de un líquido libre con las fuerzas anisotrópicas de adsorción.

La teoría más importante de la adsorción en multicapas es aquella de Brunauer, Emmet y Teller [19], que se basa en un modelo de adsorción localizada. La ecuación que propusieron, conocida como ecuación BET, sigue siendo la más ampliamente usada y cubre todo el intervalo de presiones, hasta la presión de saturación del adsorbato (p^0). Esta teoría es la base de la mayoría de los métodos de estimación de superficie específica de los sólidos porosos. La derivación original proporcionada por estos autores puede considerarse como una generalización de

la derivación cinética de Langmuir para la adsorción en monocapa. El modelo que estos autores usaron se basa en:

- i. Un número B de sitios equivalentes están disponibles para llevar a cabo la adsorción localizada en la primera capa.
- ii. Cada molécula adsorbida en la primera capa se considera como un posible sitio para la adsorción en la segunda capa; y así sucesivamente.
- iii. Todas las moléculas de la segunda capa en adelante tienen la misma función de partición como en el estado líquido, la cual es diferente de la función de partición de la primera capa.
- iv. Las interacciones laterales de las moléculas de cualquier capa son ignoradas.

El modelo consta de una colección de moléculas apiladas en forma vertical sin considerar algún grado de interacción entre las moléculas apiladas en forma vertical. Este modelo se asemeja al de un líquido y tiene la restricción de que cada molécula tiene solamente dos grupos de moléculas vecinas con los que interactúa, ellos son las moléculas de la capa superior y las moléculas de la capa inferior.

El calor de adsorción e_2 , de las moléculas que se encuentran de la segunda capa en adelante, es muy similar al calor de licuefacción del adsorbato e_L , que es diferente y menor que el calor de adsorción de la primera capa e_1 , esto es:

$$e_1 < e_2 \approx e_3 \approx \dots e_L \quad \dots \quad (28)$$

Por conveniencia, la derivación está ligada al uso de la función de partición gran canónica, la cual involucra a la función de partición, Q_s . Ciertas inconsistencias físicas son atribuibles a las expresiones termodinámicas obtenidas debido a la naturaleza peculiar del modelo.

Se han propuesto varias modificaciones a la ecuación original BET, con el fin de corregir algunas de las inconsistencias que presenta, pero sólo se han logrado pequeños progresos para el modelo de adsorción localizada.

La función de partición canónica se puede reescribir usando las funciones de partición:

$$Q_s(N_s, B, T) = \sum_a [(B!q_s(0)^a q_s(1)^{a_1})/(a_0!a_1!)] \dots (29)$$

Donde

$q_s(0) = 1$ y $q_s(1) = q_s$ son las funciones de partición para cuando el sitio está vacío y cuando ya hay una molécula adsorbida, respectivamente, y $a_0 = B - N_s$ y $a_1 = N_s$ representan el número de sitios con cero y una molécula adsorbida sobre ellos, respectivamente.

Las ecuaciones $a_0 + a_1 = B$ y $a_1 = N_s$ deben ser consistentes con la sumatoria sobre todo con el grupo de las (a).

La ecuación general que proporciona el número máximo que se pueden adsorber en un sitio es:

$$Q_s(N_s, B, T) = \sum_a \{ [B!q_s(0)^{a_0}q_s(1)^{a_1} q_s(2)^{a_2} \dots q_s(m)^{a_m}] / [(a_0!a_1!a_2! \dots a_m!)] \} \dots (30)$$

donde la suma es sobre todo el grupo siendo consistente con:

$$\sum_{r=0}^m a_r = B; \quad \sum_{r=0}^m r a_r = N_s \quad \dots (31)$$

La gran función de partición Ξ es

$$\Xi = \sum_{N_s=0}^{mB} Q_s(N_s, B, T) \lambda_s^{N_s}$$

$$= \sum_a B! q_s(0)^a [(q_s(1)\lambda_s)^{a_1} (q_s(2)\lambda_s^2)^{a_2} \dots (q_s(m)\lambda_s^m)^{a_m}] / [a_0! a_1! a_2! \dots a_m!] \dots (32)$$

donde:

$$\lambda_s = \exp \left[\frac{\mu_s}{kT} \right] \quad \text{y} \quad \lambda_s^{\sum_{r=0}^m r a_r} = \lambda_s^{N_s} \dots (33).$$

Ahora, la única restricción sobre el grupo de las (a) es la primera de las ecuaciones (30), ya que en la ecuación (32) se ha sumado sobre N_s para una (B) dada.

A partir de la ecuación (31) y para el caso en el que $r = 0, 1, 2, 3, \dots, m$, en la ecuación (32) usando el teorema multinomial se encuentra que:

$$\Xi = \left[1 + q_s(1)\lambda_s + q_s(2)\lambda_s^2 + q_s(3)\lambda_s^3 + \dots + q_s(m)\lambda_s^m \right]^B \dots (34)$$

Ahora, usando la suposición de que las moléculas están adsorbidas en capas definidas, se tiene que la función de partición para el sitio se define de la siguiente forma:

$$q_s(r) = q_1 q_2 \dots q_r \dots (35)$$

donde el subíndice indica el número de capa, y si se considera también la suposición de que a partir de la segunda capa las moléculas se encuentran en estado líquido y

por lo tanto tienen la misma función de partición q_L , la ecuación anterior se puede reescribir de la siguiente manera:

$$\Xi = \left[\frac{1 + (q_1 \lambda_s (1 - q_L^m \lambda_s^m))}{(1 - q_L \lambda_s)} \right]^B \dots (36)$$

Se puede obtener la ecuación BET a partir de la ecuación estadística del número promedio de moléculas en un sistema N_s :

$$N_s = kT \left[\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \mu_s} \right]_{B, T} = \lambda_s \left[\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \lambda_s} \right]_{B, T} \dots (37)$$

Diferenciando el $\ln \Xi$ en la ecuación 35 se obtiene la ecuación BET:

$$\frac{N_s}{B} = \left\{ c_x \left[\frac{1 - (m+1)k^m + mk^{m+1}}{(1-k + ck - ck^{m+1})(1-k)} \right] \right\} \dots (38)$$

donde $c \equiv q_1/q_L$; $\kappa = q_L \lambda_s = q_L \lambda_{gas} = q_L \exp \left(\frac{\mu_o}{kT} \right)_p$

Esta ecuación se reduce a la isoterma de Langmuir cuando $m = 1$

Termodinámicamente $N_s/B \rightarrow \infty$, cuando $p \rightarrow p^0$, presión de saturación, es decir, cuando se llega a la presión de saturación, el adsorbato empieza a condensar sobre la superficie.

Este modelo, con sus pilas de altura variable y que no interactúan entre si es irreal para cualquier proceso de condensación.

La presión superficial φ se puede determinar por medio de la gran función de partición:

$$\frac{\pi}{kT} = \ln \left[\frac{(1-k+ck)}{(1-k)} \right] \dots (39)$$

Uno de los errores más evidentes de esta ecuación es $\pi \rightarrow \infty$. Pero termodinámicamente ϕ_1 , que es proporcional a π , debe ser finito cuando $\kappa \rightarrow 1$.

Cassel [20], atribuye el comportamiento irreal de esta ecuación al hecho de despreciar las interacciones a altas temperaturas. Halsey [21], considera las interacciones y concluye que este tipo de adsorción es favorecida en superficies uniformes y debe llevarse a cabo en isothermas escalonadas, las cuales son muy raras de observar.

2.5 FORMA DE LOS POROS.

Un poro se puede definir como:

- i. Un espacio hueco de forma geométrica muy sencilla.
- ii. Es un volumen hueco delimitado por las paredes del sólido y por mínimos en la sección transversal del espacio vacío.
- iii. Es cada espacio en el cual durante un proceso capilar ocurre un fenómeno irreversible elemental.

La mayor parte de los sólidos de superficie específica alta son en cierta medida, porosos. La textura de tales materiales se define por la geometría detallada del espacio ocupado por poros y huecos. La porosidad es un concepto relacionado con la textura y se refiere al volumen de los poros en un material. Una clasificación adecuada del tipo de poro es la siguiente: los poros que tienen canales continuos de comunicación con la superficie externa del cuerpo, tales como (b) (c) (d) (e) y (f), son descritos como poros abiertos (Figura 1); algunos pueden estar abiertos solamente al final como (b) y (f), otros pueden estar abiertos a los dos lados (poros atravesados) o pueden ser abiertos por todos lados (e). Algunos poros son también clasificados de acuerdo a su forma: estos pueden ser cilíndricos abiertos por ambos lados (c) o sin salida (f), con cuerpo en forma de tintero (b), cuerpo de embudo (d)

y poro ciego ó cerrado (a). Para efectos de esta clasificación es necesario diferenciar la porosidad de la rugosidad (g); una convención simple es considerar rugosa a la superficie si no es porosa, a menos que estas irregularidades sean más profundas que anchas.

Un poro abierto es una cavidad o canal de comunicación con la superficie de una partícula; el término opuesto es un poro cerrado. Se llama hueco al espacio o intersticio entre partículas. En el contexto de la adsorción y la penetración de fluidos, la porosidad del polvo es la relación entre el volumen de los huecos más el volumen de los poros abiertos y el volumen total ocupado por el polvo. De modo similar, la porosidad de la partícula es la relación entre el volumen de los poros abiertos y el volumen total de la partícula. Debe observarse que estas definiciones hacen hincapié en la accesibilidad del volumen del poro por parte del adsorbible [22].

2.6 SÓLIDOS POROSOS

Los sólidos porosos están morfológicamente clasificados dentro de los sólidos esponjosos y corpusculares [23]. La IUPAC recientemente ha sugerido la clasificación de los poros de acuerdo a su amplitud crítica, w , [24] en:

- microporos ($w < 2$ nm).
- mesoporos (2 nm $< w < 50$ nm) o poros transicionales
- macroporos ($w > 50$ nm) o poros de transporte.

Los microporos pueden ser reagrupados en tres subgrupos llamados:

- supermicroporos ($0.7 < w < 2$ nm).
- ultramicroporos ($w < 0.7$ nm)
- ultraporos ($w < 0.35$ nm).

En esta clasificación las amplitudes críticas, w , están asociadas con el análisis de las isotermas de adsorción de N_2 a 77 K y el espesor estadístico, t , de las capas de moléculas de N_2 adsorbidas.

Esta clasificación se basa en el siguiente principio: cada intervalo de tamaño de poro corresponde a ciertas propiedades de adsorción muy específicas reflejadas en las isotermas correspondientes. En los microporos, los potenciales de ambas

paredes se traslapan debido a que se encuentran muy cerca una de la otra; esto conduce a que el potencial de interacción con las moléculas del adsorbato sea mucho mayor que en los poros de mayor tamaño y, por lo tanto, a que la cantidad de sustancia adsorbida a una determinada presión sea también mayor. En los mesoporos se lleva a cabo el fenómeno de la condensación capilar en virtud de la extrema curvatura de los meniscos del líquido y las isothermas de adsorción correspondientes exhiben el llamado ciclo de histéresis. Los macroporos son tan anchos, que prácticamente es imposible determinar la curvatura del menisco debido a que la isoterma de adsorción tiende a la recta cuando $p/p^0 \sim 1$.

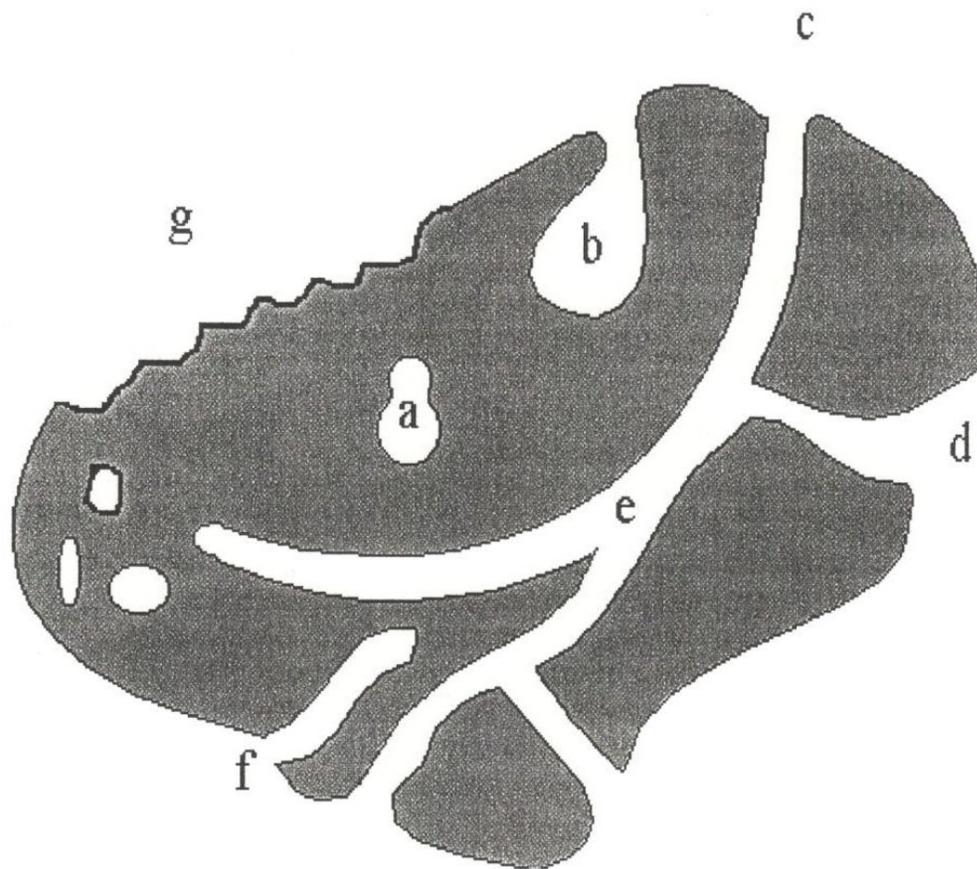


Figura. 1. Representación esquemática de los poros en un sustrato.

Cabe hacer notar que no hay una frontera estrictamente definida entre las distintas clases de adsorbentes (micro, meso y macroporos), la cual depende de la forma de los poros y de la naturaleza química de las moléculas del adsorbato. El límite superior de los poros y, por lo tanto, la presión relativa, p/p^0 , máxima a la cual aún se observa aumento de la adsorción, puede ser diferente para distintos adsorbatos. En los últimos años se ha aceptado clasificar a los microporos en ultramicroporos, si hay un aumento brusco de la cantidad de sustancia adsorbida a

bajas presiones relativas, y en supermicroporos, si se encuentran entre los ultramicroporos y los mesoporos.

De este modo en los cuerpos sólidos existe una gama de tamaños de poros que van desde los macroporos, pasando por los mesoporos y supermicroporos, hasta los ultramicroporos; incluso hasta los poros subatómicos originados por defectos puntuales.

Una clasificación general más extendida en cuanto al intervalo de tamaño de poros, es aquella que está basada en las fuerzas que actúan sobre un líquido que satura de forma parcial a un poro, es decir: gravitacionales, capilares (cohesiva), de adsorción (adhesión) y moleculares (ni adhesión, ni cohesión) [25].

Todos estos límites son en cierta medida arbitrarios, puesto que los mecanismos de llenado de poro dependen de la forma de éstos y están influidos por las propiedades del adsorbible y por las interacciones adsorbente - adsorbato. La totalidad del volumen accesible en los microporos puede considerarse espacio de adsorción y el proceso de llenado que ocurre es distinto del recubrimiento superficial que tiene lugar en las paredes de los macroporos o mesoporos abiertos. El llenado de los microporos puede considerarse un proceso primario de fisisorción, en cambio la fisisorción en los mesoporos transcurre en etapas más o menos distintas (adsorción en monocapa multicapa, condensación reversible y condensación capilar con histéresis) [26].

La adsorción física de gases y vapores sobre una superficie plana o en los mesoporos se realiza por medio de un mecanismo de multicapas mientras que la adsorción en los microporos se refiere a un mecanismo de un llenado volumétrico. En el caso de sólidos porosos que contienen microporos y mesoporos, es decir, carbones activados, fibras de carbón activado, o zeolitas naturales, el llenado de los microporos se lleva a cabo a bajas presiones relativas, (p/p^0) , y es seguido por la formación de multicapas sobre las paredes de los mesoporos. Finalmente, el hueco dentro de los mesoporos es llenado por medio del proceso de condensación capilar [27].

Existen dos mecanismos diferentes del llenado de microporos en la subregión de p/p^0 bajas [28]:

- i. *El proceso primario* dentro de los ultramicroporos ($p/p^0 \sim 10^{-2}$), los cuales se llenan principalmente debido al traslape de los campos de potencial de las paredes de estos poros. Estos poros presentan amplitudes de 0.3-0.7 nm y son aptos para que se puedan acomodar entre una y dos capas de moléculas adsorbidas. El proceso primario en el llenado de los microporos es el mecanismo predominante en los microporos más pequeños donde las dimensiones de éstos son similares a las dimensiones de las moléculas de adsorbato.
- ii. *El proceso secundario* dentro de los supermicroporos (p/p^0 entre 10^{-2} - 10^{-1}), donde cinco capas de moléculas adsorbidas pueden tener cabida. En este caso las amplitudes de estos poros son del orden 0.7-1.8 nm. En el proceso secundario, las moléculas adsorbidas se asocian con otras moléculas previamente adsorbidas en lugar de completar la monocapa sobre las paredes de los poros. Las dimensiones de estos microporos más grandes se aproximan en tamaño al límite inferior de los mesoporos y presumiblemente la naturaleza de las interacciones adsorbato-adsorbato incluidas en los efectos cooperativos pueden ser superficialmente similares a aquellas que son las responsables de la adsorción de multicapas en los mesoporos. No obstante, el proceso que se lleva a cabo en los microporos más grandes es muy diferente al que se lleva a cabo en los mesoporos, ya que en éstos se contempla un llenado de volumen en lugar de una formación de capa por capa en la superficie [29].

Se ha observado que la amplitud crítica (w) de los poros es uno de los parámetros más importantes en los fenómenos de adsorción, que puede ser nombrada como adsorción molecular. Por lo tanto, la amplitud crítica de los poros es el parámetro unidimensional más sencillo de una unidad de poro. Sin embargo la geometría tridimensional de la entidad porosa tiene que ser descrita para

entender la adsorción molecular. Existen distribuciones tridimensionales para los parámetros sobre los tamaños y formas en los sólidos porosos reales. Además, una estructura con alto orden de conexión en las unidades porosas y una distribución espacial de los poros en un sólido poroso debe ser considerada. Así que la descripción fundamental de los poros necesita la geometría de estos, la población de los poros en el sólido y la naturaleza química de las paredes de los poros. En la caracterización más común de los sólidos porosos, se determina la distribución de la amplitud de los poros, el volumen de poro, y la superficie específica por medio de la adsorción molecular.

Básicamente existen dos tipos de poros:

- Intraparticulares
- Interparticulares.

Los poros intraparticulares existen dentro de las mismas partículas primarias, mientras que los poros interparticulares son originados a partir de los huecos entre las partículas. Aunque no existe una distinción muy clara entre ambos tipos de poros en algunos sistemas, esta clasificación sirve para entender los distintos tipos de estructuras porosas [30].

Hay muchos minerales, los cuales presentan poros intrínsecos [31]. Las zeolitas son el grupo de sólidos porosos más representativos. En este tipo de sólidos, los poros tienen su origen a partir de los poros cristalinos. La geometría de estos, así como su conectividad, pueden ser evaluados por su estructura cristalina determinada por estudios de difracción de rayos X.

2.7 CLASIFICACIÓN DE ISOTERMAS DE SORCIÓN Y DE CICLOS DE HISTÉRESIS.

La mayoría de las isothermas de fisisorción pueden agruparse en seis tipos, (Figura 2). En la mayor parte de los casos, la isoterma para un recubrimiento bajo ($\theta \ll 1$) se expresa mediante una relación lineal, dada por la ley de Henry.

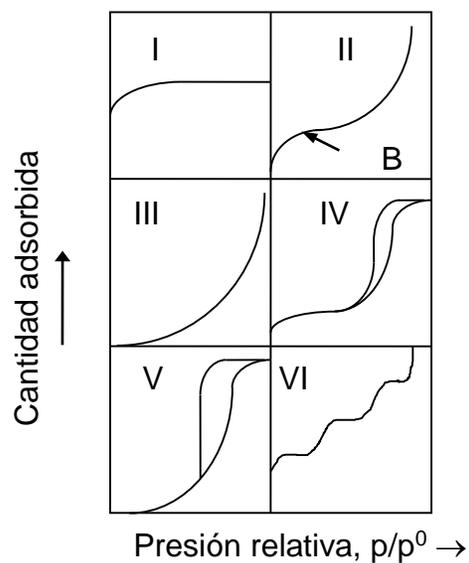


Figura 2. Isothermas de Adsorción

La isoterma reversible del tipo I es cóncava hacia el eje p/p^0 y a (cantidad de sustancia adsorbida) se aproxima a un valor límite cuando $p/p^0 \rightarrow 1$. Las isothermas del tipo I se presentan en sólidos microporosos con superficies externas relativamente pequeñas (ejemplo; carbones activados, tamices moleculares zeolíticos y ciertos óxidos porosos), donde la adsorción límite está determinada por el volumen accesible de microporos más que por el área superficial interna.

La isoterma reversible del tipo II es la forma normal de isoterma que se obtiene con un adsorbente no poroso o macroporoso. La isoterma del tipo II representa una adsorción de monocapa-multicapa sin restricciones. Se admite frecuentemente que el punto de inflexión B, al principio de la parte central casi lineal de la isoterma, señala el momento en que el recubrimiento de la monocapa se completa y está a punto de comenzar la adsorción en multicapa.

La isoterma reversible del tipo III es convexa hacia el eje p/p^0 en todo su curso y, por tanto, no presenta un punto B. Las isotermas de este tipo no son comunes, pero hay un cierto número de sistemas (por ejemplo; nitrógeno sobre polietileno) que dan isotermas con una curva gradual y un punto B indiscernible. En tales casos, las interacciones adsorbato-adsorbato juegan un papel importante.

Aspectos característicos de la isoterma del tipo IV son su ciclo de histéresis que se asocia con la condensación capilar en los mesoporos y el límite de la cantidad adsorbida en un intervalo de presión relativa alta. La parte inicial de la isoterma del tipo IV se atribuye a la adsorción en monocapa-multicapa, ya que sigue el mismo camino que la parte correspondiente de una isoterma del tipo II obtenida, con el adsorbible dado, sobre la misma área superficial de un adsorbente no poroso. Se encuentran isotermas del tipo IV en muchos adsorbentes mesoporosos industriales.

La isoterma del tipo V es poco frecuente; se parecen a la isoterma del tipo III, en donde la interacción adsorbente-adsorbato es débil, pero se obtiene con ciertos adsorbentes porosos.

La isoterma del tipo VI, donde la mejor o peor definición de los escalones depende del sistema y de la temperatura, representa la adsorción escalonada en multicapas sobre una superficie uniforme no porosa. La altura del escalón representa ahora la capacidad de la monocapa para cada capa adsorbida y, en el

caso más simple, permanece casi constante en dos o tres capas. Entre los mejores ejemplos de isothermas tipo VI están las obtenidas con argón o kriptón sobre negros de carbón grafitados a la temperatura de ebullición del nitrógeno líquido (77 K) y, más recientemente, los de N₂ sobre zeolitas LTA y ZSM-5 y ciertos tipos de modelos de redes porosas de carbono [32].

2.7.1 HISTÉRESIS DE ADSORCIÓN

Recientemente la IUPAC estableció una clasificación de los ciclos límite de histéresis en cuatro tipos y relacionó la forma de las diversas curvas límite (ascendente o descendente) a ciertos tipos geométricos de poro.

Por su parte, Broekhoff mostró que para un tipo dado de la clasificación anterior existe una apariencia en sus curvas de barrido [33].

La histéresis que aparece en la zona de multicapa de las isothermas de fisisorción, se asocia generalmente con la condensación capilar en estructuras mesoporosas. Tales ciclos de histéresis pueden presentar una amplia variedad de formas. Dos tipos extremos se designan en la Figura 3 como H1 y H4. En el primero, las dos ramas son casi verticales y aproximadamente paralelas en un intervalo apreciable de cantidades adsorbidas, mientras que en el último son aproximadamente horizontales y paralelas en un amplio intervalo de presiones relativas. En ciertos aspectos, los tipos H2 y H3 pueden considerarse intermedios entre esos dos extremos. Un rasgo común a muchos ciclos de histéresis es que la zona pendiente de la rama de desorción que conduce al punto inferior del cierre del ciclo, se presenta (para un adsorbible dado a una determinada temperatura) a una presión relativa casi independiente de la naturaleza del adsorbente poroso, pero que depende principalmente de la naturaleza del adsorbible (por ejemplo: para N₂ a 77 K a $p/p^0 \approx 0.42$, y para C₆H₆ a 25° C a $p/p^0 \approx 0.28$).

Aunque el efecto de varios factores sobre la histéresis de adsorción no está completamente entendido, las formas de los ciclos de histéresis se han identificado

frecuentemente con estructuras específicas de poro. Así el tipo H1 se asocia habitualmente con materiales porosos de los que se sabe que consisten en aglomerados o empaquetamientos compactos de esferas aproximadamente uniformes dispuestas de manera bastante regular y que, por tanto, tienen distribuciones estrechas de tamaños de poro. Muchos adsorbentes porosos (por ejemplo: geles de óxidos inorgánicos y vidrios porosos) tienden a dar ciclos de H2, pero en tales sistemas la distribución de tamaños y formas de poro no están bien definidas. Ciertamente el ciclo de H2 es especialmente difícil de interpretar; en el pasado se atribuyó a una diferencia en el mecanismo de los procesos de evaporación y condensación que tiene lugar en poros con cuellos estrechos y cuerpos anchos (conocidos frecuentemente como poros con forma de botella de tinta), pero ahora se reconoce que esta es una visión demasiado simplificada y que han de tenerse en cuenta los efectos de conectividad en la red de poros.

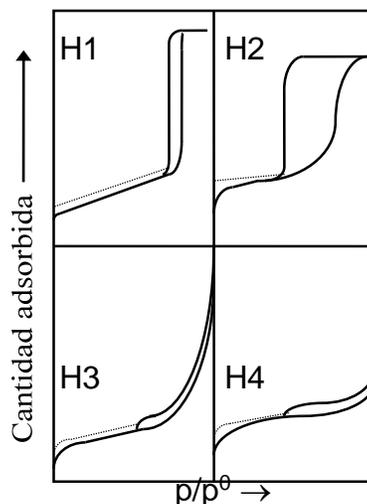


Figura 3. Ciclos de Histéresis

El ciclo del tipo H3 que no presenta una adsorción límite a p/p^0 alta, se encuentra en agregados de partículas en forma de placas que dan lugar a poros en forma de rendijas.

De modo similar, el ciclo del tipo H4 se asocia frecuentemente con poros estrechos en forma de rendijas, aunque en este caso el carácter tipo I de la isoterma indica la existencia de microporosidad.

En muchos sistemas, especialmente los que contienen microporos, puede observarse histéresis a baja presión (indicada por líneas de trazos, Figura 3) que se extiende hasta las más bajas presiones alcanzables. La eliminación del material residual adsorbido sólo es posible, entonces, sí el adsorbente se desgasifica a temperaturas más altas. Este fenómeno puede asociarse con el hinchamiento de la estructura porosa no rígida o con la retención irreversible de moléculas en poros (o a través de entradas de poros) de aproximadamente la misma anchura de la molécula del adsorbato o, en algunos casos, con una interacción química irreversible del adsorbato con el adsorbente.

Los efectos de conectividad son de mucha importancia para la histéresis de adsorción observada experimentalmente en adsorbentes que presentan una distribución múltiple de poros conectados. Los modelos de distribución del tamaño de poro coinciden con el comportamiento cualitativo de las isotermas de adsorción determinadas experimentalmente. Sin embargo, el bloqueo de poros y los efectos de red juegan un papel muy importante para algunos tipos de adsorción las isotermas tipo IV y V han sido objeto de muchas discusiones en la literatura. Por ejemplo, las isotermas tipo IV han sido divididas en 4 subclases dentro del esquema de la IUPAC; las variaciones y forma del ciclo de histéresis son atribuidas a los efectos de conectividad entre poros de diferente tamaño.

Algunos autores han usado la teoría de percolación para analizar los ciclos de histéresis en las isotermas tipo IV. La interpretación de la transición de la percolación en las isotermas de adsorción, ha sido usada para estimar la conectividad media en adsorbentes porosos con ciclos de histéresis H1 y H2 [34].

3 |

ZEOLITAS COMO ADSORBENTES NANOPOROSOS. ESTRUCTURA Y PROPIEDADES

Un tamiz molecular es un material poroso con propiedades de adsorción muy selectivas, capaces de llevar a cabo la separación de compuestos en una mezcla basándose en la diferencia de los tamaños y formas de las moléculas. En los tamices moleculares están contempladas arcillas, vidrios porosos, algunos carbones microporosos, carbones activados, etc. En este trabajo de investigación el término es confinado a las zeolitas. Este tipo de materiales se pueden definir como sólidos porosos altamente cristalinos que están constituidos de poros de dimensiones moleculares. Las zeolitas y algunos otros sólidos cristalinos similares presentan muchas aplicaciones en el sector industrial como adsorbentes altamente selectivos, intercambiadores iónicos y, lo más importante, catalizadores de excepcionalmente alta actividad y selectividad en un gran número de reacciones. Estas aplicaciones contemplan el secado de gases, como bombas criogénicas, separación y recuperación de hidrocarburos aromáticos de parafinas normales, recuperación de iones radioactivos a partir de aguas de desecho, como catalizadores en reacciones de hidrocarburos, en el recubrimiento de plásticos, separación de los componentes del aire atmosférico, remoción de gases contaminantes atmosféricos, entre otras. Los tamices moleculares exhiben una apreciable acidez de Brønsted con características muy selectivas no disponibles en catalizadores amorfos de similar composición [35].

3.1 ZEOLITAS

Como adsorbentes microporosos intrínsecos pueden considerarse, entre otros, a las zeolitas cristalinas. La fórmula química ideal de estos adsorbentes es del tipo:



donde M es un catión de valencia n. Generalmente es un elemento del grupo I o II (Na, K, Li, Ca, Mg, Ba, Sr) aunque otro metal y cationes orgánicos pueden balancear la carga negativa creada por la presencia de Al en la estructura, y adquiere valores entre 2-10, y W representa el agua contenida en las cavidades de las zeolitas.

La fórmula estructural de una zeolita está basada en la celda unitaria cristalográfica, la más pequeña unidad estructural, y puede ser representada por:



donde n es la valencia del catión M, w es el número de moléculas de H₂O por celda unitaria, x e y son el número total de tetraedros por celda unitaria, la relación y/x adquiere valores entre 1-5. En el caso de zeolitas de alto contenido de Si la relación y/x puede estar entre 10-100.

Las zeolitas se pueden clasificar en tres categorías principales con base en la naturaleza de sus canales; estos canales pueden ser paralelos a:

- i. Una dirección única y los cristales son fibrosos;
- ii. Dos direcciones dispuestas en planos y los cristales son laminares; o
- iii. Tres direcciones perpendiculares, en cuyo caso hay enlaces fuertes en las tres direcciones. Las estructuras más simétricas tienen simetría cúbica.

De ninguna manera todas las zeolitas entran claramente en esta clasificación; algunas, por ejemplo, tienen una estructura bidimensional dominante unida por canales más pequeños.

Este tipo de sólidos porosos adsorben moléculas con gran selectividad, en particular aquellas que presenten momentos dipolares permanentes, y exhiben otras interacciones no encontradas en otros adsorbentes.

Existen dos campos de fuerza que actúan sobre una molécula “huésped” rodeada en la estructura de una zeolita que actúa como “anfitrión”. El campo de fuerzas creado por la estructura de la zeolita, el cual proviene de los átomos de oxígeno y del campo de fuerzas que proviene de los cationes asociados. Debido a la naturaleza cristalina de las zeolitas, el campo de fuerza creado por los átomos de oxígeno en la estructura de las zeolitas debe tener propiedades simétricas. El segundo campo de fuerzas que actúa sobre una molécula adsorbida, es el ocasionado por las mismas moléculas adsorbidas. Este campo de fuerzas cambia durante el curso de la adsorción [36].

Muchas zeolitas de interés industrial presentan una estructura porosa que consiste de arreglos de tres dimensiones. Estas cavidades están conectadas por medio de ventanas o constricciones que presentan un tamaño mucho menor a la de las cavidades. Debido a esto, más de una molécula se puede acomodar en cada cavidad. Debido al tamaño tan restringido de las ventanas que conectan a las cavidades vecinas, la interacción de las moléculas adsorbidas en las cavidades vecinas es apantallada en gran medida. A diferencia de que una molécula ocasione una gran distorsión en la estructura de la zeolita, se puede suponer que la adsorción en las diferentes cavidades se lleva a cabo independientemente. Por lo tanto, existen casos donde las transiciones inter-cavidad han sido contempladas para explicar ciertas características observadas [37].

La distinción entre supermicroporos y las constricciones que unen a las grandes cavidades de una zeolita depende necesariamente del tamaño y la forma de las moléculas de adsorbato que pueden atravesar el sistema de poros. Dentro de las zeolitas comúnmente usadas como adsorbentes y catalizadores, algunas presentan estructuras porosas isotrópicas (tridimensional) y presentan el correspondiente comportamiento difusional, mientras que en otras estructuras porosas este comportamiento se favorece en solamente una dirección (unidimensional). La diferencia en este comportamiento depende del modelo de difusión usado así como en la dimensión crítica de las moléculas en la cual este modelo de difusión está basado.

Las estructuras de estos materiales raramente son perfectas, cristalográficamente hablando, debido a que presentan defectos de puntos, líneas y planos que ocurren muy frecuentemente. El efecto de bloqueo de poros en la capacidad de adsorción es muy importante para determinar su capacidad total de adsorción. Estos bloqueos pueden ser originados por:

- i. Defectos en el armazón.
- ii. Formación de coque en los canales y cavidades.
- iii. Sinterización de los metales.
- iv. Posición de los metales en la estructura.
- v. Impurezas en las entradas de los poros.

Estos materiales están, en general, caracterizados por poseer porosidad primaria (microporosidad) y porosidad secundaria. La microporosidad resulta de la estructura cristalina específica de la zeolita la cual depende de su composición. La matriz no convertida insertada entre las partículas de la zeolita ocasiona la porosidad secundaria, es decir, la presencia de meso y macroporos [38].

Sus estructuras están basadas en redes de tres dimensiones de SiO_4 y tetraedros de AlO_4 que se extienden infinitamente, los cuales apantallan a todos los oxígenos. Estas redes dan como resultado estructuras porosas bien definidas de dimensiones moleculares.

Las zeolitas pueden ser clasificadas como

- i. De poro pequeño. En este grupo están contempladas zeolitas como la Erionita, ERI, Clinoptilolita, CLI, Linde Tipo A, LTA. En estas zeolitas sus aperturas mayores están constituidas de tetraedros de 8 miembros y no exceden los 0.55 nm.
- ii. De poro mediano. La zeolita ZSM-5, por ejemplo es una zeolita de poro mediano debido a que posee poros tubulares en forma elipsoidal con un máximo en su apertura de 0.56 nm y está constituida de anillos de oxígeno de 10 miembros.
- iii. De poro grande si sus mayores aperturas están constituidas de 12 tetraedros unidos, respectivamente Las zeolitas Mordenita, MOR y Faujasita, FAU son zeolitas de poro grande, las cuales presentan canales principales que poseen una apertura de poro máxima de 0.7 y 0.74 nm, respectivamente.

La naturaleza de los poros que se generan en las zeolitas y de los canales que se intersectan es muy importante ya que en base a esto se determinan las propiedades químicas y físicas que adquieren este tipo de sólidos. La estructura porosa de las zeolitas puede ser de:

- i. Una dimensión (1-D), como en la Cancrinita (CAN), zeolita Tipo L; o AlPO_4 -5; y no permiten la intersección de los canales, Figura 4.
- ii. Sistema de dos dimensiones (2-D), como en el decadodecasil 3R, Mordenita (MOR), Clinoptilolita (CLI) o Heulandita (HEU), Figura 5.

- iii. Existen dos tipos de sistemas de canales de tres dimensiones (3-D) que intersectan a los canales: En el primer tipo, los canales son equidimensionales; el diámetro libre de todos los canales es similar. El segundo tipo consiste de canales de intersección de tres dimensiones, pero estos canales no son equidimensionales; los diámetros dependen de las direcciones cristalográficas. Ejemplos de zeolitas que presenten este sistema poroso son las zeolitas ZSM-5 (MFI), Erionita (ERI) o las zeolitas Linde Tipo A (LTA), Faujasitas (FAU), X o Y y las zeolitas β , Figura 6, [39].

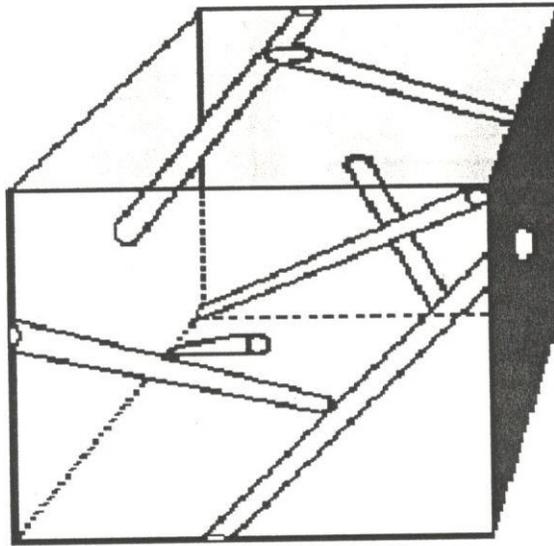


Figura 4. Sistema de canales que no se intersectan (1 dimensión, 1-D), en la analcima. Los canales son paralelos (111) y están formados por anillos de 6 miembros.

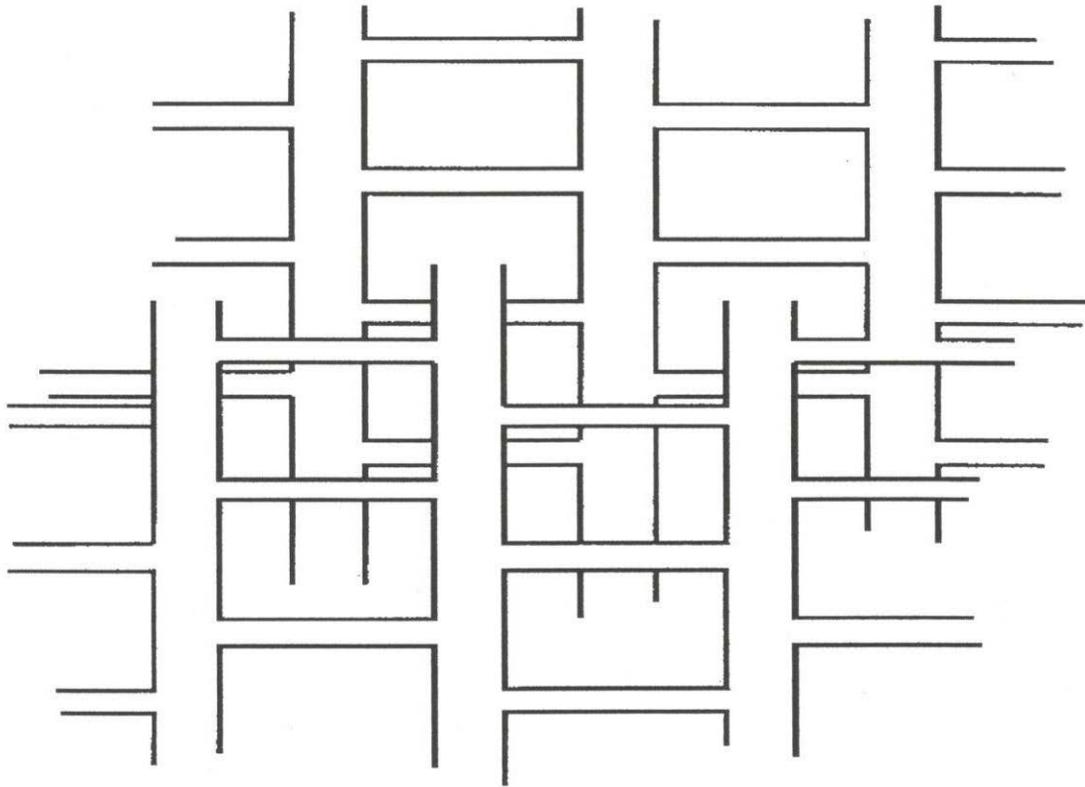


Figura 5. Sistema de canales de dos dimensiones (2-D) en la mordenita.

3.2 ZEOLITAS SINTÉTICAS

Las principales áreas en las cuales se aplican las zeolitas son:

- i. Adsorbentes/Desecantes/Procesos de separación. Esto incluye aplicaciones como:
 - Agentes desecantes.
 - Purificaciones de gases.
 - En importantes procesos de separación como n-parafinas de parafinas ramificadas, paraxilenos a partir de sus isómeros, etc.

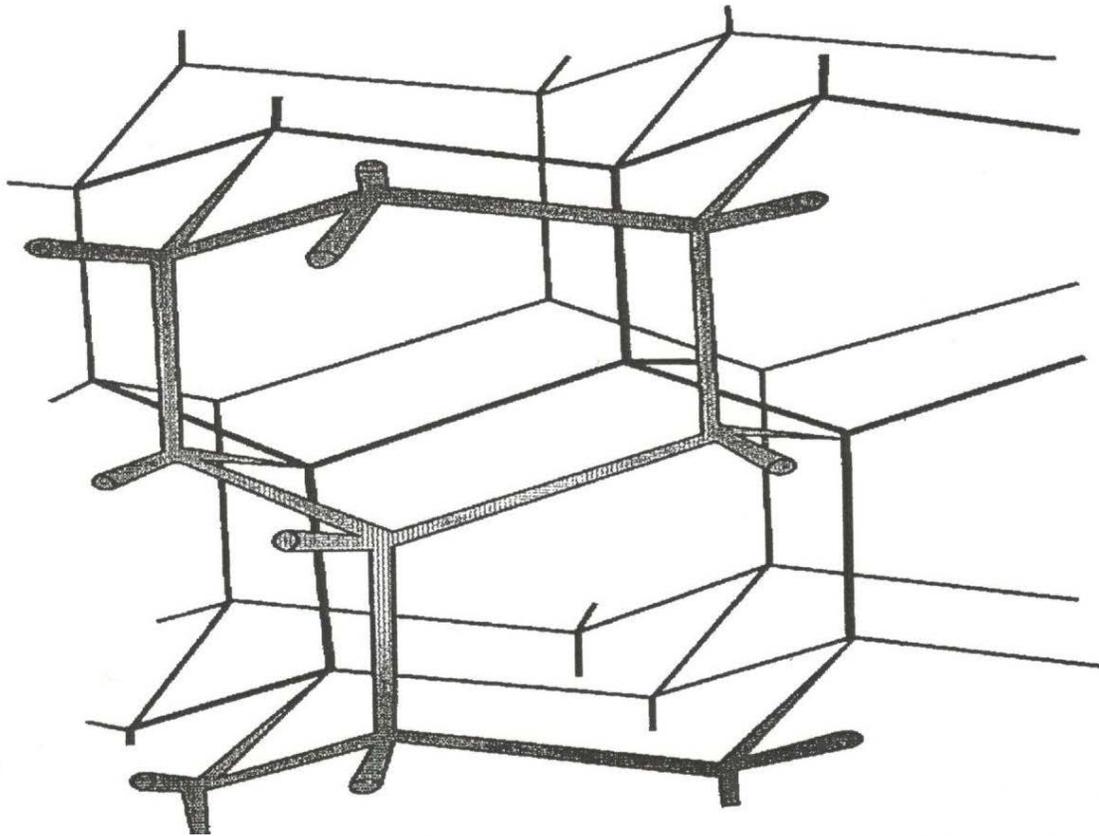


Figura 6. Sistema de canales de tres dimensiones en la dirección (110) de la faujasita.

ii. Catalizadores.

Las principales aplicaciones catalíticas están en las siguientes áreas:

- Refinación del petróleo.
- Producción de combustibles/synfuels.
- Producción petroquímica.

En el área de refinación petroquímica, la desintegración catalítica es una de las áreas de más grande aplicación (Y, ZSM-5) seguida por la catálisis de

hidrodesintegración (Y, Mordenita). Otras aplicaciones están en los procesos de hidroisomerización y el dewaxing, usando principalmente MOR y ZSM-5.

El muy conocido proceso metano → gasolina para la producción de combustibles usa como catalizadores a las zeolitas ZSM-5.

El uso de los catalizadores zeolíticos en la producción de química orgánica fina aparece como una nueva y prometedora dirección.

iii. Detergentes.

A pesar de que las zeolitas, tanto sintéticas como naturales, se pueden usar en distintos rubros, el 67 % de las zeolitas producida a nivel mundial [40], se consumen como zeolitas Tipo A o LTA, como componente de los detergentes. Su función es fijar “iones duros” (Mg^{2+} o el Ca^{2+}) del agua de lavado para que no impidan la acción de los surfactantes. En nuestro país, la mayor parte de los detergentes que se encuentran en el mercado contienen fosfatos en vez de zeolitas A y no existe alguna regulación formulada que prohíba su venta.

iv Miscelánea.

Zeolitas sintéticas y naturales son usadas en un gran número de aplicaciones, tales como:

- Tratamiento de aguas de desecho
- Tratamiento de efluentes nucleares
- Suplemento dietético en animales
- Mejoramiento de suelos
- Nuevas direcciones en la década de los 90's incluyen contaminación ambiental y aplicaciones biofarmacéuticas.

En las secciones subsiguientes se presentan las características primordiales de las zeolitas utilizadas en este trabajo.

3.2.1 ZEOLITAS LINDE TIPO A (LTA).

Entre las zeolitas sintéticas la que se conoce con el simple nombre de “A”, sintetizada en un laboratorio por vez primera en 1959, tiene una capacidad de intercambio muy alta para los iones Ca^{+2} , aunque también se intercambia con iones de Mg^{+2} . La red cristalina de la zeolita A se puede describir en términos de dos tipos de poliedros; uno es un arreglo cúbico sencillo de ocho tetraedros y otro es un octaedro truncado constituido por 24 tetraedros. La celda unitaria de la zeolita A contiene 24 tetraedros: 12 de AlO_4 y 12 de SiO_2 . Cuando la zeolita está totalmente hidratada contiene 27 moléculas de H_2O . La regla de Lowenstein obliga a una alternancia rigurosa de los tetraedros de Si y Al. En general la zeolita A se sintetiza en la forma sódica y el contenido de su celda unitaria, Figura 7, es: $\text{Na}_{12}[\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48}]\text{W H}_2\text{O}$; W es un número entero.

Esta zeolita presenta una estructura porosa de tres dimensiones 3-D, con poros que corren en forma perpendicular uno al otro en los ejes a, b y c. El diámetro de poro de esta zeolita está definido por anillos de oxígeno de 8 miembros con dimensiones de 0.43 nm, Figura 8.

En esta zeolita han sido identificados tres sitios para los cationes:

- i. Los sitios SI están ubicados cerca del centro de los anillos de seis miembros en las ocho esquinas de la cavidad central.
- ii. Los sitios SII están ubicados en los anillos de ocho miembros.
- iii. Los sitios SIII están ubicados en las paredes de las cajas, muy cerca de los anillos de cuatro miembros.

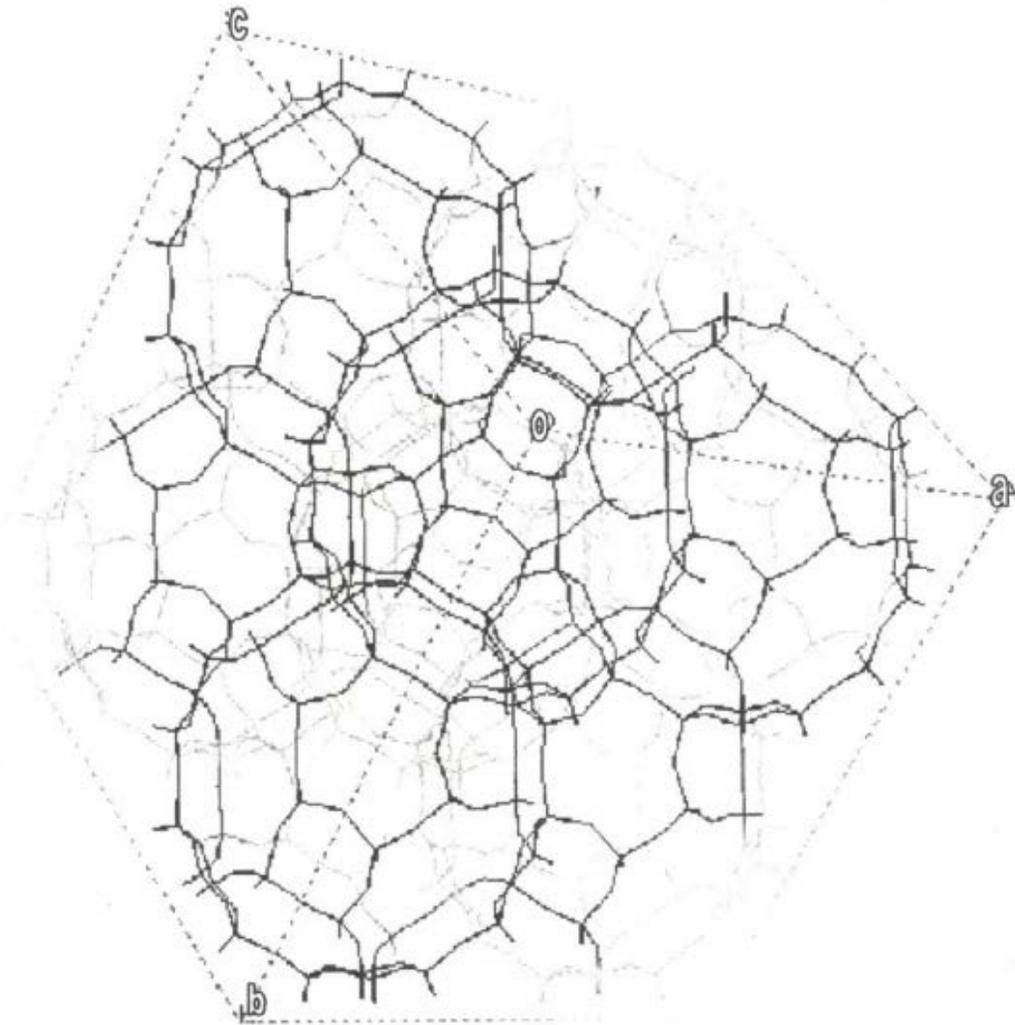


Figura 7. Celda unitaria de la zeolita LTA.

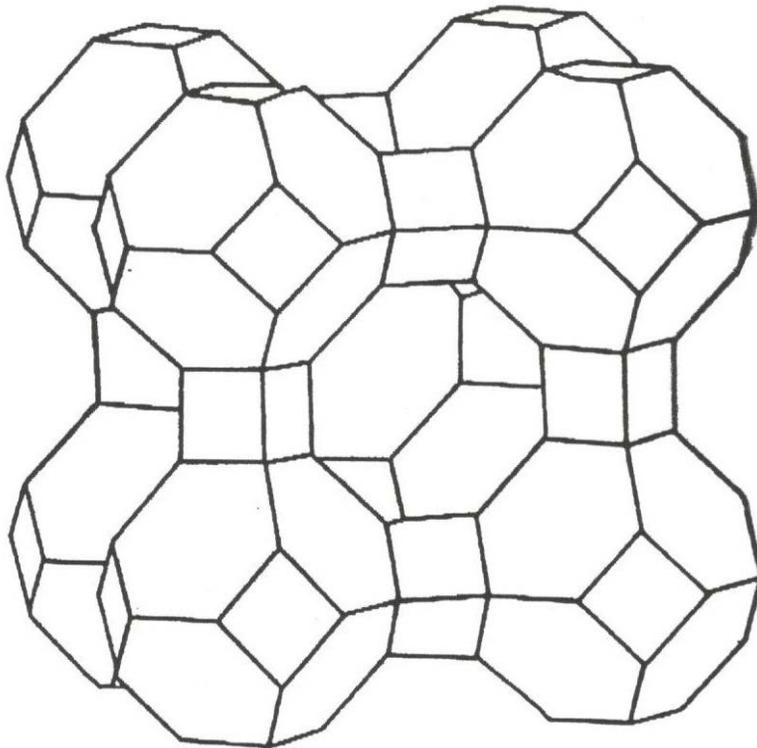
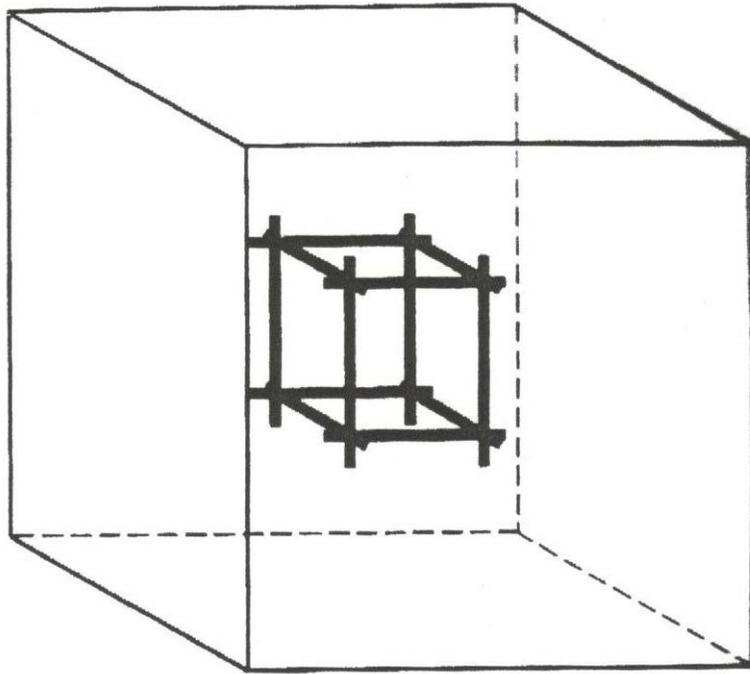


Figura 8. Estructura de la zeolita LTA.

Los sitios SI son preferencialmente ocupados seguidos de los sitios SII, y los sitios SIII solamente son llenados después de que todos los sitios SI y SII han sido ocupados. En la forma sódica (4A) existen doce cationes por caja. Estos cationes se pueden acomodar en los ocho sitios tipo SI y los tres sitios SII, con un catión en un sitio SIII. Todas las ventanas están obstruidas parcialmente por los Na^+ y la apertura efectiva de esta ventana es reducida de 0.44 a 0.38 nm. Si los cationes Na^+ son intercambiados por Ca^{+2} o Mg^{+2} el número de cationes por celda disminuye. Cuando se realiza al menos el 67 % de intercambio, existen solamente ocho cationes por celda y todos estos pueden ser acomodados en los sitios SI.

Así, en la forma Ca^{+2} o Mg^{+2} (5A) la apertura efectiva es incrementada y algunas moléculas relativamente grandes pueden penetrar.

Debido a que el diámetro de los K^+ es mayor que el diámetro de los Na^+ , un tamiz con una apertura efectiva (tamiz 3A) es obtenido por el intercambio con K^+ . El tamiz 3A es ampliamente usado en el secado de hidrocarburos [41], así como para:

- Procesos de adsorción
- Separación de hidrocarburos
- O bien como sustitutos en los fosfatos en jabones y detergentes, como intercambiadores iónicos.

La morfología estructural y de composición de las zeolitas dependen del proceso de síntesis, el cual parte generalmente de hidrogeles puros de aluminato de sodio $\text{Na} [\text{Al} (\text{OH})_4]$ y metasilicato de sodio en cantidades estequiométricas determinadas por los campos de cristalización.

El proceso de síntesis de las zeolitas consiste en un crecimiento cristalino en fase coloidal (con tamaño de partículas entre 0.2 –1.0 μm) que se lleva a cabo a

temperaturas y tiempos de reacción que dependen del tipo de estructura que se desee obtener.

Para zeolitas del tipo LTA (Linde tipo A) y FAU (Faujasita, Y) la síntesis inicia con una mezcla lenta de los geles reactantes (aluminato de sodio y metasilicato de sodio) en un sistema cerrado, con agitación a temperaturas del orden de 30 °C. La formación de las subunidades estructurales básicas de la zeolita FAU, por ejemplo, (anillos dobles y simples de los átomos que interactúan) da inicio al incrementar la temperatura a 40 °C durante ~ 15 minutos con una agitación moderada (~ 450 rpm). Con el fin de asegurar una distribución homogénea de las subunidades estructurales se realiza un incremento de la temperatura a 60 °C inicialmente y 90 °C posteriormente, bajo agitación intensa durante un intervalo corto de tiempo, para iniciar el crecimiento de los cristales de forma uniforme en el gel reactante.

A temperaturas del orden de 95 °C se realiza un proceso de sembrado de la estructura a conseguir (tipo LTA o tipo Y), y de aquí en adelante el cristal crece durante algunas horas (24 horas para la zeolita LTA o 72 horas para la zeolita Y) a esta temperatura y agitación. El producto obtenido es blanco y muy alcalino (pH = 13) con un tamaño típico de partícula entre 3 y 9 µm. Los cristales que se forman presentan una estructura porosa bien definida. La microporosidad desarrollada constituye aproximadamente el 90 % de la porosidad total en zeolitas de estas características. La mesoporosidad de estos sólidos se atribuye a fases que no alcanzaron a cristalizar durante el periodo de síntesis. La porosidad total en estos sólidos cristalinos es alta (50- 80 %) [42].

3.2.2 FAUJASITA (FAU)

Las zeolitas del tipo faujasita (FAU) son estructuras cristalinas constituidas de átomos de Al y Si unidos en forma de tetraedro por átomos de Oxígeno para formar unidades de sodalita. Estas unidades están conectadas por medio de anillos de seis miembros para formar supercajas de 1.5 nm de diámetro, Figura 9. Estas

largas cavidades están conectadas por medio de ventanas que están constituidas de anillos de 12 miembros de 0.8 nm de diámetro [43]. Las zeolitas del tipo FAU tienen una amplia relación Si/Al, a partir de materiales completamente desaluminizados ($\text{Si/Al} = \infty$) a materiales con baja relación de Si ($\text{Si/Al} = 1$). Zeolitas con alto contenido de Al corresponden a enrejados de alta concentración de iones y de campos eléctricos altos. En este tipo de sólidos se adsorben moléculas polares preferencialmente sobre moléculas no polares. Este amplio campo eléctrico hacen de este tipo de zeolitas, un material muy versátil para la adsorción preferencial de moléculas polares.

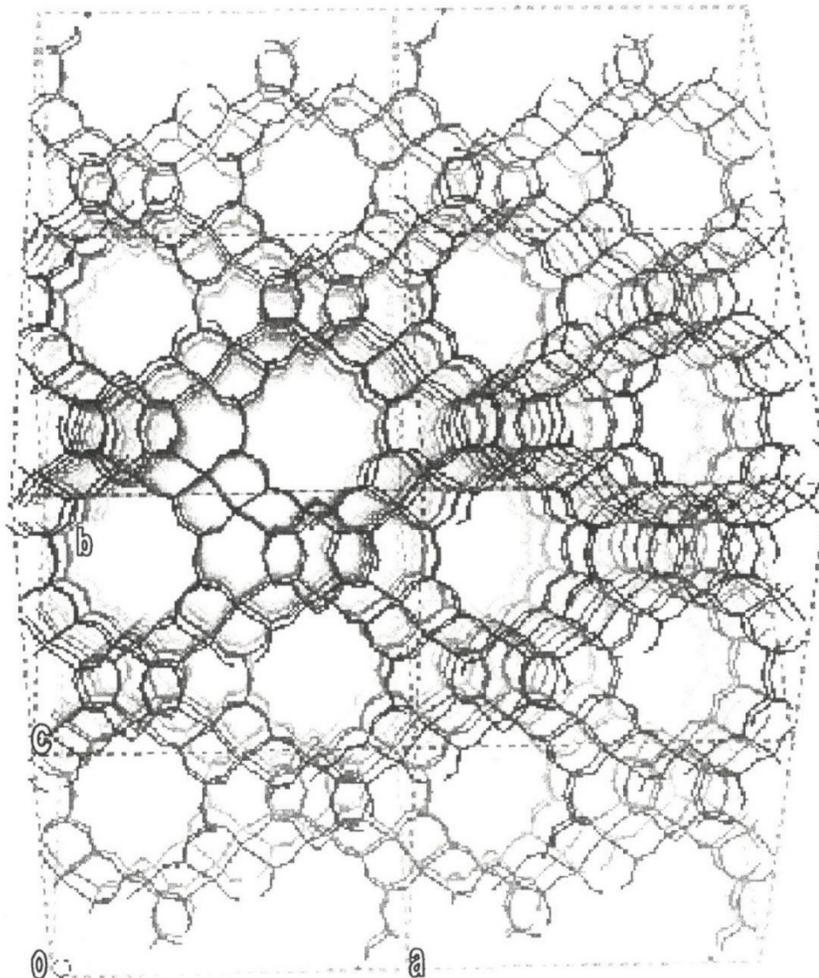


Figura 9. Celda unitaria de la Faujasita

Los cationes en este tipo de zeolitas están ubicados principalmente en tres sitios diferentes, Figura 10:

- i. El sitio SI está ubicado en los anillos de seis miembros que constituyen los prismas hexagonales, los cuales están conectados a dos cajas de sodalita.
- ii. Los sitios SII están ubicados en los anillos de seis miembros de una de las caras de las cajas de sodalita.
- iii. Los sitios SIII están ubicados en las supercajas. La carga efectiva de un catión depende de su blindaje o escudo ejercido por los átomos de oxígeno que constituyen el anillo donde los iones están ubicados; ha sido mostrado que pequeños cationes similares al Li^+ están ubicados en los sitios SIII, estos cationes están completamente ocultos mientras que grandes cationes similares al Cs^+ en los sitios SII son accesibles para adsorber moléculas en las supercajas [44].

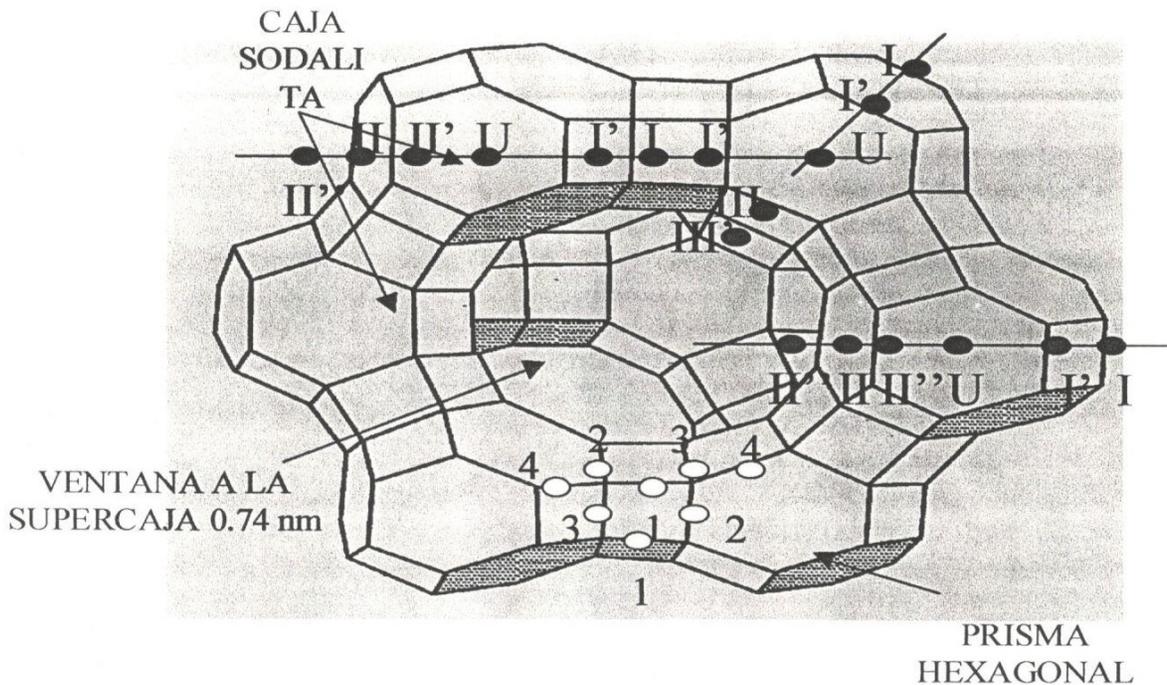


Figura 10. Ubicación y nombres de los sitios en la estructura de la Faujasita.

3.2.3 ZEOLITAS ZSM-5 (MFI)

Las zeolitas ZSM-5 son aluminosilicatos sintéticos con poros de dimensiones moleculares. La red porosa de este tamiz molecular cristalino está constituida de canales de intersección con aperturas de poro bien definidas por anillos de diez miembros en una celda unitaria ortorrómbica, Figura 11, y dos canales senoidales con poros elípticos de 0.51-0.54 nm de aperturas que están conectados por cuatro grandes cavidades de 0.8 nm, Figura 12 [45]. Aunque en la literatura han sido reportados diferentes valores de estos canales [46].

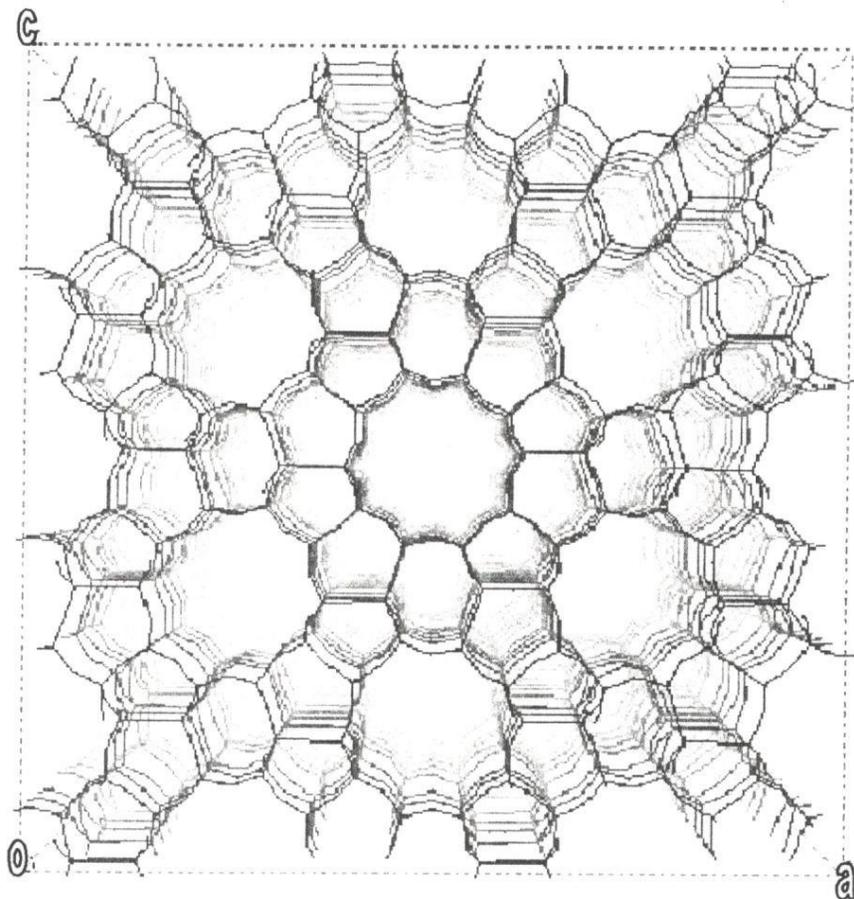


Figura 11. Celda unitaria de la zeolita ZSM-5.

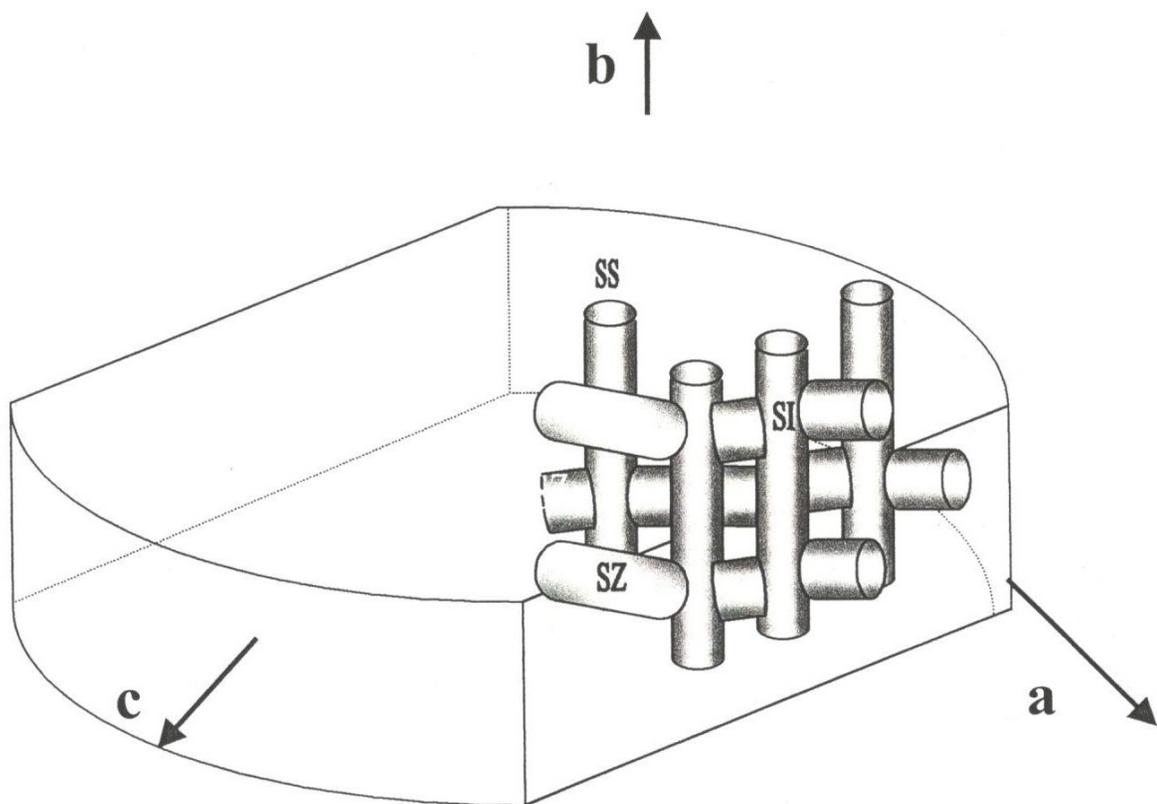


Figura 12. Estructura porosa de la zeolita ZSM-5.

Un estudio detallado sobre los distintos tipos de sitios de adsorción que constituyen el esqueleto estructural de esta zeolita es el realizado por Chiang *et al.* [47]. En este estudio se clasifican tres distintos tipos de sitios de adsorción: los sitios Si, están ubicados en las intersecciones; los sitios Ss, corresponden a los sitios ubicados en los canales más estrechos y finalmente los sitios Sz corresponden a los sitios que existen en los canales que tienen forma de zig-zag.

3.3 ZEOLITAS NATURALES

En México, la investigación sistemática de las zeolitas naturales inicia en 1973 cuando F. Mumpton realiza el primer reporte sobre estos minerales, haciendo referencia a los depósitos encontrados en Etna, Oaxaca. Estos yacimientos están

constituidos básicamente de clinoptilolita y mordenita [47]. En 1987 fueron reportados grandes yacimientos, ricos en clinoptilolita y erionita, en los alrededores de El Rayón, El Álamo y Agua Prieta, en el estado de Sonora, México [48].

En 1994, grandes depósitos de clinoptilolita-mordenita fueron localizados en los alrededores de San Juan Guaymas, Sonora y recientemente yacimientos de estos minerales fueron reportados en San Luis Potosí y en los límites de los Estados de Puebla y Oaxaca [49].

Todos estos sólidos presentan una alta superficie interna (microporosidad o porosidad primaria) disponible para la adsorción, debido a la presencia de canales o poros, los cuales penetran uniformemente casi todo el volumen del sólido. La porosidad secundaria o superficie externa contribuye solamente en un pequeño porcentaje a la capacidad de adsorción total. La porosidad de estos sólidos puede ser definida por estudios de adsorción, así como por otros métodos.

Las zeolitas naturales a diferencia de los sólidos mesoporosos (arcillas), están constituidos de porosidad primaria (microporosidad) y porosidad secundaria (poros transicionales y macroporos). La correcta evaluación de la porosidad primaria puede realizarse usando los métodos de adsorción, para ello el adsorbato más recomendable es el N_2 (77 K) siempre y cuando no existan efectos estéricos.

El parámetro crítico que controla el proceso de adsorción en este tipo de sólidos microporosos es: tamaño de la molécula/tamaño de los poros. Si las moléculas de adsorbato son similares en tamaño a los tamaños de los poros, la adsorción se lleva a cabo por las fuerzas atractivas que provienen de las paredes que rodean a los poros y las moléculas de adsorbato empiezan a llenar a los poros de menor tamaño (microporos) volumétricamente. Este fenómeno es similar a la condensación capilar que ocurre en poros más grandes a presiones relativas altas, aunque la fase adsorbida en los microporos es muy diferente debido al efecto del campo de fuerzas de las paredes de los poros.

La presencia de moléculas, cationes, arcillas, cuarzo y material amorfo, así como la destrucción parcial de su estructura en las zeolitas puede disminuir su actividad por la disminución del volumen de microporo (W_0, cm^3g^{-1}). Para modificar

la actividad, así como el volumen de microporos y la superficie externa, este tipo de materiales se someten a procesos de dealuminación, el cual es un tratamiento común aplicado en las zeolitas. Por lo tanto, la minuciosa determinación del volumen de microporo de estos materiales es de gran importancia para conocer su comportamiento en los procesos de adsorción y de catálisis [50].

Todos estos sólidos presentan una alta superficie interna (microporosidad o porosidad primaria) disponible para la adsorción, debido a la presencia de canales o poros, los cuales penetran uniformemente casi todo el volumen del sólido. La porosidad secundaria o superficie externa contribuye solamente en un pequeño porcentaje a la capacidad de adsorción total. La porosidad de estos sólidos puede ser definida por estudios de adsorción, así como por otros métodos.

La presencia de moléculas, cationes, arcillas, cuarzo y material amorfo, así como la destrucción parcial de su estructura en las zeolitas naturales puede disminuir su actividad por la disminución del volumen de microporo (W_0).

3.3.1 MORDENITA (MOR)

La composición química típica de la celda unitaria ideal de esta zeolita [51] es: $\text{Na}_8 [\text{Al}_8\text{Si}_{40}\text{O}_{96}] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$; la celda unitaria es ortorrómbica, Figura 13. Los parámetros de la celda unitaria de esta zeolita varían entre $a = 1.8052\text{-}1.8168$ nm; $b = 2.527$ nm y $c = 0.7501\text{-}0.7537$ nm, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. La relación Si/Al = 4.5-5.5.

La estructura de los canales de la mordenita está representada en la Figura 14. Puede observarse que está formada por un sistema de dos canales:

- i. El canal principal o canal 1, a lo largo del eje c (001), con dimensiones de 0.67×0.7 nm, está construido de anillos de oxígeno de 12 miembros.
- ii. El canal secundario o canal 2, en la dirección del eje c (001), con dimensiones de 0.26×0.57 nm, está construido de anillos de oxígeno de 8 miembros.

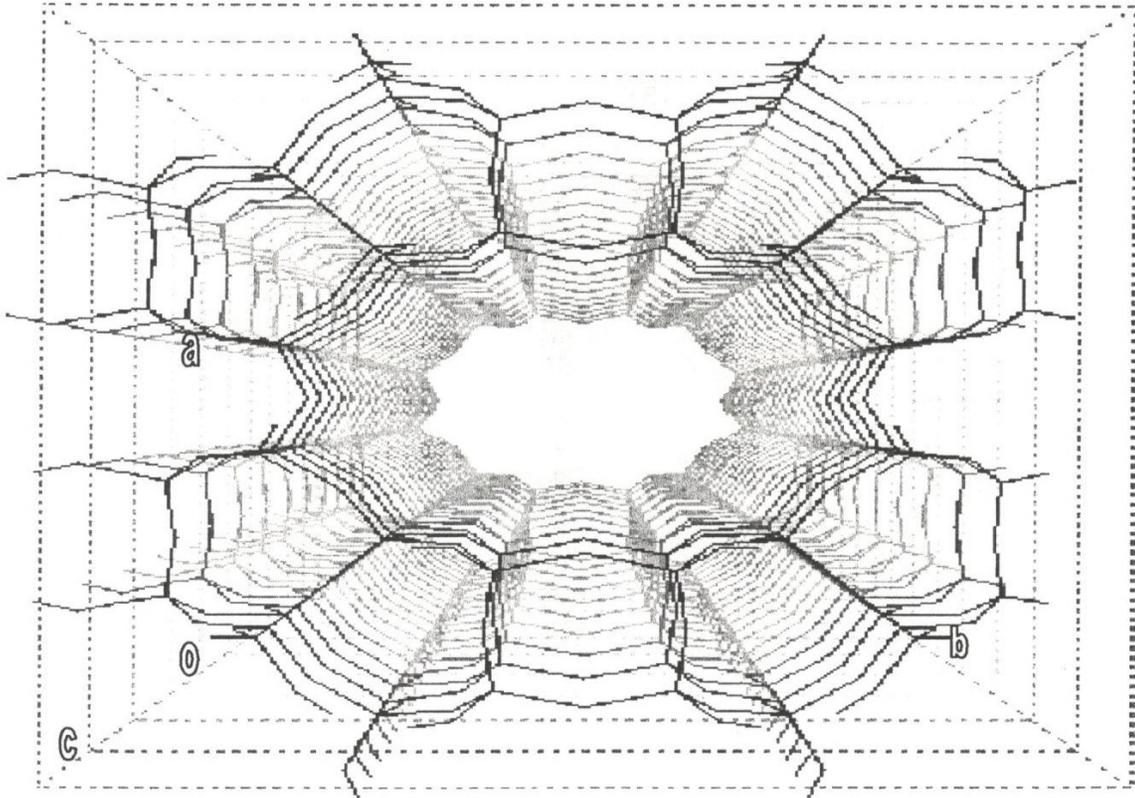


Figura 13. Celda unitaria de la Mordenita.

Los canales 1 y 2 están interconectados por medio de canales perpendiculares a lo largo del eje b (010). El sistema de canales es una red de dos dimensiones con aperturas elípticas de anillos de oxígeno de 12 miembros y una difusión impedida en la dirección b o (010). En el centro de los canales de 8 miembros residen los sitios de cationes y éstos son paralelos al eje c o b. Comúnmente estos sitios están ocupados, lo que conduce a un efecto de bloqueo de poros hacia los canales de 12 miembros. Las zeolitas del tipo mordenita son de los minerales más ampliamente distribuidos en la naturaleza; existen en forma de fibras muy finas, acompañadas siempre de calcedonia, cuarzo y cristobalita. Grandes depósitos de esta zeolita están presentes como sedimentos en los

océanos y en lagos salinos alcalinos. Los iones intercambiables son principalmente Na^{+1} y Ca^{+2} , ya que los iones K^{+1} y Mg^{+2} están presentes en pequeñas cantidades

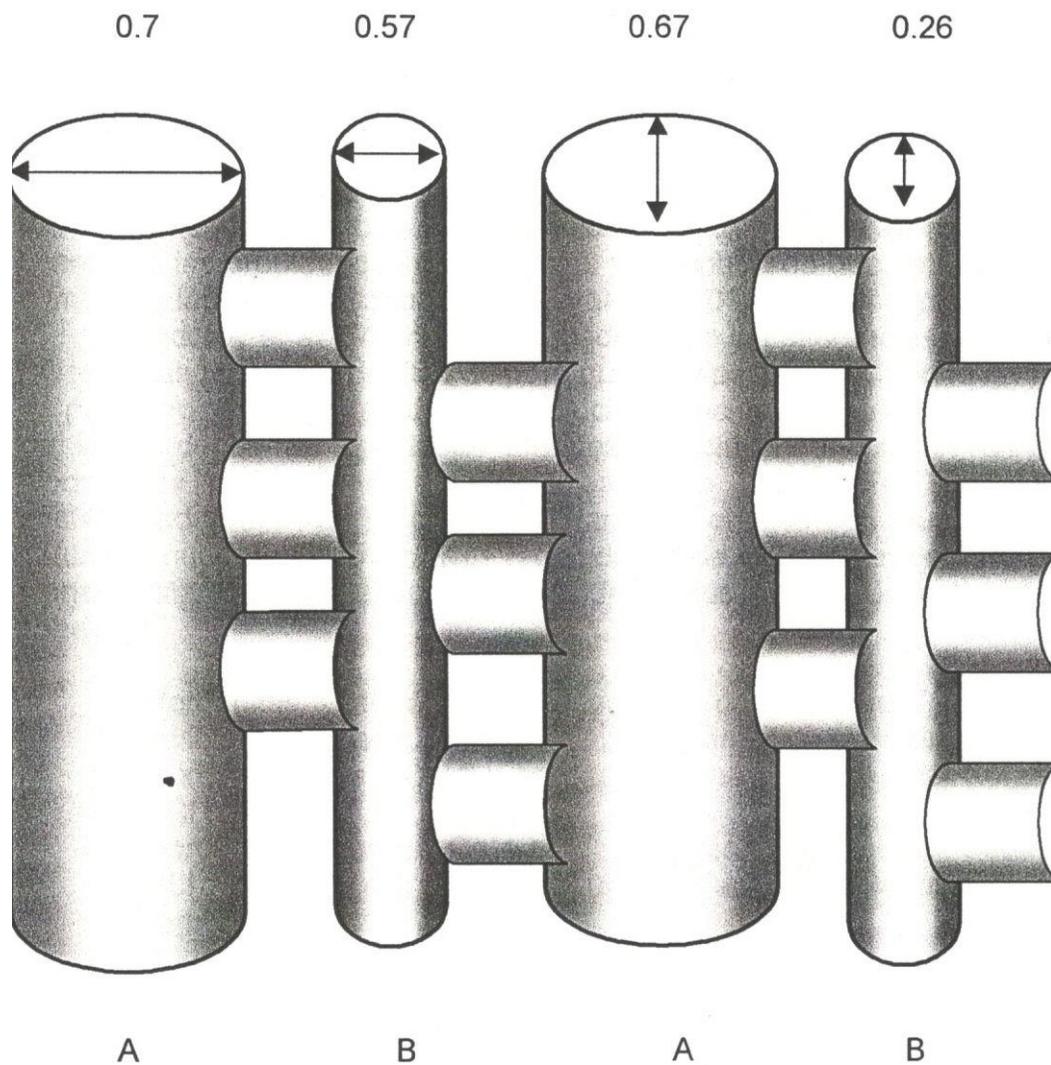


Figura 14. Sistema de canales en la Mordenita.
Las dimensiones están dadas en nm.

La distribución Si/Al es parcialmente ordenada y con un alto contenido de aluminio en el tetraedro del anillo de 4 miembros. A pesar del estudio de un buen número de zeolitas hidratadas y deshidratadas, la distribución de los cationes y de las moléculas de agua en las mismas permanece sin resolver. En todos los casos,

los sitios catiónicos situados en los canales de 8 miembros, paralelos al eje c, están ocupados y sólo los canales grandes están abiertos a la difusión molecular; el canal de 8 miembros paralelo al eje b se encuentra bloqueado por los cationes. Adicionalmente, ciertos cationes son localizados en el canal mayor, pero en todas las determinaciones estructurales un número considerable de cationes y moléculas de agua permanecen deslocalizados.

En 1961 se sintetizó una mordenita capaz de adsorber moléculas tan grandes como el benceno, y entonces se clasificaron en mordenitas de poro grande (LP) y mordenitas de poro pequeño (SP); casi todas las mordenitas naturales poseen poros pequeños [52]. La síntesis de uno u otro tipo depende de la composición química de la mezcla de reacción original, así como de la temperatura. Se han adelantado ciertas hipótesis para explicar la disminución del diámetro efectivo de poro, y en relación a esto, Mier *et al* [53] han discutido acerca de las propiedades estructurales y ha concluido que éstas se deben a un cambio de las láminas estructurales paralelas (001), en la dirección (010).

Senderov *et al* [54], han investigado sobre las diferencias en la posición de los iones de Na en mordenitas de poro grande y pequeño. Cuando las mordenitas de poro pequeño son tratadas con soluciones ácidas, adquieren las propiedades de la mordenita de cavidades grandes, concluyendo que los canales están bloqueados por material amorfo (tales como SiO₂ y Fe₂O₃) ocluido en la cristalinidad [55]. Sand *et al* [56] también encontraron que las mordenitas naturales pueden adquirir ciertas propiedades de mordenitas de poro grande con ciertos tratamientos. Se pueden considerar tres grupos de este adsorbente a saber:

- i. Mordenitas naturales enriquecidas con cationes alcalinos, se desbloquean después del tratamiento con ácido clorhídrico, HCl frío.
- ii. Mordenitas (Na⁺, Ca⁺²), se desbloquean después del tratamiento con HCl caliente.
- iii. Mordenitas ricas en Ca⁺² se desbloquean después del tratamiento con HCl, seguido de secado y una titulación adicional con soluciones carbonatadas.

La mordenita puede ser completamente intercambiada y dealuminizada por tratamiento ácido. Las muestras intercambiadas son obtenidas también por la descomposición térmica de las formas amónicas. Por otro lado Baran *et al* [57] han encontrado que el precalentamiento a 600°C de la zeolita natural, así como también en aquella en la que los iones Na⁺ han sido substituidos, aumentan grandemente su resistencia a los ácidos, disminuyendo el grado de intercambio y dealuminización. El tratamiento de la mordenita con ácidos orgánicos o HCl diluido extrae casi completamente los iones sodio y causa una dealuminización insignificante.

En soluciones fuertemente alcalinas la mordenita no es estable. Con los tratamientos hidrotérmicos en un medio alcalino se obtiene fácilmente la analcima y filipsita sódica. La inestabilidad de la mordenita en soluciones alcalinas puede ser usada para mejorar sus propiedades; tratándola con solución de NaOH, los cristales fibrosos se rompen para dar cristales truncados, facilitando la accesibilidad a los canales y mejorando las propiedades catalíticas [58].

3.3.2 ERIONITA (ERI)

La composición química de esta zeolita es: (Ca, Mg, Na₂, K₂)_{4.5} [(AlO₂)₉(SiO₂)₂₇]. 27 H₂O, con una relación Si/Al = 3. La celda unitaria es hexagonal, Figura 15, y presenta los siguientes parámetros a = b = 1.33, c = 1.51 nm, α = β = 90°, δ = 120°. La substitución de Na⁺, en muestras naturales, por Ca⁺² o H⁺ incrementa la capacidad de adsorción de esta zeolita. La composición química es compleja y contiene cantidades apreciables de K⁺ y Ca⁺² como cationes predominantes. En variedades sedimentarias de ERI, el K⁺ presenta considerable resistencia al intercambio iónico, indicando que este catión está bloqueado dentro de la estructura en posiciones en las cuales no puede moverse durante el intercambio iónico [59].

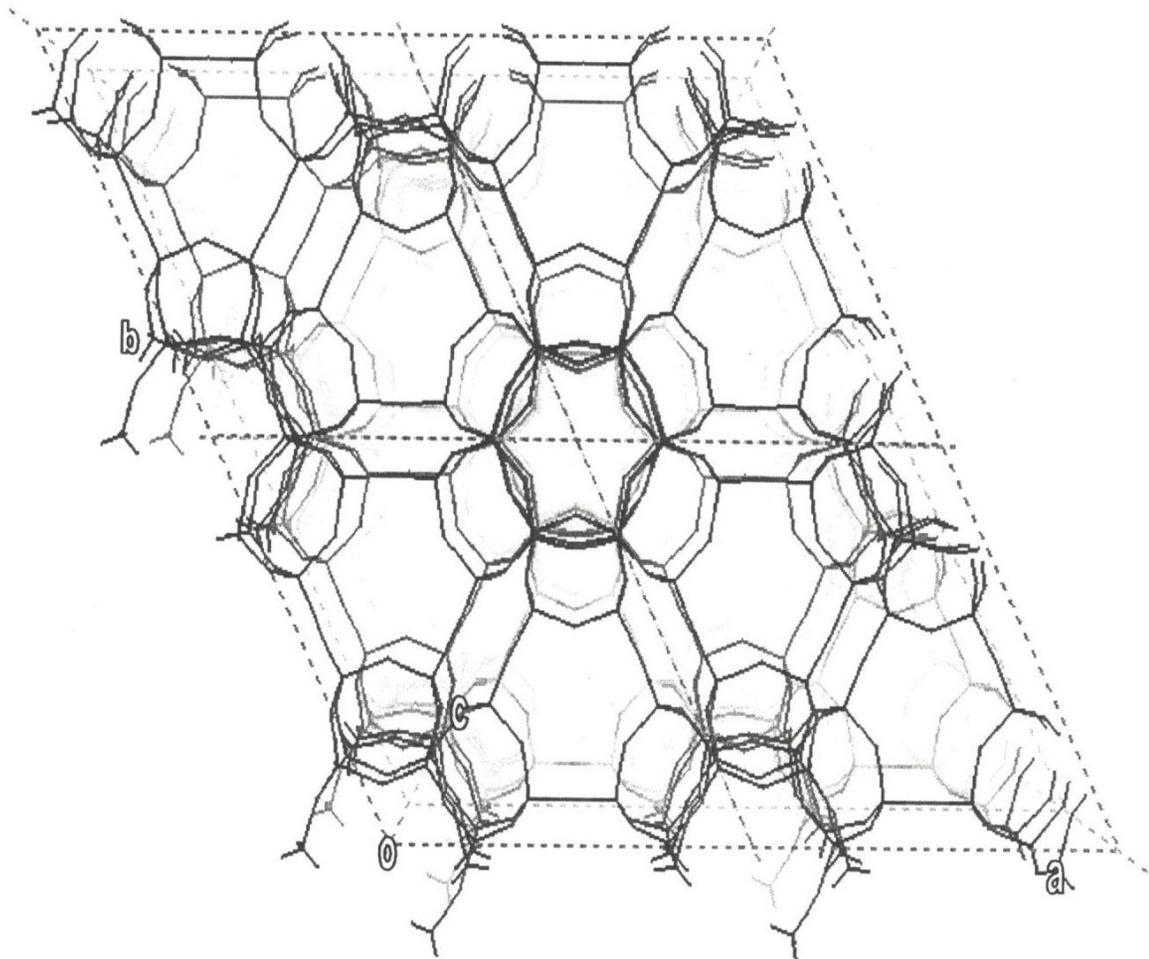


Figura 15. Celda unitaria de la Erionita

La zeolita ERI es un material microporoso de apariencia fibrosa [60]. Esta zeolita está constituida de un sistema de canales de tres dimensiones 3-D, que se intersectan. Todos los canales son equidimensionales, con aperturas elípticas de anillos de 8 miembros y son perpendiculares al eje c. El esqueleto de esta zeolita está constituido esencialmente de cajas de cancrinita (unidades ξ), las cuales están conectadas a través de prismas hexagonales D6R, formando columnas. La combinación de estas columnas dan lugar a cavidades grandes o supercajas que presentan una longitud de 1.51 nm a lo largo del eje c, Figura 16.

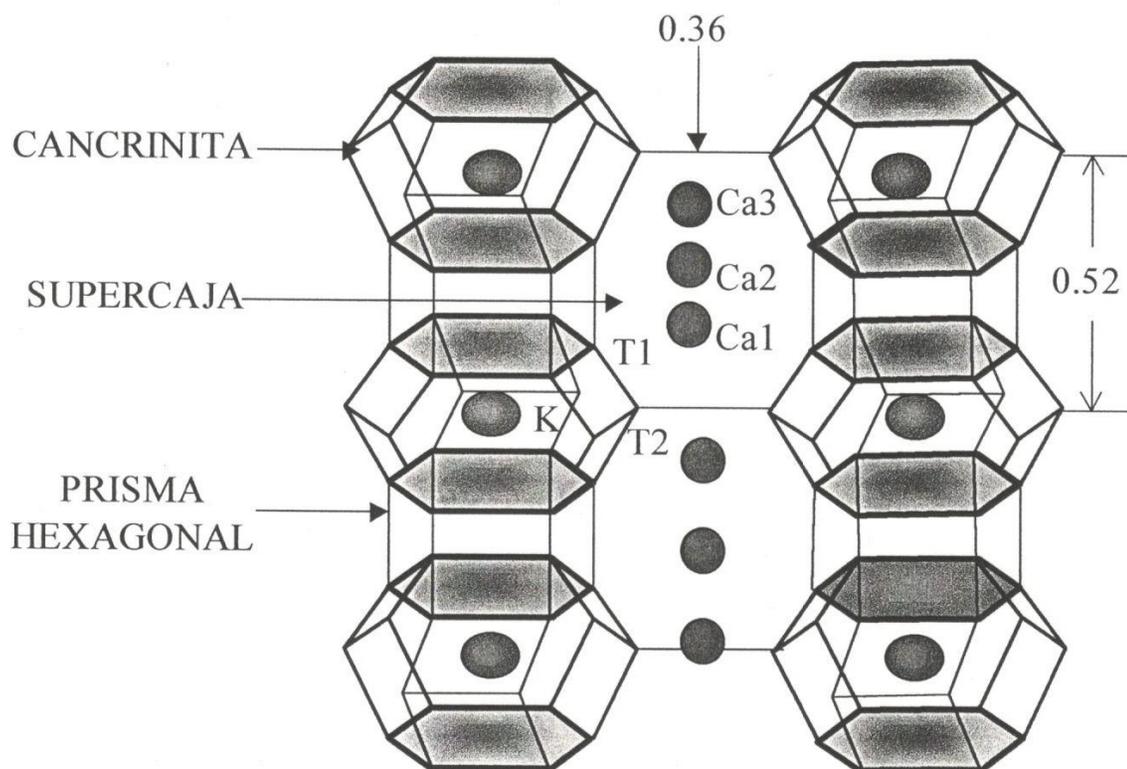


Figura 16. Proyección a lo largo de los ejes (1 1-2 0) de las columnas de cancrinita alternadas y los cajas de seis miembros alternadas, las cuales generan las cavidades en la erionita.

Moléculas de tamaño y geometría apropiada pueden entrar y salir fácilmente a esta cavidad a través de las aperturas elípticas de los anillos de 8 miembros. Las cavidades están interconectadas por medio de las aperturas elípticas y presentan dimensiones de 0.36-0.51 nm para formar el sistema de canales de tres dimensiones. Las moléculas se pueden difundir en forma de zig-zag, debido a que el canal principal en las supercajas en la dirección c no corre en forma continua, Figura 17.

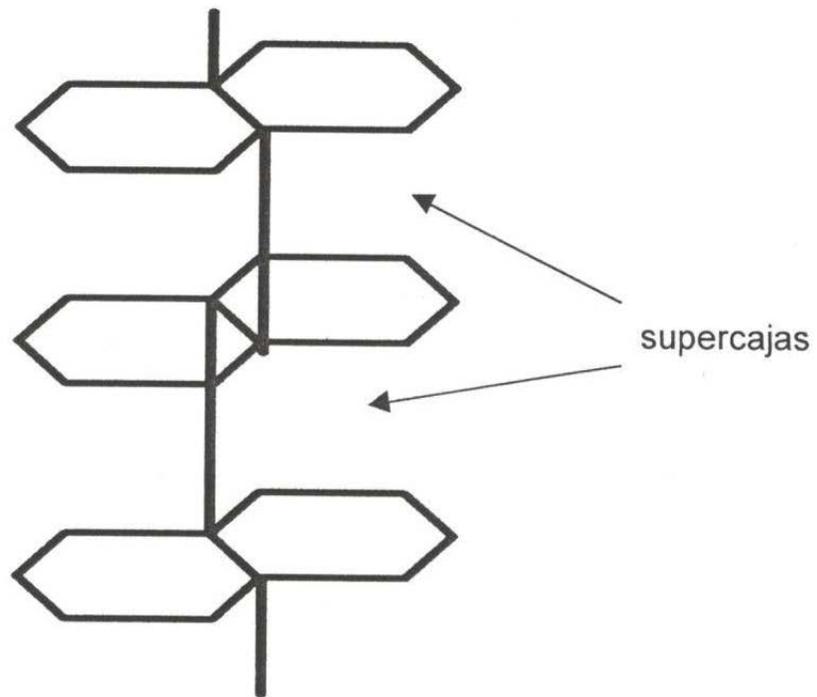


Figura 17. Representación de la estructura microporosa de la Erionita.

3.3.3 CLINOPTILOLITA (CLI)

Las zeolitas laminares son frecuentes en forma de rocas sedimentarias, ejemplos de estas zeolitas son las llamadas clinoptilolitas. Este tipo de zeolitas parecen ser las más abundantes ya que existen en muchas partes del mundo. Las zeolitas de tipo clinoptilolita pertenecen a la familia de las zeolitas heulandita y presentan la misma estructura, con una relación $Si/Al > 4$, en la cual predominan Na^+ y K^+ en el material que existe en forma natural. Debido a su composición química este tipo de zeolita es conocida como heulandita de alto contenido de silicio. La celda unitaria es monoclinica centrada en el eje c , Figura 18, y se caracteriza por la presencia de 72 átomos de Oxígeno y 24 moléculas de agua, con iones de Na^+ , K^+ , Ca^{+2} y Mg^{+2} como los cationes más comunes para balancear la carga. Los parámetros representativos de la celda unitaria para la clinoptilolita de Tehuacán, Puebla, (Z17), son: $a = 1.763 \text{ nm}$; $b = 1.791 \text{ nm}$; $c = 0.744 \text{ nm}$; $\alpha = \gamma = 90^\circ$

y $\beta = 116.40^\circ$. El contenido de la celda unitaria es [61]: $\text{Na}_6 [(\text{AlO}_2)_6 (\text{SiO}_2)_{30}] \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$, con una relación $\text{Si}/\text{Al} = 5$.

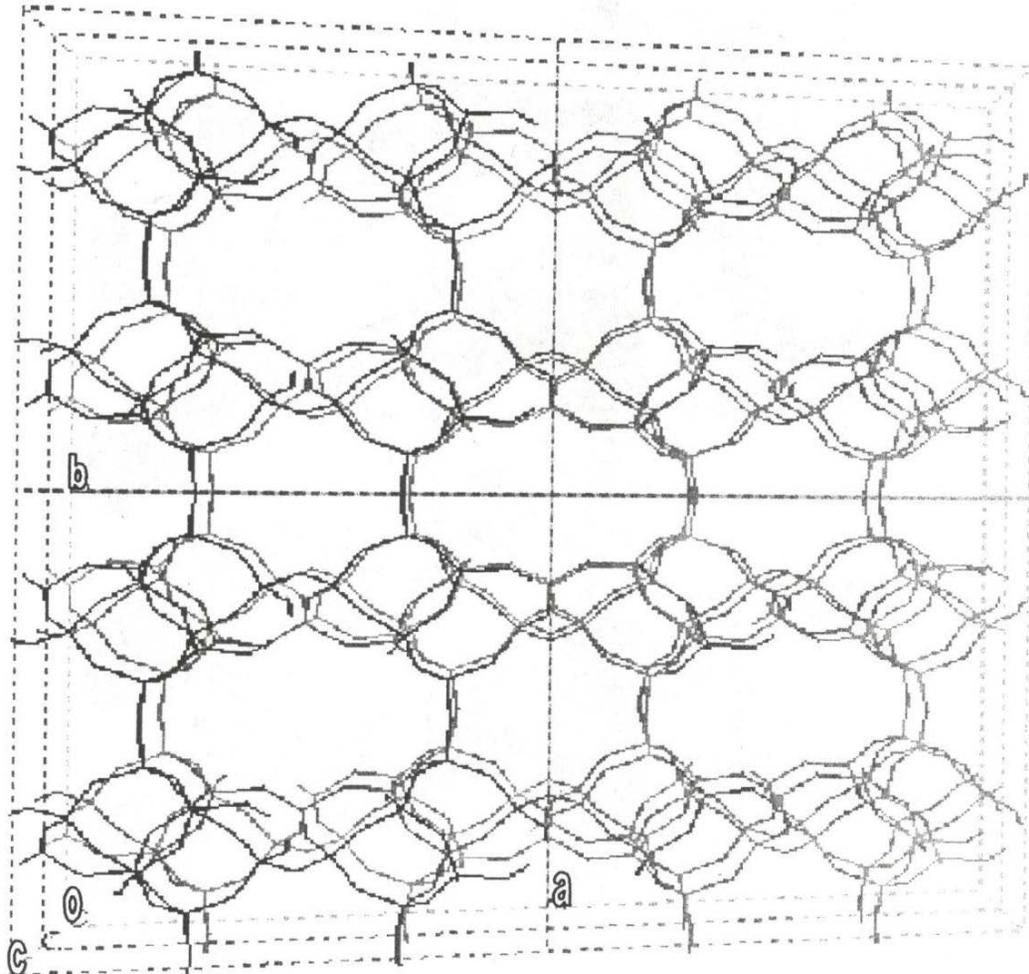


Figura 18. Celda unitaria de la Clinoptilolita.

Las moléculas de la fase gaseosa penetran la estructura cristalina de la clinoptilolita, a través de una serie de canales de intersección; cada capa de canales está separada por una densa capa de tetraedros impermeables al gas. Este sistema de canales microporosos en dos dimensiones, 2-D, fue inicialmente caracterizado en la heulandita. La menor presencia de Al^{+3} en la red cristalina con posiciones extraestables de cationes parece otorgar mayor resistencia térmica a la clinoptilolita. El estudio de la clinoptilolita resulta fundamentalmente interesante debido a la existencia de diversos fenómenos que ocurren durante el proceso de adsorción.

Los microporos localizados en estos materiales zeolíticos son canales y cavidades cuyas dimensiones pueden variar de acuerdo a la temperatura [62]. Los canales A (anillos de 10 miembros) y B (anillos de 8 miembros) son paralelos uno al otro y al eje c de la celda unitaria, mientras que el canal C (anillo de 8 miembros) se sitúa a lo largo del eje a interceptando los canales A y B. La forma elíptica de los anillos de 8 y 10 miembros que forman el sistema de canales no son planares y no pueden ser determinados de forma simple. Las proyecciones planares de estos anillos, en estudios anteriores se relacionan a la estructura original de la heulandita. Las dimensiones de los canales están listados en la Tabla 1, en donde se indica la descripción del canal correspondiente al tipo y eje del anillo tetraédrico [63]. La Figura 19 ilustra la estructura de dos dimensiones de la clinoptilolita, las dimensiones de los canales A, B, y C son también mostrados así como las dos intersecciones (I_1 e I_2) que existen entre los canales. Basándose en las dimensiones que presentan los canales A, B, C y las intersecciones I_1 y I_2 , estos pueden ser clasificados como ultramicroporos. La existencia de grandes microporos (es decir, supermicroporos), en las zeolitas naturales y en las zeolitas modificadas químicamente pueden ser atribuidos a la existencia de impurezas o a la parcial destrucción de los constituyentes de la matriz de la zeolita durante el tratamiento químico.

Tabla 1. Características de los canales y sitios en la clinoptilolita.

Canal	Número de anillos del tetraedro	Eje del canal	Sitio del catión	Mayoría de cationes	Dimensiones de los canales (nm x nm)
A	10	c	M(1)	Na, Ca	0.72 x 0.44
B	8	c	M(2)	Ca, Na	0.47 x 0.41
C	8	a	M(3)	K	0.55 x 0.40
A	10	c	M(4)	Mg	0.72 x 0.44

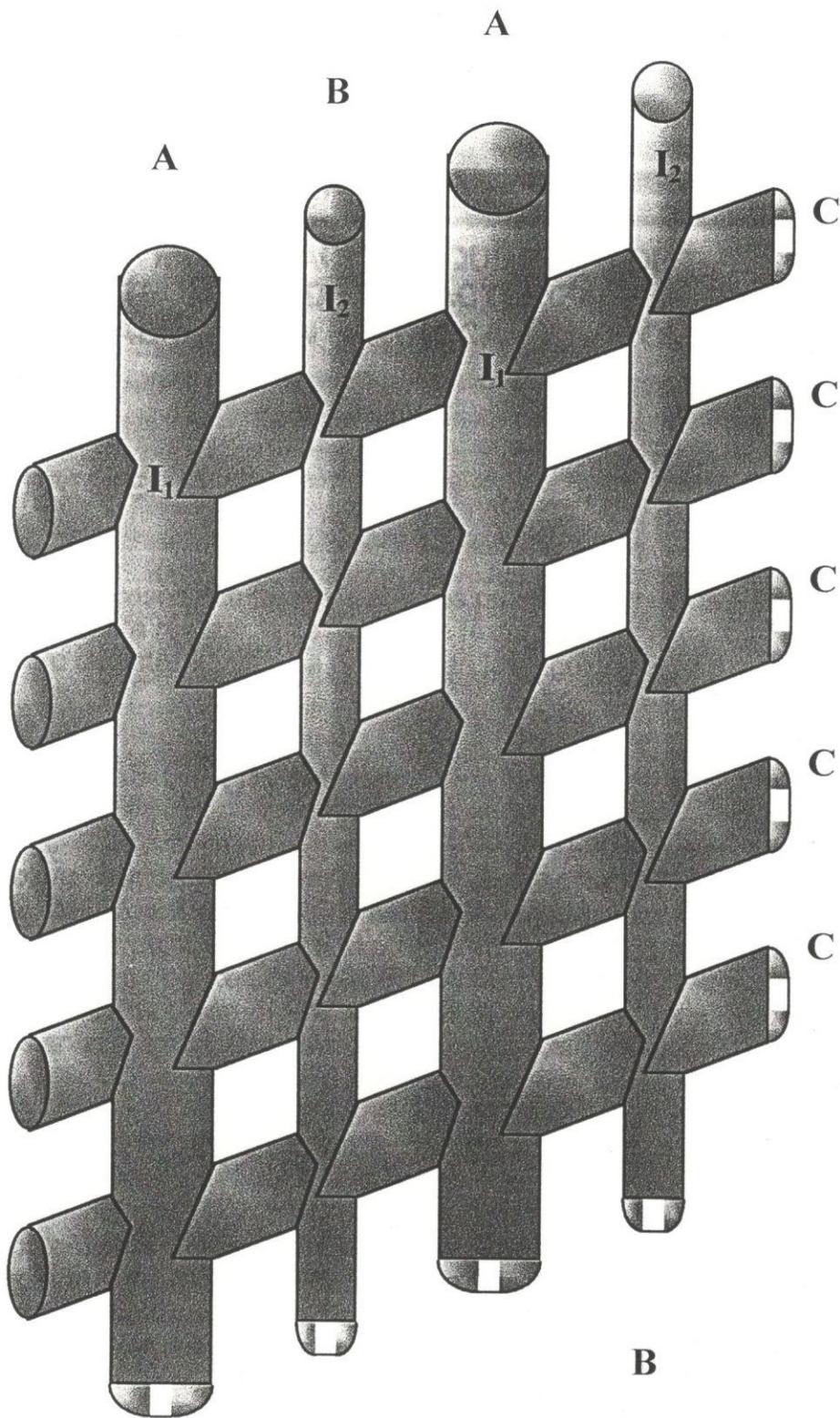


Figura 19. Estructura de la Clinoptilolita mostrando los canales A, B y C y las intersecciones I₁ y I₂.

3.4 EVALUACION DE LA MICROPOROSIDAD

La caracterización de la fase adsorbida puede ser estudiada por medio de adsorción volumétrica, para ello se usan moléculas termodinámicamente muy simples, (esféricas y pequeñas), a muy bajas temperaturas para conocer el volumen y tamaño de los microporos. El volumen de microporo, W_0 y las constricciones que comunican a las cavidades pueden ser determinados por la adsorción de moléculas de diferente tamaño y forma, que actúan como sondas moleculares. H_2O , He, Ar y N_2 son cuatro de las más pequeñas moléculas, las cuales pueden penetrar fácilmente casi toda la estructura. Estas moléculas son usadas normalmente para determinar el grado de cristalinidad o pureza de las zeolitas, relacionando el volumen de microporo (W_0), con el volumen cercano a la saturación, es decir, $p/p^0 \sim 0.95$ [64]. Se admite generalmente que el mecanismo de fisisorción se modifica en poros muy finos (es decir, poros de dimensiones moleculares), debido a que la proximidad de las paredes de los poros da origen a un aumento en la fuerza de las interacciones adsorbente-adsorbato y como resultado de la intensificación de la energía de adsorción, los poros se llenan de moléculas fisisorbidas a bajos valores de p/p^0 . Los adsorbentes que contienen poros tan finos se denominan generalmente microporosos. Es difícil especificar exactamente las dimensiones que delimitan los microporos, pero el concepto de llenado de microporos es especialmente útil cuando se aplica al llenado primario del volumen del poro, que debe distinguirse del proceso secundario de condensación capilar en los mesoporos.

La terminología referente al tamaño de poro se ha vuelto confusa por la costumbre de designar las diferentes categorías de poros en términos de sus dimensiones exactas, en lugar de hacer referencias a las fuerzas y mecanismos particulares que operan en un sistema gas-sólido dado, considerando el tamaño, la forma y la naturaleza electrónica de las moléculas del adsorbible y la estructura superficial del adsorbente, así como el tamaño y la forma de los poros [65].

El método de adsorción física, el cual puede ser denotado como porosimetría de resolución molecular, es muy efectivo en el análisis de poros de dimensiones

moleculares o microporos. No obstante el mecanismo de adsorción molecular en los mismos microporos presenta aún discusiones. Aunque la ecuación de Kelvin ofrece la base para la caracterización de los mesoporos, esta ecuación modificada llega a ser inapropiada para la descripción de capas adsorbidas en los microporos debido a que no existe una formación de meniscos continuos y de tensión superficial [66].

Ninguna teoría existente es capaz de proporcionar una descripción matemática general del llenado de microporos. Por ejemplo el volumen de microporo se obtiene aplicando ecuaciones relativamente simples como la de Dubinin-Radushkevich [67], a los datos de las isothermas de adsorción en un intervalo limitado de p/p^0 y a una sola temperatura. Para este propósito se pueden aplicar diferentes modelos experimentales a la isoterma de adsorción para determinar el volumen de microporo (W_0) a partir de la zona de p/p^0 bajas y medias; estos modelos son los tradicionales gráficos de Dubinin con sus respectivas variantes:

- Dubinin-Radushkevich (DR) para carbones,
- Dubinin-Astakhov (DA) para zeolitas y
- Dubinin-Kaganer (DK) para superficies abiertas que pueden considerarse como superficies planas.

Es muy complicado comparar una isoterma de adsorción con otra, pero la determinación de la desviación de la linealidad usando una isoterma de adsorción de un sólido estándar es relativamente fácil y exacto.

El gráfico construido con la ayuda de datos de un sólido estándar es llamado un **gráfico de comparación**. La principal idea de este tipo de gráficos es la de utilizar las diferencias que existen entre los distintos procesos que toman lugar en una superficie no porosa y en los microporos para la caracterización de los adsorbentes porosos. La adsorción física de gases y vapores en una superficie no abierta o en la superficie de los mesoporos se realiza mediante el mecanismo de las multicapas, mientras que la adsorción en los microporos se asemeja al

mecanismo del llenado volumétrico. En el caso de sólidos porosos que estén constituidos, tanto de microporos como de mesoporos, como por ejemplo, carbón activado, fibras de carbón activado y algunas zeolitas, el llenado de microporos se realiza inicialmente a bajas p/p^0 y es seguido por la formación de una película de multicapas sobre las paredes de los mesoporos, y finalmente, el espacio remanente dentro de los mesoporos es llenado por medio del proceso de condensación capilar. Así que, la dependencia de la cantidad o volumen adsorbido sobre un sólido poroso graficado (comparado) contra la cantidad o volumen sobre un sólido no poroso de referencia es lineal a presiones relativas altas debido a que la adsorción en esta zona de p/p^0 se realiza en ambas superficies sólidas.

Algunos ejemplos de métodos de comparación son:

- El método α_s de Sing.
- El método t de Lippens y de Boer.
- El de comparación directa de Lee y Newnham.
- El método θ_s
- Isoterma diferencia.
- Preadsorción de Gregg y Langford.
- Método de Pires y Carvalho.

Aunados a estos métodos, existe una amplia variedad de métodos empíricos, tales como:

- La Curva Universal U de Boer,
- El método de Adsorción Inducida de Amaresekera,
- El método de multietapas de Kaneko e Ishima,
- El método de microporos de Brunauer.

Mención especial merecen los estudios teóricos, basados en:

- Teoría de Funcionales de la Densidad de Steele,
- Métodos de MonteCarlo
- Métodos de Dinámica Molecular

3.4.1 MÉTODO DE DUBININ.

El método gráfico desarrollado por Dubinin-Radushkevich (DR), supone que en la región baja y media de la isoterma el cambio de la energía libre de Gibbs en la adsorción (A) puede ser estimado por la relación de Polanyi (Ec. 42) y que el grado de llenado de los microporos (W/W_0) está relacionado a A por medio de (Ec. 43); así la relación de Dubinin-Radushkevich toma la forma de la Ec. 44:

$$A = RT \ln (p^0/p) \quad \dots (42)$$

$$(W/W_0) = \exp [(-A/\beta E_0)^2] \quad \dots (43)$$

$$W = W_0 \exp [(-1/\beta E_0) RT \ln (p^0/p)]^2 \quad \dots (44)$$

Para obtener el gráfico DR, la (Ec. 44) se transforma en su forma logarítmica:

$$\ln W = \ln W_0 - (RT/E)^2 \ln^2 (p^0/p) \quad \dots (45)$$

donde E, la energía característica de adsorción para el sistema dado adsorbente-adsorbato. Esta energía es la que se libera al ocuparse los microporos y es igual a βE_0 . Donde β es una constante de similitud o escalamiento. Graficando $\ln W$ contra $[RT \ln(p^0/p)]^2$ se obtiene, para un gran número de sistemas, una buena relación lineal. En tales casos, la intercepción y la pendiente de la línea recta nos permiten establecer el volumen de adsorción límite en los microporos (W_0) y el valor de E, respectivamente.

Para sólidos microporosos con alta superficie específica (A_s), Dubinin recomienda el uso de la isoterma experimental de adsorción corregida por la adsorción en la superficie externa. Desafortunadamente, la cantidad de N_2 adsorbido por unidad de superficie en la parte de la isoterma a bajas presiones no

es fácil de estimarse y generalmente la adsorción que corresponde a la superficie externa no es contemplada en las gráficas DR. Una forma generalizada de la Ec. 43 fue propuesta por Dubinin-Astakhov (DA):

$$(W/W_0) = \exp [-(A/E)^n] \quad \dots (46)$$

donde n es el orden de la distribución de la Energía de Adsorción, E.

Estos autores [68], observaron que en el caso de la adsorción de moléculas grandes en zeolitas intercambiadas, el valor de n puede estar entre 3 y 6. Cuando moléculas pequeñas son adsorbidas, como el caso de N₂, ocurren dos tipos de adsorción: adsorción en los cationes (M⁺) que existen en los poros de la zeolita y la adsorción en el espacio de adsorción. La isoterma que describe esta adsorción es:

$$W = W_{0n} \exp [-(A/E_n)^n] + W_{02} \exp [-(A/E_2)^2] \quad \dots (47)$$

donde W_{0n} es la cantidad de adsorción límite en los cationes (M⁺) que existen en los huecos o poros de la zeolita, E_n es la energía característica de la adsorción, W₀₂ es la cantidad de adsorción límite en el espacio remanente y E₂ es la energía característica del espacio de adsorción correspondiente.

Combinando la relación (47) y la ec. de Polanyi (42) se obtiene la ecuación:

$$W = W_{0n} \exp [-(RT/E_n)^n \ln^n (p^0/p)] + W_{02} \exp [-(RT/E_2) \ln^2 (p^0/p)] \quad \dots (48)$$

3.4.2 GRÁFICOS DE COMPARACIÓN

Es difícil poder comparar una isoterma de adsorción con otra, pero la determinación de la desviación de la linealidad usando una isoterma de adsorción de un sólido poroso estándar, es fácil y exacta. El gráfico construido con la ayuda de los datos de un sólido estándar es llamado un gráfico de comparación. Los gráficos de comparación más representativos son los gráficos t, α_s, el método de la

isoterma diferencia y el método de preadsorción. La isoterma de adsorción molecular sobre sólidos no porosos de similar estructura química, los cuales presentan un punto B (i.e. el punto en el cual se presenta la ondulación de la isoterma) bien definido o un valor de la constante de BET C, bajo, han sido usados para las isotermas estándar. Lippens y de Boer han propuesto el análisis de los gráficos t [69]. Sin embargo, el análisis de los gráficos t tiene la limitación hacia la aplicación en los sistemas microporosos debido a la ausencia de la formación explícita de la monocapa.

3.4.2.1 MÉTODO t DE LIPPENS y de BOER y MÉTODO α_s DE SING

El método t y sus modificaciones constituyen una técnica simple de comparar la forma de una isoterma dada con la isoterma de un sólido estándar. En el método t original, se representa la cantidad adsorbida frente a t, el correspondiente espesor de la multicapa, calculado de la isoterma estándar obtenida con un sólido de referencia no poroso. Cualquier diferencia en la forma de la isoterma dada respecto a la isoterma estándar, se detecta como una desviación de la linealidad de la “representación t” para la evaluación de la microporosidad. Sing ha establecido que el espesor de la multicapa es irrelevante y es preferible reemplazar t por la adsorción “reducida” definida como $\alpha_s = v/v_s$, donde v_s es la cantidad adsorbida por el sólido de referencia a una presión relativa fija, $p/p^0 = \alpha_s$ (por ejemplo 0.4). Una ventaja de este método es que puede usarse incluso cuando la isoterma estándar no presenta un punto B bien definido, es decir, cuando el valor de la constante BET, C es bajo. Además, éste método puede ser usado con algún otro adsorbible, mientras que el método t está restringido al N₂. Una vez que se ha obtenido la curva α_s estándar para el sistema particular gas-sólido a la temperatura dada, el método α_s puede usarse de manera análoga al método t. Es esencial obtener las isotermas estándar (o curvas t) a partir de sólidos de referencia no porosos y de estructura superficial conocida. Además, es muy recomendable determinar las isotermas estándar para el sistema particular de adsorción y no escoger una isoterma del tipo II como

estándar que tenga el mismo valor de C que la isoterma del sólido microporoso particular [70].

3.4.2.2 ISOTERMA DIFERENCIA

Este método consiste en que a la capacidad de adsorción del sólido problema a la cual se le reste la capacidad de adsorción de un sólido, que puede considerarse como estándar. Ambas cantidades obtenidas a las mismas condiciones de presión y temperatura.

En este trabajo, el sólido estándar que se seleccionó como referencia para obtener las isoterma diferencia de las zeolitas modificadas, fue la zeolita precursora sin ningún tratamiento térmico ni químico. En el caso de las zeolitas sintéticas, el sólido de referencia fue la muestra ARCIII

3.4.4.3 MÉTODO DE PREADSORCIÓN

Otro procedimiento que puede usarse para la evaluación de la microporosidad es el método de la preadsorción, en el que los microporos se llenan con moléculas relativamente grandes (por ejemplo, n-nonano y neopentano), que no se eliminan fácilmente al desgasificar el adsorbente a temperatura ambiente. En el caso más simple, este procedimiento puede constituir un método efectivo para aislar los microporos, dejando disponible la superficie externa para la adsorción de nitrógeno u otro adsorbible adecuado [71].

3.4.4.4 CURVA UNIVERSAL t de BOER

Se han propuesto diferentes métodos para estimar el grosor estadístico (t), de la película adsorbida como una función de (p/p^0) .

De Boer *et al* [72], han desarrollado el método t para la determinación del volumen de microporo y la superficie externa de sólidos microporosos. Este método,

en el cual el volumen de N₂ adsorbido es graficado contra t de la capa de N₂, está basado en el hecho de que la isoterma de adsorción corresponde a la adsorción en los microporos y en la superficie externa, lo cual se denota como:

$$W = W_0 + V_{s \text{ ext.}} \quad (49)$$

donde W_0 es el volumen de los microporos y $V_{s \text{ ext}}$ es el volumen adsorbido en la superficie externa. Esto supone que a una p/p^0 mayor a un valor dado, los microporos se llenan completamente y la adsorción en la superficie externa afecta la isoterma experimental. A estas presiones, el volumen adsorbido en la superficie externa es igual al valor de la superficie externa (S_{ext}) por el grosor estadístico t :

$$W = W_0 + 0.001 S_{\text{ext.}} t \quad (50)$$

donde 0.001 es un factor que transforma el producto ($S_{\text{ext}} t$; m²g⁻¹; nm) en cm³g⁻¹.

Graficando, el volumen adsorbido de N₂ como una función del grosor estadístico t, se produce una relación lineal entre el volumen adsorbido, v, y t en al menos un cierto dominio de t. La pendiente de la línea recta esta relacionada directamente a la superficie externa y la intersección proporciona el volumen desarrollado en los microporos.

3.5 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

Para el uso de un sólido microporoso que puede actuar como adsorbente selectivo o catalizador es esencial caracterizar el sistema gas-sólido. La información acerca de la estructura porosa puede ser obtenida a partir de las siguientes diferentes técnicas:

- El desarrollo sistemático de estructuras hipotéticas.
- La aplicación de la química computacional.

- La modelación computarizada y los cálculos *ab initio* a las estructuras.
- Las técnicas de microscopía electrónica de alta resolución.
- La caracterización por medio de RMN con ^{129}Xe .
- El uso de radiación de alta energía [73].

3.6 CALORES DE ADSORCIÓN, q_{st}

La adsorción es un proceso espontáneo y durante él pasan moléculas del estado gaseoso desordenado a un estado adsorbido el cual, por depender de los límites impuestos por la superficie, es más ordenado y evidentemente la entropía del sistema gas-sólido disminuye. Uniendo el hecho de la espontaneidad, $\Delta G < 0$, con el de ordenamiento, $\Delta S < 0$, se tiene la expresión que define la variación de la entalpía, ΔH .

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S < 0 \quad \dots (51)$$

Es evidente que el proceso de adsorción es exotérmico y, por lo tanto, favorecido por la disminución de la temperatura.

Una de las funciones termodinámicas más usadas para caracterizar el proceso de adsorción es el calor de adsorción, el cual refleja la energía de interacción adsorbato-adsorbente y adsorbato-adsorbato que toman lugar en el sistema de adsorción. La energía de las interacciones adsorbato-adsorbente es la suma de la energía de dispersión (E_D), energía de repulsión (E_R), energía de polarización (E_P) y adicionalmente, la energía de las interacciones electrostáticas (E_E) [74].

$$E_S = E_D + E_R + E_P + E_E \quad \dots (52)$$

En el caso de las zeolitas y sólidos microporosos similares, las energías de dispersión y de repulsión (E_D y E_R), son consideradas como la suma de todas las interacciones entre los átomos de la molécula adsorbida y los átomos del enrejado de la zeolita o los cationes en los canales. La energía de polarización, E_P , depende de la polarizabilidad de las moléculas involucradas en las interacciones y del campo electrostático creado por los iones de oxígeno del enrejado de la zeolita, además de los cationes presentes ajenos al enrejado. Las interacciones electrostáticas están presentes solo cuando las moléculas del adsorbato poseen momentos cuadrupolares (CO_2 , N_2 , O_2 , etc.) o momentos dipolares permanentes (NH_3 o H_2O). Como la concentración de las moléculas alojadas se incrementa, la energía de enlace, E_b , es afectada adicionalmente por la energía potencial propia, E_{SP} , la cual se debe a las interacciones adsorbato-adsorbato:

$$E_B = E_S + E_{SP} \quad \dots (53)$$

El calor de adsorción puede ser determinado usando diferentes técnicas, tales como la calorimetría o la cromatografía de gases. Esta última técnica ha sido usada para medir los calores de adsorción a temperaturas elevadas y a tiempos de contacto relativamente cortos.

El calor isostérico (calor adsorbido o desprendido a cierta cantidad adsorbida de moléculas a , q_{st}) se calcula a partir de los datos de adsorción, determinados en un intervalo de temperaturas, por medio de la ecuación de Clausius-Clapeyron [75]:

$$q_{st} = -R \left[\frac{\partial \ln p}{\partial \left(\frac{1}{T} \right)} \right]_a \quad \dots (54)$$

donde p es la presión de equilibrio cuando a moles del gas son adsorbidos a la temperatura T .

El movimiento de un impulso a través de una columna empacada de un cromatógrafo de gases obedece la siguiente relación:

$$\log (t_{r, corr,}) = C_0 - [\Delta H/(2.303RT_c)] \quad \dots (55)$$

donde $(t_{r, corr})$ es el tiempo de retención corregido, C_0 es una constante que está en función de la entropía de adsorción, ΔH es el calor de adsorción, R es la constante de los gases, y T_c es la temperatura de la columna. El tiempo de retención corregido, $t_{r, corr}$, representa el tiempo de retención observado para el tiempo corregido a 25°C y una presión dada a través de la columna;

$$t_{r, corr} = (t_r - t_0) T_c / 298 \quad \dots (56)$$

donde t_r es tiempo de retención observado, t_0 es el tiempo de retención de referencia en la columna sin adsorbente o de un adsorbible que presente una interacción débil y que en este caso podrían ser el Ar o el CH₄.

$$\log (t_r, corr) = C^0 \exp [-\Delta H/(2.303RT_c)] \quad \dots (57)$$

Para un sistema que se adapta al modelo de Langmuir un gráfico de:

$$1/T \text{ vs } \log(1/a - 1/a_m) \quad \dots (58)$$

a una presión de adsorbato constante, debe ser lineal con pendiente $-\Delta H/R$.

El q_{st} también puede ser determinado a partir de pares de isothermas de adsorción, en un intervalo de temperaturas, a través de la siguiente expresión:

$$q_{st} = \log p_1/p_2 [R(T_1 T_2 / T_1 - T_2)] \dots (59)$$

En estas expresiones se supone que el gas adsorbible se comporta como un gas ideal y que el volumen molar de la fase adsorbida es insignificante en comparación con el volumen del gas adsorbible. Las evaluaciones de los q_{st} realizadas por estos métodos, conducen a un error $\approx 3\%$ para el tipo de gases adsorbibles empleados en este trabajo [76].

4 |

PARTE EXPERIMENTAL: SINTÉSIS Y MODIFICACIÓN QUÍMICA DE ADSORBENTES ZEOLÍTICOS. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN. DIFRACCIÓN DE RAYOS X, ABSORCIÓN ATÓMICA Y CROMATOLOGRAFÍA DE GASES.

4.1 MATERIALES

Sólidos porosos naturales y sintéticos provenientes de diversas fuentes, fueron usados para realizar los estudios de textura de sus estructuras huecas.

Dentro de estos sólidos se encuentran los siguientes:

.1.1. ZEOLITAS SINTÉTICAS.

Zeolitas sintéticas tipo A, (LTA), Faujasitas, (FAU), Erionita, (ERI), Mordenita, (MOR) y ZSM-5, (MFI), fueron usadas en esta parte del trabajo. Las zeolitas sintéticas del tipo MOR, ERI, ZSM-5 (ECR) fueron proporcionadas por el M en C Eduardo Campos Reales de la BUAP. Las zeolitas MFI fueron suministradas por la compañía PQ Corp. El origen y las características de las zeolitas sintéticas estudiadas en este trabajo de investigación están listadas en la Tabla 2.

4.1.1.1 SINTÉISIS DE ZEOLITAS LTA y FAU

El proceso de síntesis de las zeolitas consiste en un crecimiento cristalino en fase coloidal que se realiza a temperaturas y tiempos de reacción que dependen del tipo de estructura que se desea obtener. La morfología estructural y de composición de las zeolitas depende del proceso de síntesis, el cual parte generalmente de hidrogeles puros de aluminato de sodio, $\text{Na} [\text{Al}(\text{OH})_4]$, y metasilicato de sodio, Na_2SiO_3 , en cantidades estequiométricas determinadas por los campos de cristalización.

La síntesis de zeolitas tipo LTA y FAU inicia con una mezcla lenta de los geles reactantes (aluminato de sodio y metasilicato de sodio) en un sistema cerrado bajo agitación a temperaturas del orden de 30 °C. La formación de las subunidades estructurales básicas de las zeolitas FAU, por ejemplo, (anillos dobles y simples de los átomos que interactúan) da inicio al incrementar la temperatura a 40 °C durante ~ 15 minutos con una agitación moderada (~ 450 rpm). Con el fin de asegurar una distribución homogénea de las subunidades estructurales se realiza un incremento de la temperatura a 60 °C inicialmente y después a 90 °C, bajo agitación intensa durante un intervalo corto de tiempo, para iniciar el crecimiento de los cristales de forma uniforme en el gel reactante.

A temperaturas de ~ 95 °C se realiza un proceso de sembrado de la estructura a conseguir (tipo LTA o tipo Y), y posteriormente el cristal crece durante algunas horas (24 horas para las zeolitas LTA o 72 horas para las zeolitas FAU) a esta temperatura y bajo agitación constante. El producto obtenido es de color blanco y muy alcalino ($\text{pH} = 13$).

Los cristales que se forman presentan una estructura porosa bien definida. La microporosidad desarrollada constituye aproximadamente el 90 % de la

porosidad total en zeolitas de estas características. La mesoporosidad de estos sólidos se atribuye a fases que no alcanzaron a cristalizar durante el periodo de síntesis. La porosidad total de estos sólidos cristalinos es alta (50-80 %) [77].

A pesar de que las zeolitas, tanto sintéticas como naturales, se pueden usar en tres distintos rubros, el 67 % de las zeolitas producidas a nivel mundial se consumen como zeolitas Tipo A o LTA, en forma de componentes de los detergentes [78]. Su función es fijar “iones duros” (como el Mg^{+2} o el Ca^{+2}) del agua de lavado para que no impidan la acción de los surfactantes.

En nuestro país, la mayor parte de los detergentes que se encuentran en el mercado contienen fosfatos en vez de zeolitas A y no existe regulación alguna formulada que prohíba su venta.

Las zeolitas LTA tipo detergente se destacan por poseer una gran cristalinidad, tamaño de cristal muy pequeño (con un porcentaje muy alto comprendido entre 1 y 4 μm) y los bordes de los cristales deben ser biselados para evitar que se depositen en la ropa.

Los factores que intervienen en el control de la morfología de los cristales son dos:

- Velocidad de cristalización.
- Contenido de álcali.

4.1.1.2. INTERCAMBIOS IÓNICOS EN ZEOLITAS

En las zeolitas LTA, el reemplazo de iones Na^{+1} por iones Ca^{+2} o Zn^{+2} en las posiciones SII produce un incremento en el espacio libre de las ventanas de entrada

aproximadamente del 30 %, incrementándose de esta manera el valor del diámetro efectivo de sus ventanas de entrada a valores muy cercanos a 0.5 nm. En contraparte al efecto del reemplazo de iones Na^{+1} por iones K^{+1} , el cual produce una disminución en el diámetro de las ventanas de entrada hasta valores muy cercanos a 0.3 nm.

Los iones divalentes de las zeolitas 5A se ubican en los centros SI dejando libres los centros SII, razón por la cual las ventanas de entrada quedan totalmente abiertas.

Las zeolitas CaNaA preparadas de esta manera presentan el efecto de tamiz molecular ya que pueden separar parafinas ramificadas de parafinas normales. La utilidad de esta separación es, por un lado, purificar las parafinas normales que se utilizan en la industria de los detergentes y por otro, mejorar el octanaje de las gasolinas.

Las zeolitas KNaA preparadas a partir de intercambios iónicos con soluciones de KCl se usan preferentemente como agentes desecantes.

Las zeolitas FAU fueron obtenidas a través de un proceso alternativo de síntesis, es decir, se inició partiendo de un hidrogel de metasilicato de sodio obtenido a partir de un caolín natural de silicato de magnesio (serpentina, SERP, $[\text{3 MgO}_2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$), mediante un tratamiento con HCl al 36 % (para obtener SiO_2) y la adición sucesiva de NaOH y H_2O .

4.1.2 ZEOLITAS NATURALES

En el caso de zeolitas naturales se trabajó con zeolitas tipo Clinoptilolita (muestras Z4, Z8, Z16, Z17 y Z18), Erionita (ERIN) y Mordenita (muestras MOR6N

y MOR9N), provenientes de distintos yacimientos ubicados en la República Mexicana.

Muestras representativas de clinoptilolita dealuminizada fueron preparadas a escala laboratorio con tratamientos de desgasificación (~ 90 °C) y subsecuentes tratamientos con HCl. El procedimiento de modificación química de las muestras consiste en ciclos de lavado sucesivos con HCl diluido (0.5 M) y agua desionizada. Este tratamiento produce principalmente el intercambio de cationes polivalentes por protones y la eliminación de algunas impurezas.

Las letras M son añadidas a las muestras de clinoptilolita para designar a las muestras que han sido modificadas con tratamientos químicos.

Intercambios iónicos con sales de CaCl_2 , CoCl_2 , LiCl , NaCl y KCl a distintas concentraciones fueron realizados en la muestra Z17M5 con el fin de intercambiar estos cationes por los protones respectivos.

4.2 MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN.

4.2.1 PROPIEDADES TEXTURALES

Todas las isothermas de adsorción de N_2 fueron determinadas a la temperatura de ebullición del nitrógeno líquido (76 K en la ciudad de México), usando un sistema de adsorción volumétrico totalmente automatizado (ASAP 2000 de Micromeritics). Este sistema fue calibrado previamente con muestras de referencia. Las isothermas de adsorción fueron determinadas en el intervalo de presiones relativas, $p/p^0 \sim 10^{-3} - 1$. La presión de saturación, p^0 , fue registrada en todo el intervalo de las mediciones de adsorción-desorción.

En los estudios de la adsorción de alta resolución (HRADS), se utilizó un aparato Autosorb-1 LC de Quantachrome, el cual está provisto, además de la

bomba mecánica, de una bomba turbomolecular y de un transductor de baja presión, el cual está ubicado muy cerca de la celda de medición. Las isothermas de adsorción-desorción fueron determinadas en el intervalo de $p/p^0 \sim 10^{-6} - 1$. Un tamaño de malla específico, (es decir, 60-80 mesh), fue usado para todas las muestras. De manera previa a las corridas experimentales, las muestras fueron desgasificadas con tratamientos térmicos de 350 °C durante 20 horas a presiones inferiores de 10^{-6} Torr.

4.2.2 ANÁLISIS DE RAYOS X

La cristalinidad de los sólidos fue estudiada por difracción de rayos X usando un difractómetro Siemens D-500, acoplado a un tubo de rayos X, utilizando como blanco un ánodo de cobre. La monocromatización a $K\alpha$ se logra mediante un monocromador de haz difractado. Los compuestos presentes en las muestras sometidas a estudio se identifican con ayuda de tarjetas JCPDS [79]. En la Tabla 3 están citados la fuente y la mineralogía de las zeolitas naturales caracterizadas por difracción de rayos X.

4.2.3 ABSORCIÓN ATÓMICA

La determinación de los diferentes elementos se desarrolló utilizando un espectrofotómetro de absorción atómica, Varian AA-20. La mezcla de combustión acetileno-aire (INFRA, AA) proporciona una temperatura de 1000 °C. Las curvas de calibración se elaboraron con ayuda de soluciones estándar marca Sigma y lámparas correspondientes al análisis de cada elemento en particular.

4.2.4 CROMATOLOGRAFIA DE GASES

Las propiedades de adsorción de los sólidos estudiados fueron evaluados usando un cromatógrafo de gases GC-14A de Shimadzu, equipado con detectores de conductividad térmica (TCD) y de ionización a la flama (FID). Las columnas cromatográficas fueron de metal, empacadas con las muestras a estudiar. El flujo

del gas de arrastre, He grado cromatográfico (INFRA), fue medido con un manómetro de burbuja. Antes de realizar las corridas cromatográficas los adsorbentes fueron deshidratados a temperaturas del orden de 300 °C durante 15 horas con el fin de eliminar vapores de agua retenidos, todo ello en un flujo regulado de He. Los tiempos de retención fueron medidos en cada muestra a distintas temperaturas y a partir de estos fueron determinadas las isothermas de adsorción. El calor de adsorción (q_{st}) fue determinado utilizando las isothermas de adsorción evaluadas anteriormente, esta técnica es usada a altas temperaturas, así como en tiempos de contacto relativamente cortos. Las isothermas de adsorción de los distintos gases (CO_2 , NO, SO_2 , N_2 , O_2 y Ar, grado cromatográfico, INFRA) y los q_{st} fueron determinados a distintas temperaturas por medio de programas de cálculo elaborados previamente.

Tabla 2. Características y origen de las zeolitas sintéticas.

Zeolita	Tipo de estructura	Tipo de microporo	Apertura de poro, nm	Anillos	Fabricante
	FAU	3-D grande	0.74	12	
CVB600					Grace
SERP					Lab. ICUAP.
CVB5020					P. Q. Corp.
CVB720					P. Q. Corp.
	MOR	2-D grande	0.7-0.65 0.26-0.57	12 8	
MORS					Grace
	ERI	3-D pequeño	0.36-0.51	8	
ERIS					Dr. K. H. Bergk BUAP
	LTA	3-D pequeño	0.41	8	
CaA-5A					ALDRICH
NaA-4A					ALDRICH
KA-3A					ALDRICH
HEMANaCa					Lab. ICUAP
HEMANa					Lab. ICUAP
HEMAKNa					Lab. ICUAP
	MFI	3-D mediano	0.53-0.56 0.51-0.55	10 10	
CVB1502					P. Q. Corp.
CVB3020					P. Q. Corp.

CVB8020					P. Q. Corp.
ECR					Dr. K. H. Bergk BUAP

Tabla 3. Fuentes y mineralogía de zeolitas naturales (DRX).

Zeolita	Localización	Caracterización
	MOR	
MOR6N	Magdalena, Oaxaca	MOR-caolín
MOR9N	Cruillas, Tamaulipas	MOR-CLI
	ERI	
ERIN	Agua Prieta, Sonora	ERI-CLI
	CLI	
Z4	Etla, Oaxaca	CLI-MOR-cuarzo
Z8	Guaymas, Sonora	CLI-MOR-cuarzo
Z16	San Luis Potosí	CLI-MOR-cuarzo
Z17	Tehuacán, Puebla	CLI-cuarzo
Z18	Tehuacán, Puebla	CLI-cuarzo

Tabla 4. Composición química de las zeolitas estudiadas, (% en peso).

Zeolita	SiO₂	Al₂O₃	Fe₂O₃	CaO	MgO	Na₂O	K₂O	Si/Al	PxC
				LTA					
CaA-HEMA	32.30	26.80		5.90		9.30		1.20	25.50
NaA-HEMA	33.00	27.50				16.5		1.20	22.80

KA-HEMA	33.60	28.20				9.80	8.10	1.19	20.30
				FAU					
CVB720								13	
CVB5020								15	
SERP									
CVB5020SC								50	
CVCB600								2.8	
				MFI					
CVB1502						0.05		150	
CVB3020						0.05		30	
CVB8020								38	
ECR								16	
				MOR					
MORS									
MORZ6	74.23	17.64		1.02	0.76	5.17		4.20	1.94
MORZ9	72.12	11.96	0.83	1.95		5.98	1.25	5.32	5.91
				ERI					
ERIN	59.45	11.17	2.40	0.60	0.85	4.55	3.80	4.69	17.18
ERIS	63.29	15.66				1.33	2.02	3.56	17.69
				CLI					
Z4	69.91	10.94	0.20	0.70	0.20	3.80	2.80	5.63	11.45
Z8	66.60	11.12	1.57	2.01	0.50	1.20	1.30	5.28	15.70
Z16	64.70	11.90	2.28	2.03	0.78	0.74	5.10	5.43	12.47
Z17	67.07	11.31	1.21	3.57	0.68	2.90	0.52	5.22	13.56
Z18	64.65	13.10	1.25	2.10	0.60	0.70	5.10	4.35	12.50

Donde PxC son las pérdidas por calcinación.

5 |

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X EN SÓLIDOS MICROPOROSOS

Los análisis de difracción de las zeolitas sintéticas tipo LTA, FAU y MFI, Figuras 20-22, de las muestras sometidas a estudio proporcionan patrones típicos bien definidos de las zeolitas respectivas, como ha sido descrito por Treacy *et al* [80].

Los difractogramas de las zeolitas del tipo ERI, Figura 23, nos indican para la zeolita natural, (ERIN), la presencia mayoritaria de esta zeolita en mezcla con una pequeña cantidad de montmorillonita, En contraparte, el análisis de difracción de la zeolita sintética ERIS, nos indica la gran pureza que exhibe esta muestra.

El análisis de difracción de rayos X de las muestras MOR, Figura 24, nos indican que en la muestra MOR6N prevalece la presencia de la zeolita mordenita aunque existe en mezcla con caolín. Por su parte, los difractogramas correspondientes a la muestra MOR6N nos indican la presencia mayoritaria de Mordenita en mezcla con Clinoptilolita en pequeñas cantidades. En esta misma figura se observa el patrón de difracción de la zeolita sintética MORS.

Para las zeolitas naturales del tipo CLI, Figuras 25-29, se observa que los tratamientos químicos a que son sometidas estas zeolitas no afectan su estructura, prevaleciendo sus bandas características. A manera de comparación, en el difractograma que corresponde, por ejemplo, a la muestra Z4, Figura 25, se observa el difractograma de α -cuarzo obtenido con una muestra rica en este mineral [81]. Puede observarse que la señal atribuible al cuarzo ($2\theta \sim 27$), se incrementa en función del tratamiento ácido. El análisis de los difractogramas de este tipo de

zeolitas naturales nos muestra la presencia mayoritaria de clinoptilolita, seguida de trazas de cuarzo, fundamentalmente.

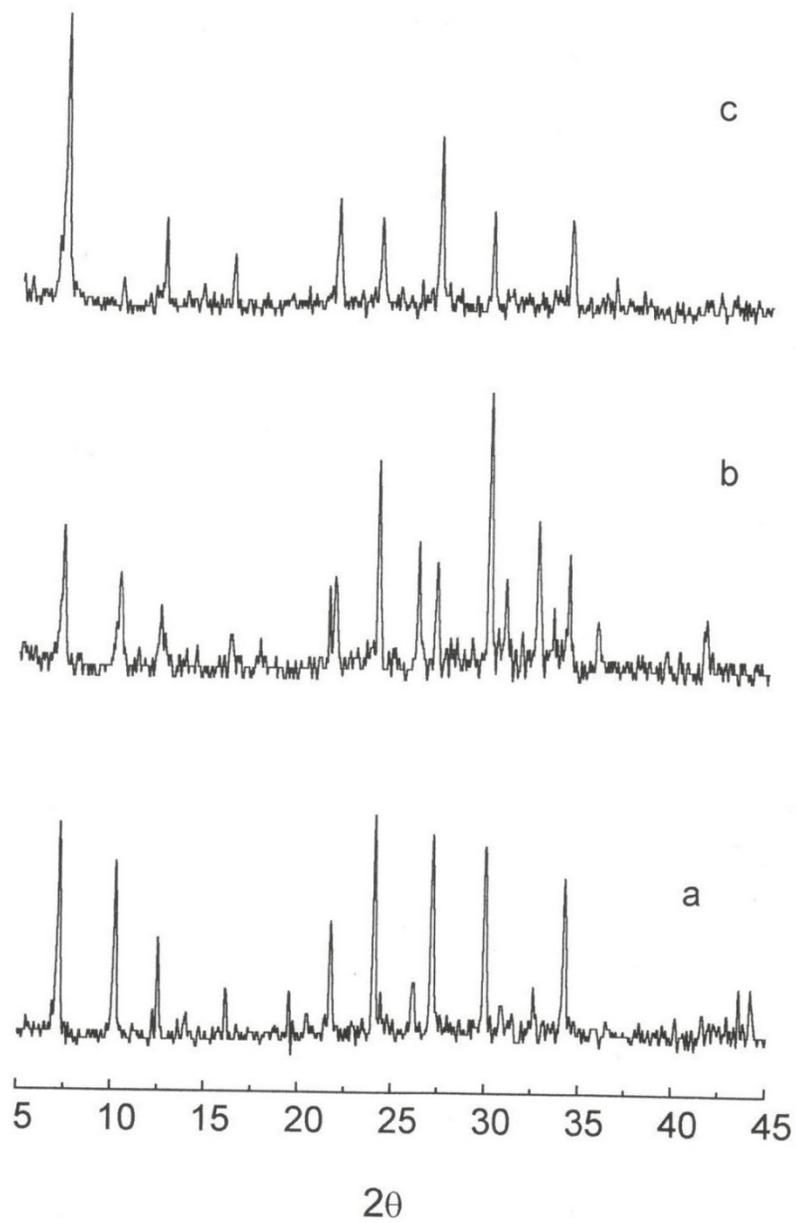


Figura 20. Difracción de Rayos X en Zeolitas LTA sintetizadas. a)NaA, b)KNaA y (c)CaNaA.

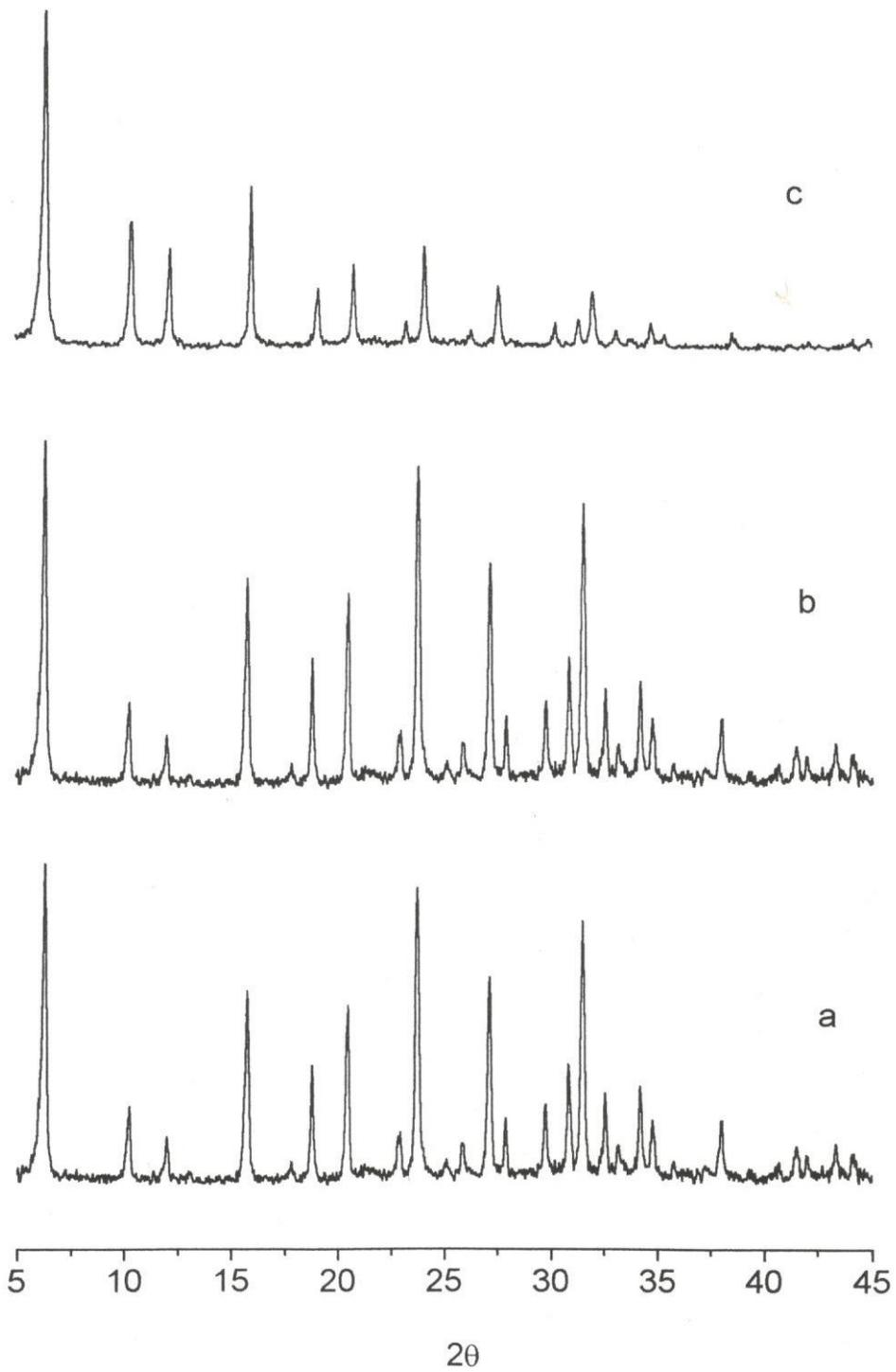


Figura 21. Difracción de Rayos X en Zeolitas FAU.
a) Grace, b) SERP y c) CVB720.

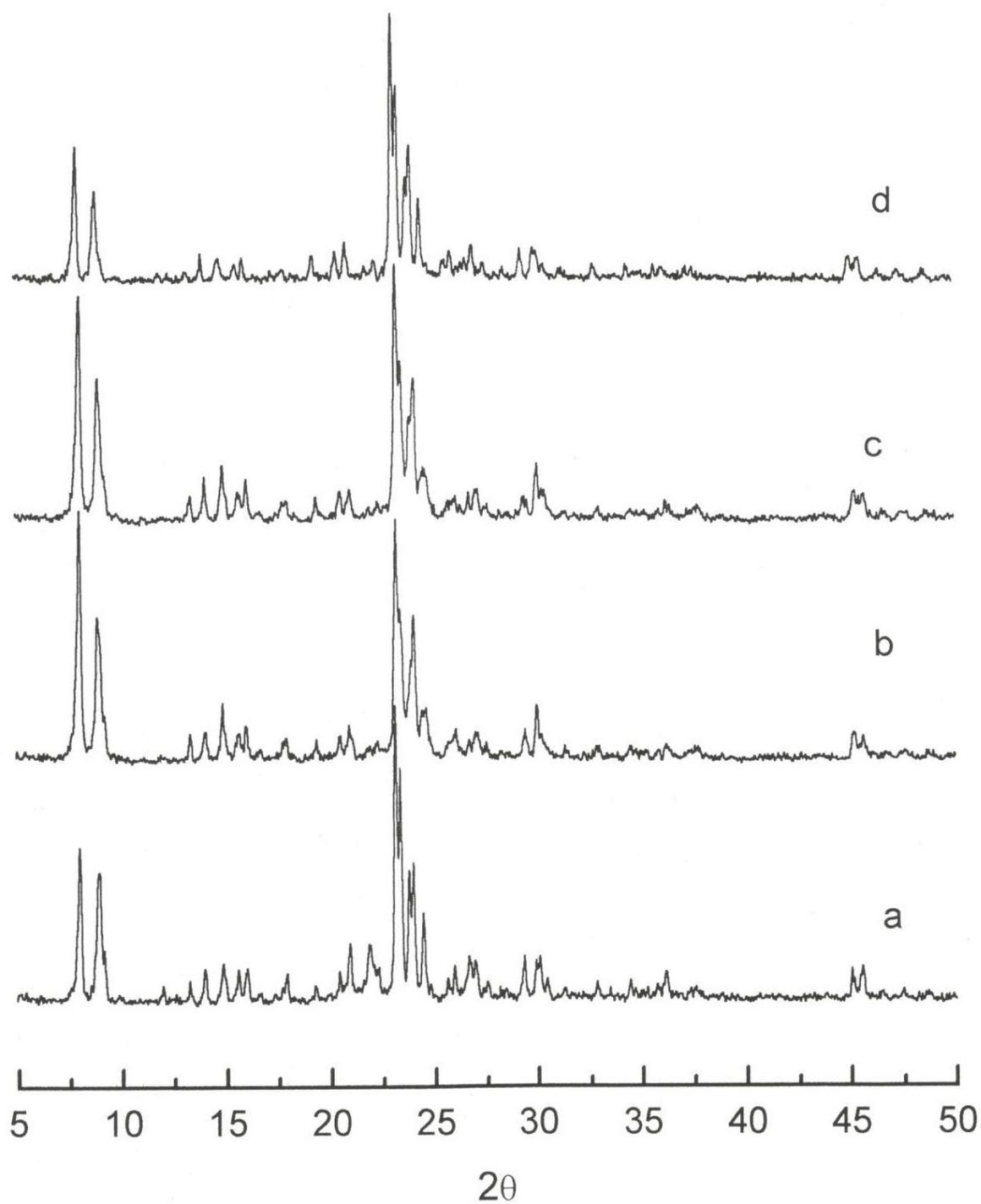


Figura 22. Difracción de Rayos X en Zeolitas MFI.
a) Sin calcinar, b) CVB3020, c) CVB1502 y d) ECR.

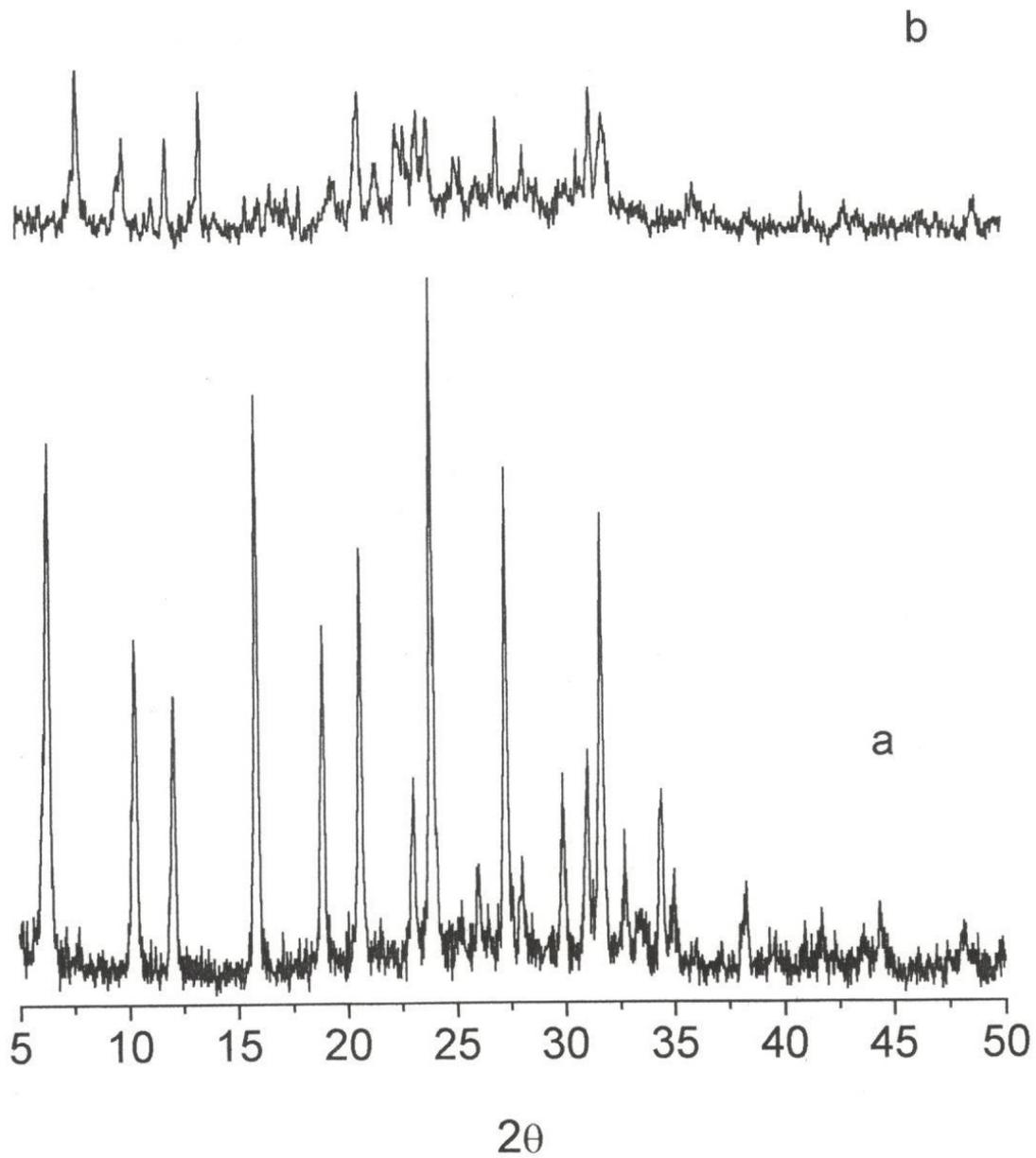


Figura 23. Difracción de Rayos X en Zeolitas ERI.
a) ERIS; b) ERIN.

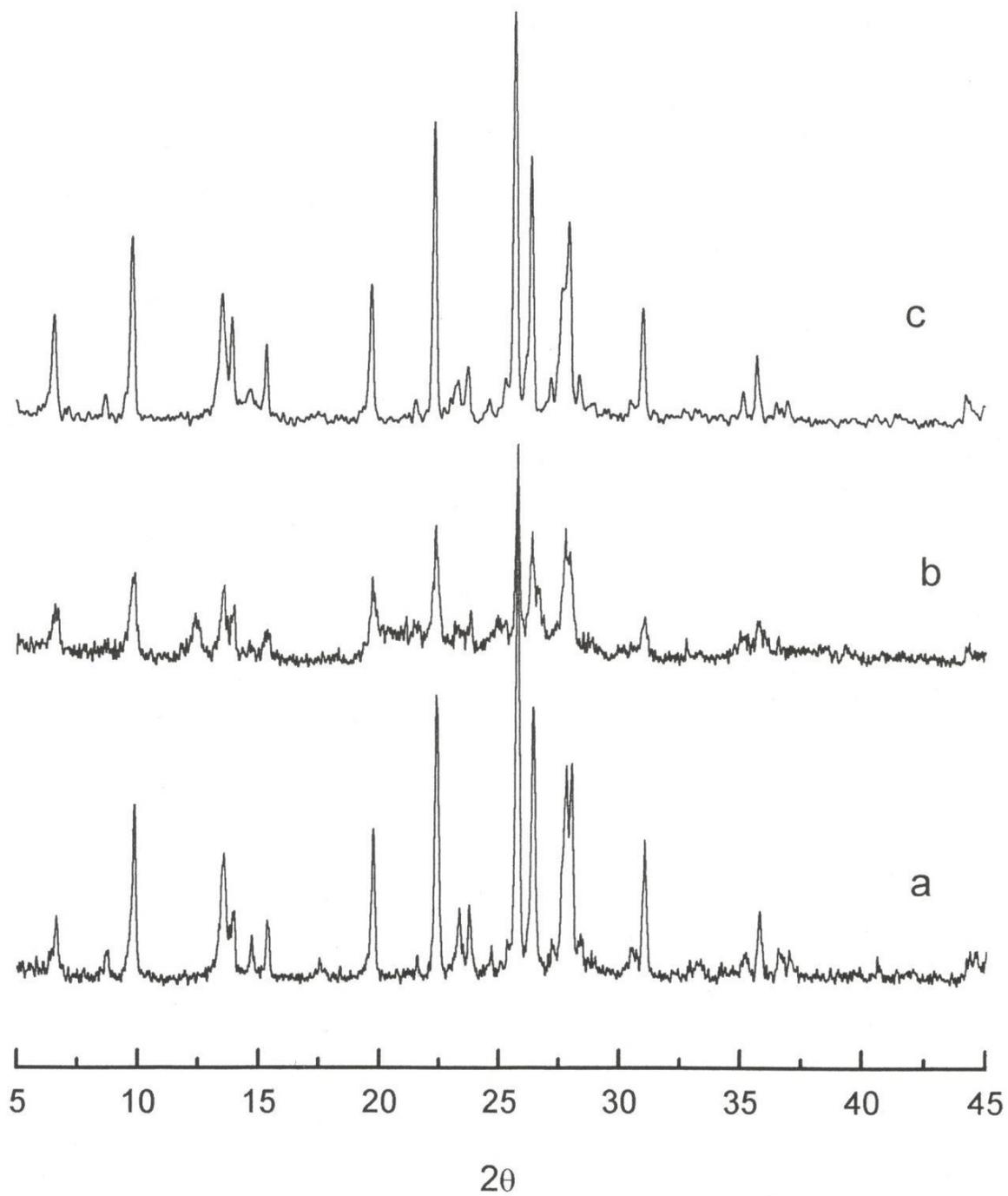


Figura 24. Difracción de Rayos X en Zeolitas MOR.
a)MORS, b)MORN6 y c)MORN9.

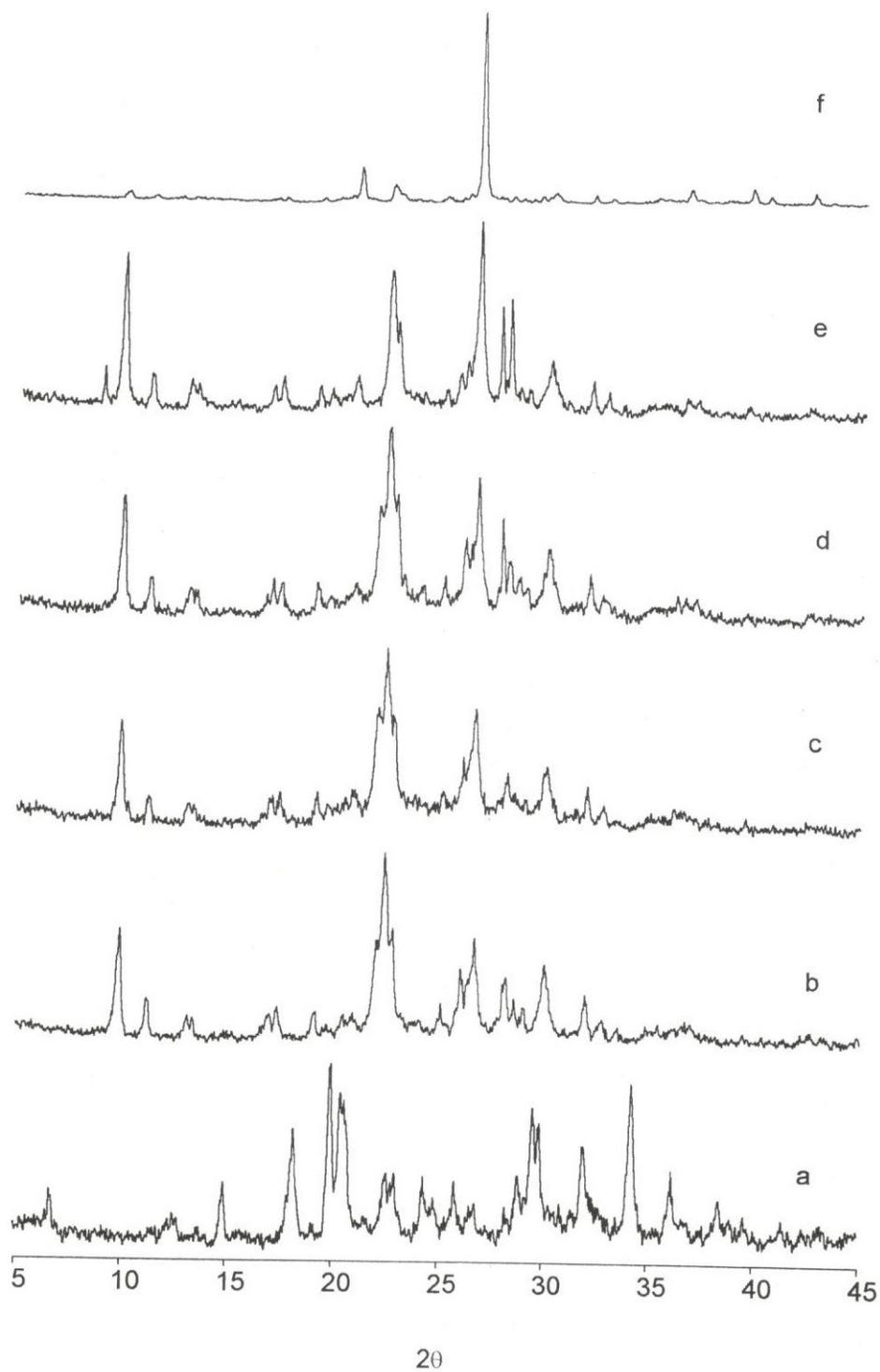


Figura 25. Difracción de Rayos X en Zeolitas Clinoptilolita Z4. a)Natural, b)M1, b)M2, c)M3, d)M4, e)M5 y f) α cuarzo.

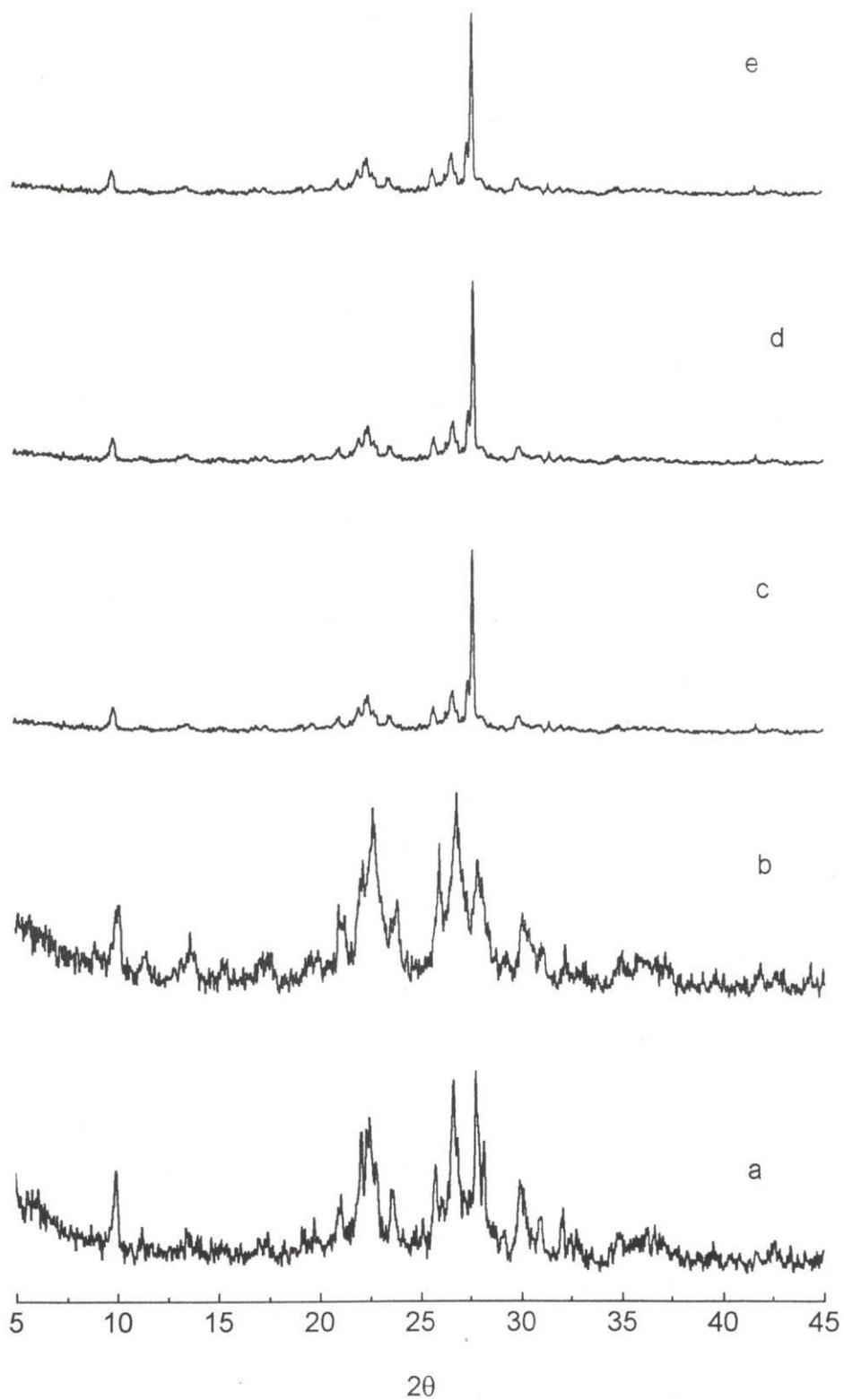


Figura 26. Difracción de Rayos X en Zeolitas Clinoptilolita Z8. a) Natural, b) M1, c) M2, d) M3 y e) M4.

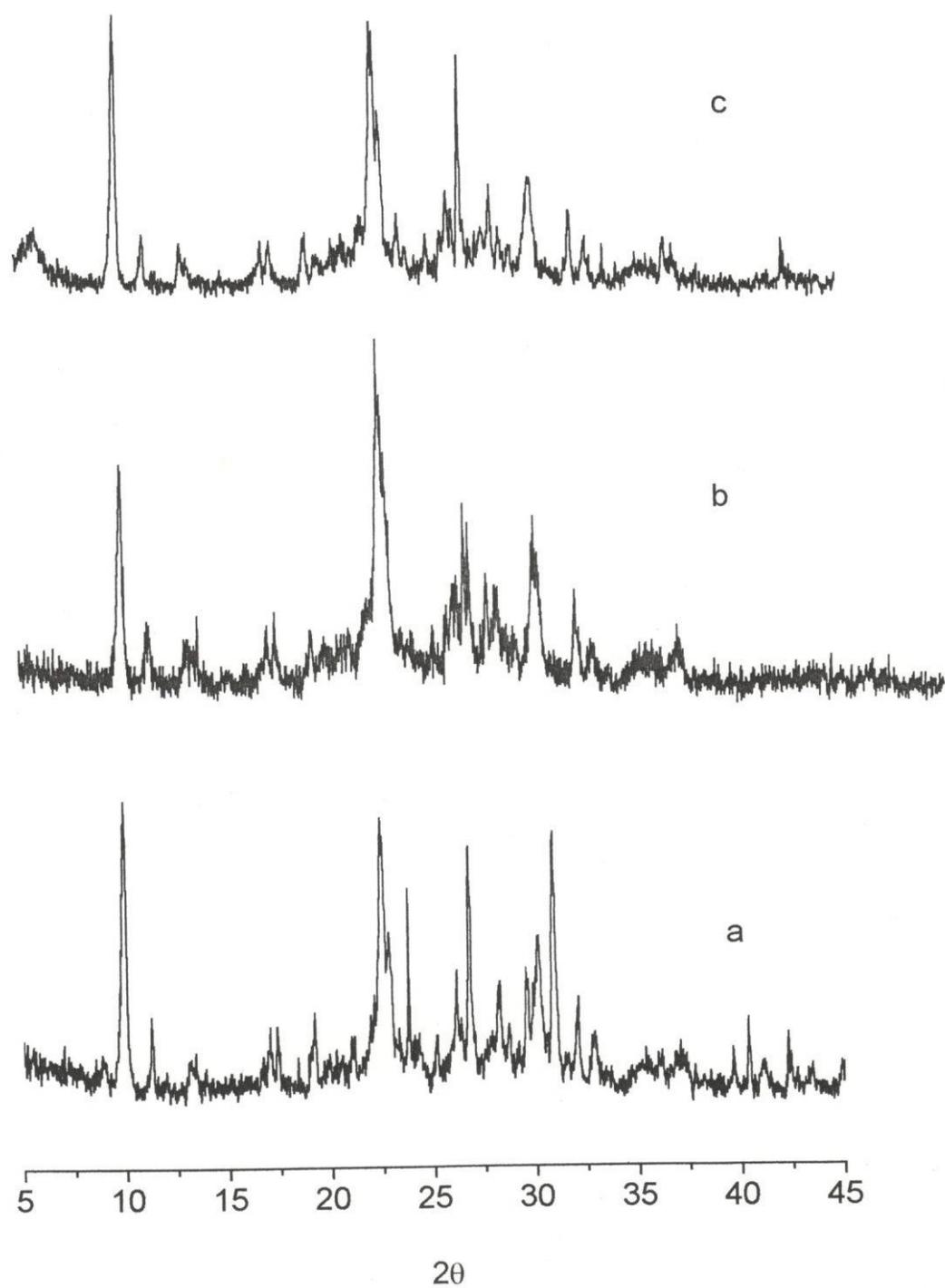


Figura 27. Difracción de Rayos X en Zeolitas Clinoptilolita Z16. a)Natural, b)M1 y c)M2.

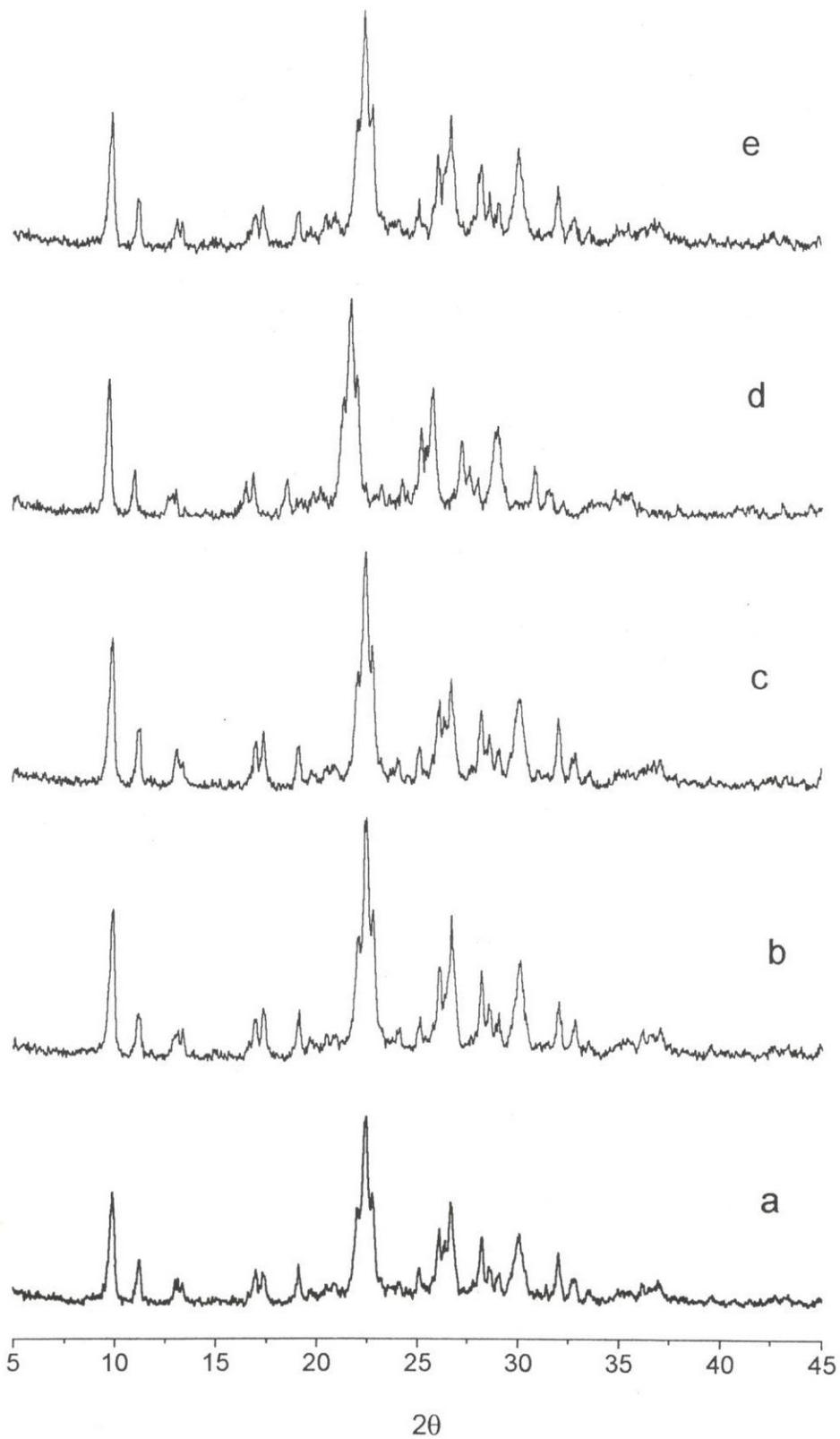


Figura 28. Difracción de Rayos X en Zeolitas Clinoptilolita Z17. a)Natural, b)M1, c)M2, d)M3 y e)M4.

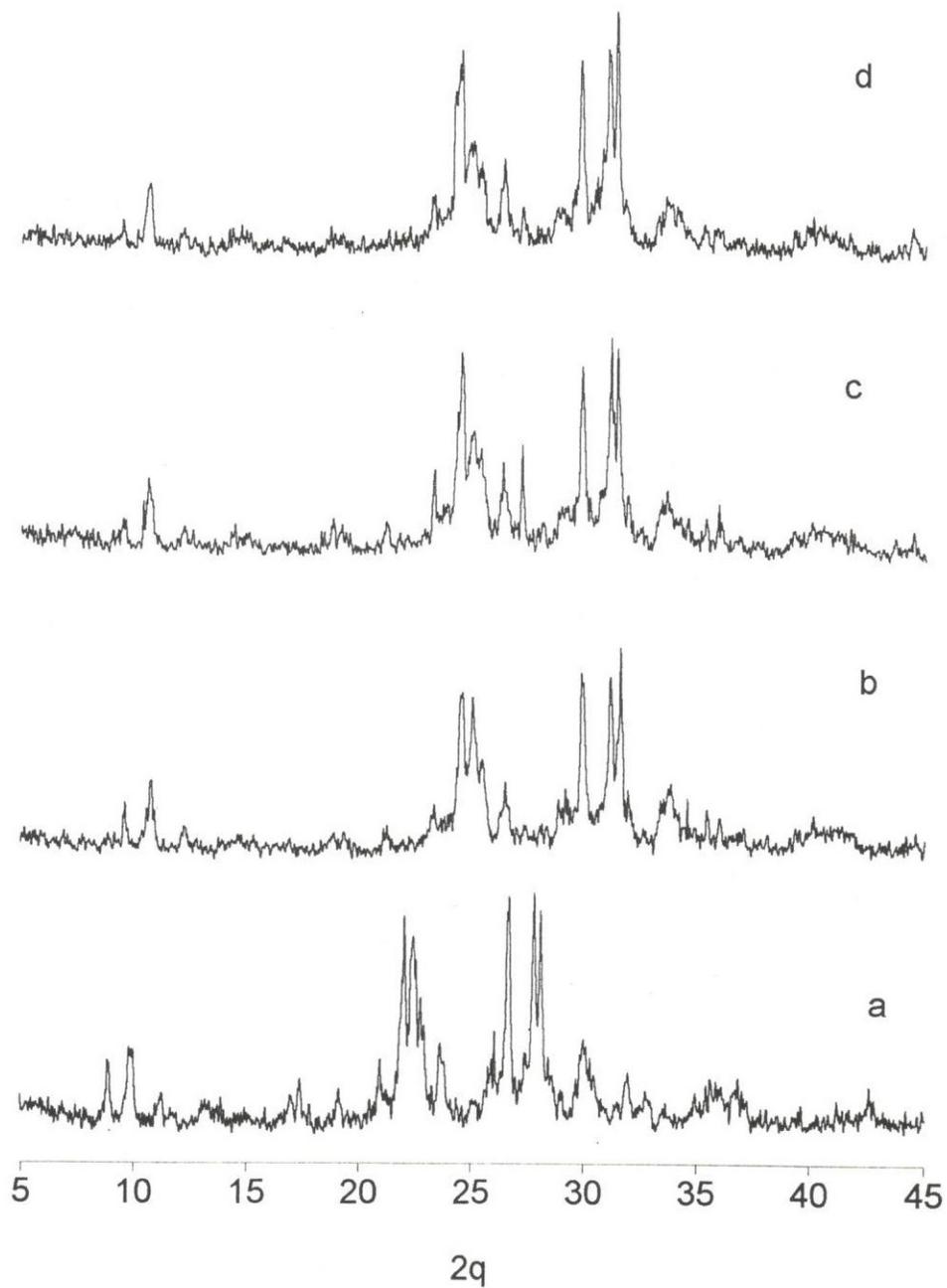


Figura 29. Difracción de Rayos X en Zeolitas Clinoptilolita Z18. a)Natural, b)M1, c)M2, d)M3 y e)M4.

5.2 ADSORCIÓN EN SÓLIDOS MICROPOROSOS

Todas las isothermas de adsorción de N_2 a 76 K en las zeolitas estudiadas son del tipo I o IV, de acuerdo a la clasificación de la IUPAC [82]. Las isothermas de adsorción de Ar a 76 K son predominantemente del tipo IV con una contribución significativa de isothermas tipo I.

Los resultados de la textura obtenidos a partir del análisis de estas curvas (Langmuir, BET, gráficos t, punto único, Gursvitch) están resumidos en las tablas respectivas. En estas tablas está contemplado también el intervalo de la p/p^0 , el cual fue considerado para estas estimaciones, así como el coeficiente de correlación lineal. El volumen de microporo W_0 ($cm^3 g^{-1}$), ha sido calculado a partir de los gráficos α_s de Sing (A), la curva universal de Boer (B), de comparación directa de Lee y Newnham (C), la isoterma diferencia (ID) y el método de Dubinin-Astakhov (DA). Los valores de los estudios de adsorción en los sólidos naturales sin tratamientos térmicos ni químicos han sido usados como los sólidos de referencia para estudiar las zeolitas naturales. En el caso de las zeolitas sintéticas, los valores de adsorción de la muestra ARCIII han sido usados como el sólido de referencia.

Los estudios de las interacciones gas-sólido de los diferentes adsorbibles a bajos grados de cobertura fueron realizados a distintas temperaturas por medio de la técnica de cromatografía de gases. Por medio de estas estimaciones se realizó el estudio del grado de interacción mediante la ecuación de Clausius-Clapeyron.

5.2.1 ADSORCIÓN DE ALTA RESOLUCIÓN EN SÓLIDOS MICROPOROSOS

Las estimaciones de adsorción en la interfase gas/sólido continúan siendo una de las técnicas más populares para el estudio de sólidos porosos.

Los mecanismos del llenado de microporos son una de las áreas de mayor interés, tanto teórica como experimental en el estudio de las interacciones gas/sólido. En particular, existen diversos grupos de investigadores enfocados a las simulaciones moleculares, los cuales están trabajando en el proceso de llenado de

microporos, en la zona de muy bajas presiones relativas, p/p^0 . Seaton *et al* por ejemplo [83], han incorporado la conectividad de estos poros y las fases metaestables vapor/líquido en sus estudios de simulación para explorar la histéresis de adsorción en diversos sólidos.

Los posibles mecanismos contemplados en el llenado de microporos en carbones han sido analizados experimentalmente por Kaneko *et al* [84]. En esta propuesta han relacionado a la formación de monocapas en las paredes en los supermicroporos con el establecimiento de escalonamientos en las isothermas de adsorción de N_2 a 76 K. Cuando se lleva a cabo la formación completa de la monocapa, esta es acompañada por un cambio de fases, a un estado sólido desordenado, similar al observado para la adsorción de N_2 en grafito y carbón grafitizado a p/p^0 altas.

Como resultado de estas investigaciones se ha propuesto un posible mecanismo para tratar de esclarecer este comportamiento, el cual se ha nombrado “llenado de microporos en multietapas” (MSMF). En este mecanismo está contemplado, tanto el llenado primario como el llenado secundario de los microporos de Sing *et al* [85].

El mecanismo de adsorción inducida de Amaresekera *et al* [86], considera que el llenado secundario se realiza en poros que presenten 3 o 4 veces el diámetro molecular (σ) de la molécula de adsorbato.

Grandes avances han sido realizados en el desarrollo de equipos automáticos para la medición de las isothermas de adsorción, pero no ha sido fácil obtener resultados confiables.

Muchos intentos han sido realizados para identificar y caracterizar el mecanismo del llenado de microporos. Una aproximación adecuada considera la comparación en la forma de la isoterma del adsorbente problema con la isoterma estándar determinada en un sólido de referencia. Este procedimiento es confiable sólo si los datos de adsorción son de alta calidad y sí además son obtenidos sobre un intervalo detallado de la isoterma de adsorción. Para realizar progresos adicionales en la interpretación de las isothermas de adsorción es necesario emplear

técnicas más refinadas que las convencionalmente usadas. Debido a esto es necesario realizar mediciones de adsorción de alta resolución (HRADS)[87].

Algunos autores remarcan la importancia sobre la determinación de las isothermas de adsorción en muy bajos niveles de cobertura o al llenado de microporos, en la zona de muy $< p/p^0$. Con el fin de estudiar esta zona mediciones de adsorción de alta resolución han mostrado ser de mucha utilidad para la caracterización en las propiedades de adsorción de cierto tipo de sólidos microporosos como las zeolitas y algunos tamices moleculares grafitados.

Otros beneficios de este tipo de instrumentos automatizados es el estudio detallado del curso de la isoterma de adsorción, que puede ser analizado sobre un intervalo preestablecido de p/p^0 .

Mediciones adicionales de adsorción de distintos gases a $< p/p^0$ son necesarias para ayudar a aclarar los mecanismos del llenado de microporos en un nivel molecular.

Aunque la adsorción de gases ha sido estudiada en forma muy extensa para caracterizar materiales microporosos, muchas isothermas publicadas en la literatura contienen comparativamente pocos datos experimentales a $p/p^0 < 10^{-2}$ y aún muy pocos datos a $p/p^0 < 10^{-4}$ [88].

5.2.2 DESCRIPCIÓN DEL LLENADO DE CAVIDADES ZEOLÍTICAS EN LA ZONA DE ALTA RESOLUCIÓN.

En la Figura 30 se observan las isothermas de adsorción de alta resolución de N_2 a 76 K en las zeolitas sintéticas ERIS (poro pequeño), MFI-CVB3020 (poro mediano) y dos zeolitas FAU (poro grande), CVB5020 y SERP.

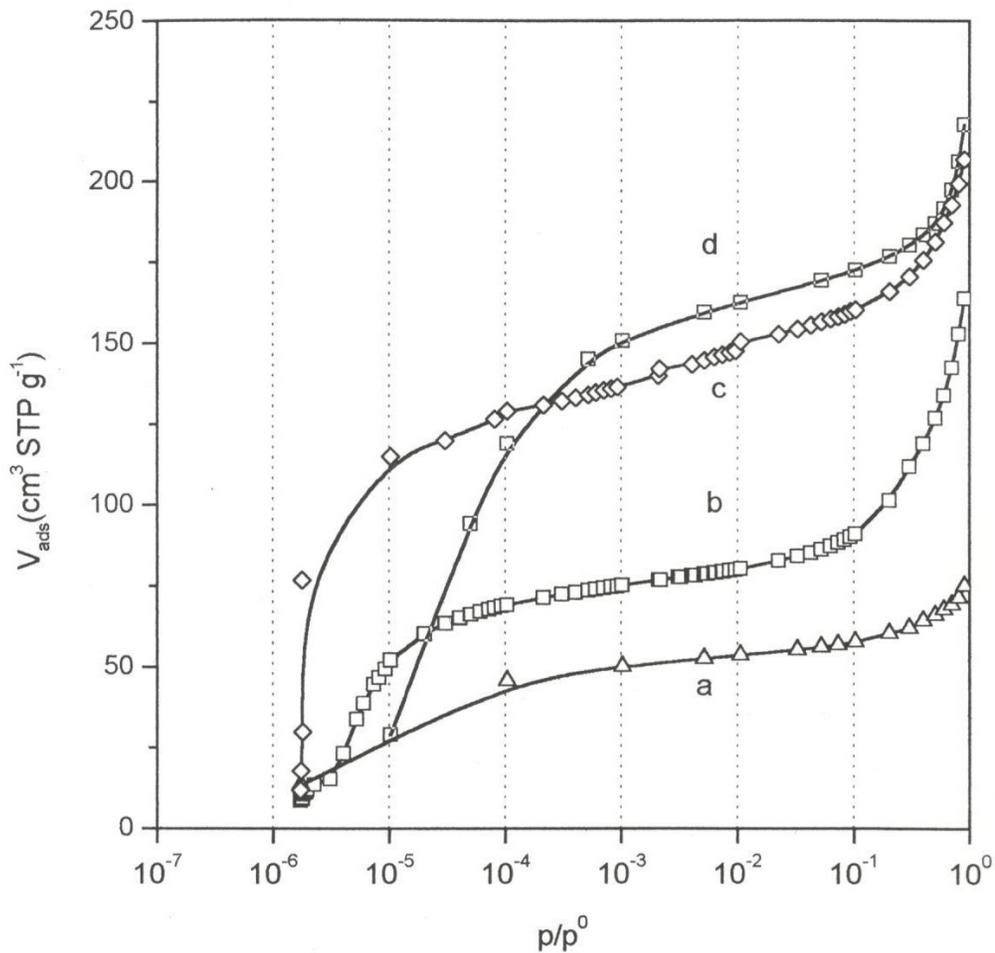


Figura 30. Isothermas de adsorción de alta resolución de N_2 a $76^\circ K$ en zeolitas sintéticas. a)ERIS, b)CVB8020, c)CVB5020 y d)SERP.

Para analizar la zona de baja presión de las isothermas de adsorción todas las curvas están graficadas en escala logarítmica, en el intervalo $10^{-7} < p/p^0 < 1$.

Para las zeolitas del tipo ERI se observa que por medio del comportamiento en las isothermas de adsorción se establece que el incremento en la capacidad de adsorción, en la zona $10^{-6} < p/p^0 < 10^{-4}$, se atribuye al proceso primario de llenado de microporos o ultramicroporos, que son ventanas elípticas de ocho miembros que comunican a las supercajas en forma de zig-zag a lo largo del eje c de los cristales (sistema de canales que comunican a las cavidades, ver Figuras 15 y 16). Las isothermas de adsorción de N_2 presentan la forma convencional para sólidos ultramicroporosos, con una sección casi vertical, indicando un incremento en el potencial de adsorción. Este efecto no puede ser atribuido al solapamiento de los potenciales de las paredes de los poros adyacentes sino a la ocupación de los ultramicroporos. Este tipo de poros se ocupan inicialmente debido a que son muy energéticos, en ellos las fuerzas adhesivas son de particular importancia. Esto es seguido de un aumento gradual en la capacidad de adsorción atribuible al llenado de los supermicroporos o llenado secundario, en la zona de $10^{-4} < p/p^0 < 10^{-1}$. Esta etapa de llenado de microporos se atribuye a la interacción entre las moléculas adsorbidas a través de fuerzas cohesivas en las grandes cavidades. Este efecto se debe básicamente a que este tipo de sólidos presentan poros uniformes elípticos con dimensiones en el intervalo de 0.35-0.52 nm, equivalentes a 1 o 2 diámetros moleculares.

En esta misma Figura 30, se observa la isoterma de alta resolución que corresponde a la zeolita sintética MFI-CVB8020. Se observa de esta isoterma que el proceso de llenado primario se realiza en la zona $10^{-6} < p/p^0 < 5 \times 10^{-5}$. El incremento en la capacidad de adsorción en esta zona está asociado al llenado de poros de dimensiones moleculares o ultramicroporos, que en el caso de esta zeolita son los canales senoidales con poros elípticos con dimensiones de 0.51- 0.54 nm. Un proceso alterno de llenado de microporos primario se realiza en la zona $5 \times 10^{-5} < p/p^0 < 10^{-2}$, que corresponde al llenado de los canales angostos con dimensiones de 0.54-0.56 nm. Las intersecciones, con diámetros del orden de 0.8 nm, son llenadas por medio del mecanismo de llenado de microporos secundario, en la zona $10^{-2} < p/p^0 < 10^{-1}$.

Asimismo, en esta figura, se observan las isotermas de adsorción de alta resolución que corresponden a las zeolitas del tipo FAU (CVB5020 y SERP). En este caso, el incremento en la capacidad de adsorción o la zona inclinada de la isoterma de adsorción se realiza en la zona $2 \times 10^{-6} < p/p^0 < 10^{-5}$, para la zeolita CVB5020 y $10^{-5} < p/p^0 < 10^{-3}$, para la zeolita SERP. Este comportamiento en la isoterma de adsorción nos indica que el proceso de llenado de ultramicroporos se está realizando en esta zona de p/p^0 . Este efecto puede ser asociado a la ocupación de los canales o constricciones que unen a las grandes supercajas o cajas α que constituyen estas estructuras. El proceso de llenado secundario de microporos se realiza en la zona de $10^{-5} < p/p^0 < 10^{-1}$, para la zeolita CVB5020 y $10^{-5} < p/p^0 < 10^{-1}$ para la zeolita SERP. En esta parte del llenado de microporos se ocupan las cajas α debido a que presentan dimensiones de 0.74 nm y por lo tanto son accesibles a las moléculas del N_2 .

En la Figura 31 se observan las isotermas de adsorción de alta resolución de N_2 a 76 K en zeolitas del tipo CLI, modificadas químicamente. De estos gráficos se observa que el incremento en la capacidad de adsorción es más notorio para las zeolitas Z17M4. El proceso de llenado primario en esta zeolita se realiza en el intervalo $5 \times 10^{-5} < p/p^0 < 10^{-3}$. En esta zona se están llenando los ultramicroporos o constricciones que unen a los canales A, B o C. En la zona $6 \times 10^{-3} < p/p^0 < 10^{-1}$ se realiza el proceso de llenado secundario en las intersecciones I_1 e I_2 .

Las isotermas de adsorción de Ar a 76 K en zeolitas del tipo ERI (N y S), MORS y Z17M4, Figura 32, presentan un comportamiento similar al mostrado cuando el adsorbible es N_2 . Sin embargo la comparación de las isotermas de adsorción de N_2 y Ar a 76 K de las zeolitas ERI (N y S) y Z17 (N y M), nos proporcionan evidencias de una mayor capacidad de adsorción para N_2 que para Ar, atribuible al carácter cuadrupolar del N_2 .

Para estudiar el efecto en el comportamiento en el tiempo de equilibrio aparente establecido en el sistema de adsorción se ha graficado el volumen de adsorción contra el tiempo de equilibrio aparente para muestras del tipo CLI modificadas químicamente, (Z4M4, Z8M2 y Z17M4), Figura 33. De esta figura puede

ser observado el establecimiento de una primera zona, a tiempos de equilibrio bajos, donde se lleva a cabo un proceso de llenado muy rápido, que se lleva a cabo en los ultramicroporos (Intersecciones I_1 y I_2). Este fenómeno es seguido de la formación de una región más extendida (especialmente en el caso de la muestra Z17M5), donde el grado de adsorción es muy lento. Este comportamiento nos proporciona evidencias sobre la lenta difusión de las moléculas de adsorbato dentro de los canales A, B y C de las clinoptilolitas modificadas debido al bloqueo que existe en las intersecciones entre los canales. Una zona más pronunciada es alcanzada en la isoterma de adsorción, una vez que los microporos son completamente llenados y la adsorción de multicapas y el fenómeno de condensación capilar se lleva a cabo en los meso y macroporos. Por otro lado, la cinética de desorción es mucho más rápida nuevamente en la zona de altas p/p^0 (evaporación capilar y desorción de las multicapas) y llega ser muy lenta cuando se alcanza la región de los microporos (bajas p/p^0). En efecto, los tiempos de equilibrio de desorción son extremadamente grandes para puntos experimentales dentro del intervalo de la zona HRADS.

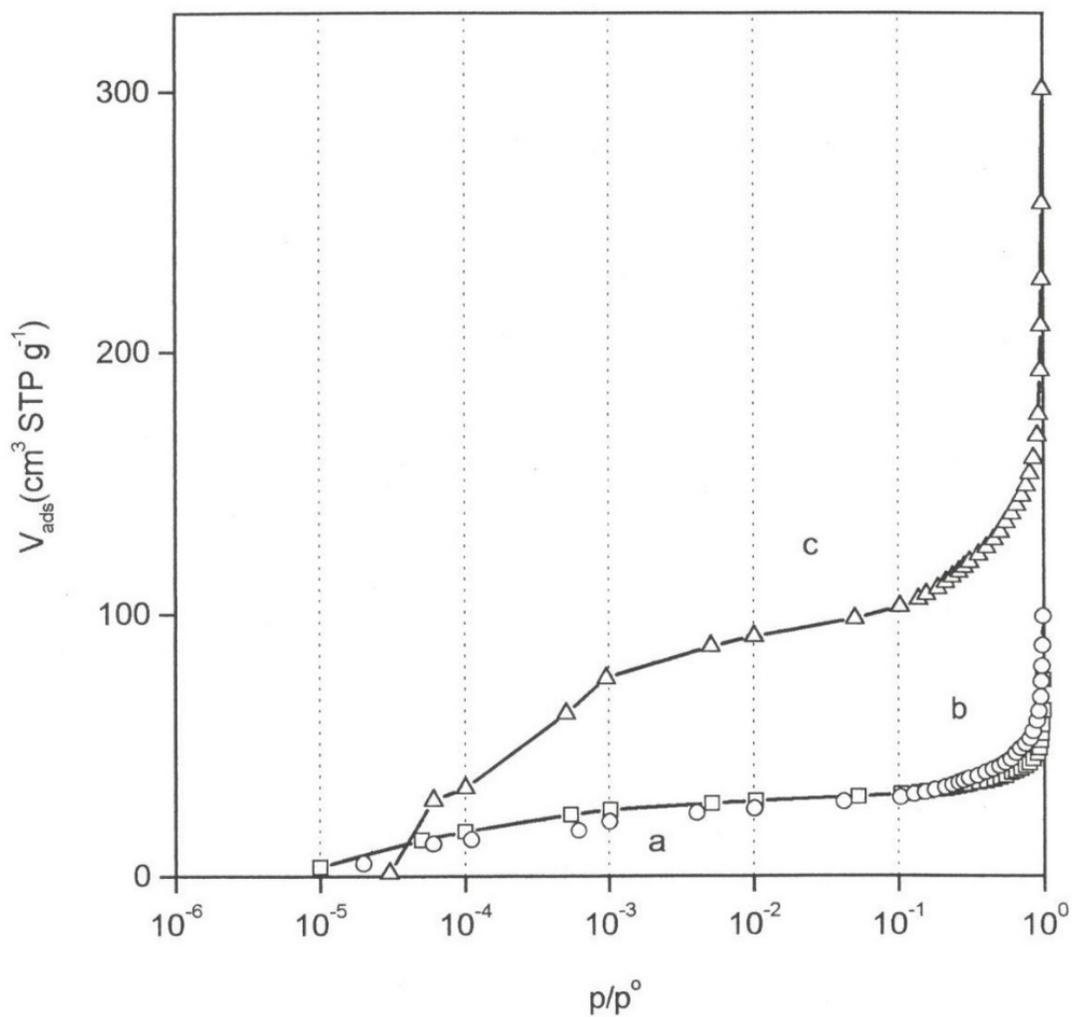


Figura 31. Isothermas de adsorción de alta resolución en zeolitas naturales Clinoptilolitas modificadas químicamente. a)Z4M5, b)Z8M5 y c)Z17M5.

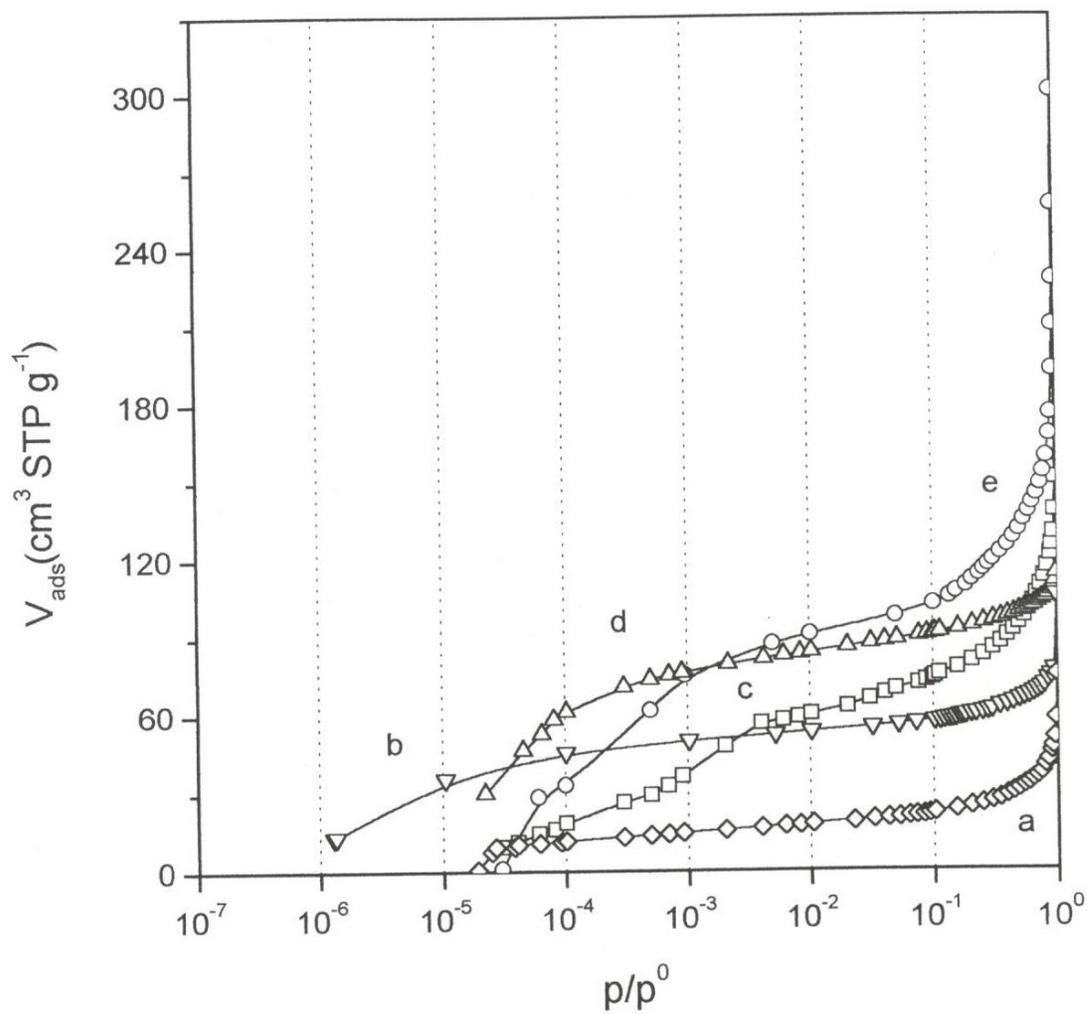


Figura 32. Isothermas de alta resolución de N_2 y Ar a 76°K en zeolitas. a) MOR9N- N_2 , b) ERIS- N_2 , c) Z17M4-Ar, d) ERIS-Ar y e) Z17M4- N_2 .

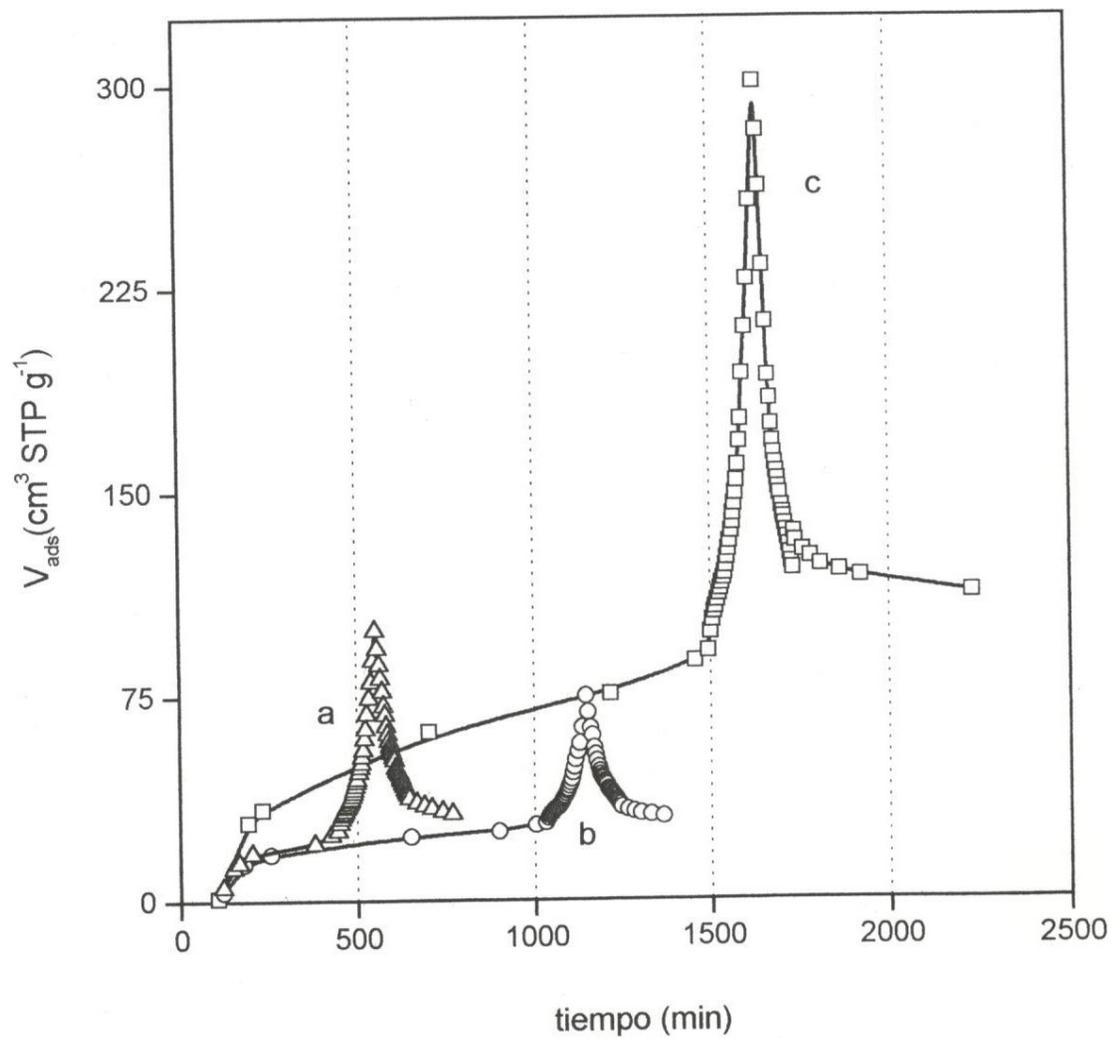


Figura 33. Equilibrio de adsorción aparente en zeolitas CLI modificadas químicamente.

5.3 HISTÉRESIS DE ADSORCIÓN EN MICROPOROS

Ciclos de histéresis de adsorción a baja presión han sido observados en la adsorción de distintos gases y vapores por una amplia variedad de adsorbentes, incluyendo, carbones, arcillas, vidrios porosos, geles inorgánicos y zeolitas.

En muchos sistemas, especialmente en los que contienen microporos, se observa que los ciclos de histéresis de adsorción permanecen a las más bajas presiones alcanzables. La adsorción en los microporos puede ocurrir por condensación más que por el fenómeno de la adsorción en multicapas. La condensación en poros que presentan una amplitud inferior a 2 nm corresponde a menos de cinco moléculas entre las paredes del poro. Debido a esto el modelo de Kelvin es inapropiado para este tipo de adsorción, ya que no existe un equilibrio de fases con propiedades continuas de tensión superficial y volumen molar. El parámetro crítico que controla la isoterma de adsorción en los sistemas microporosos es la relación del tamaño de poro/tamaño de la molécula adsorbida.

Debido a que el N_2 es el adsorbible más común para la caracterización de estructuras porosas, se supone que éste se comporta como un líquido condensado en una superficie plana. En sistemas microporosos como las zeolitas, estas suposiciones no son muy claras. Por lo que es recomendable trabajar con una serie de adsorbibles, es decir, Ar, CO_2 y algunos hidrocarburos, que funcionen como sondas moleculares. Actualmente son reconocidos dos tipos de ciclos de histéresis a baja presión.

El primer tipo de ciclo de histéresis a baja presión se extiende a intervalos de muy baja p/p_0 y ha sido asociado a:

- La difusión del adsorbato a través de las constricciones que presenta el adsorbente.

- La distorsión inelástica del adsorbente, atribuido a hinchamientos de sus partículas constituyentes, ocasionado por el aumento en la presión durante las mediciones de los puntos experimentales en el curso de la isoterma de adsorción, entre los pequeños agregados de las partículas.
- La naturaleza de los enlaces entre el adsorbato y el adsorbente, que pueden ser interacciones de tipo químico.

Algunos autores ofrecen la explicación tentativa que la aparición de este tipo de histéresis esta asociado con el desarrollo de diferentes estructuras superficiales [89]. Mención especial merece el trabajo desarrollado por Mather *et al* [90], en donde se hace notoria la clasificación de este tipo de ciclos de histéresis a baja presión.

Ciclos de histéresis abiertos en zeolitas MORS y Z17M son mostrados en las Figuras 34-35. De estas figuras se observa que en las isotermas que corresponden a las zeolitas clinoptilolitas modificadas, existe una transición de un ciclo de histéresis a alta presión (HAP) a un ciclo de histéresis a baja presión (HBP). En el intervalo de $10^{-6} < p/p^0 < 1$, Figura 36, el llenado de microporos más angostos o constricciones en las muestras modificadas es evidente. El efecto en la HBP, proporciona un buen ejemplo de difusión restringida del adsorbato a través de las constricciones en los microporos, como una característica distintiva de las isotermas de adsorción de N₂ en las zeolitas modificadas, donde las moléculas de adsorbato son similares en tamaño a las constricciones. La adsorción de gases en poros de estas dimensiones conduce al llenado inicial de las constricciones en forma espontánea, debido a un incremento en el potencial de adsorción.

Para cuantificar esta característica, la altura relativa (H) de las HBP ha sido evaluada como la diferencia entre el volumen adsorbido en las ramas de desorción (V_d) y adsorción (V_a) a $p/p^0 \sim 0.15$. Los resultados de esta evaluación están listados en la Tabla 5.

$$H = (V_d - V_a) / V_d \quad \dots (60)$$

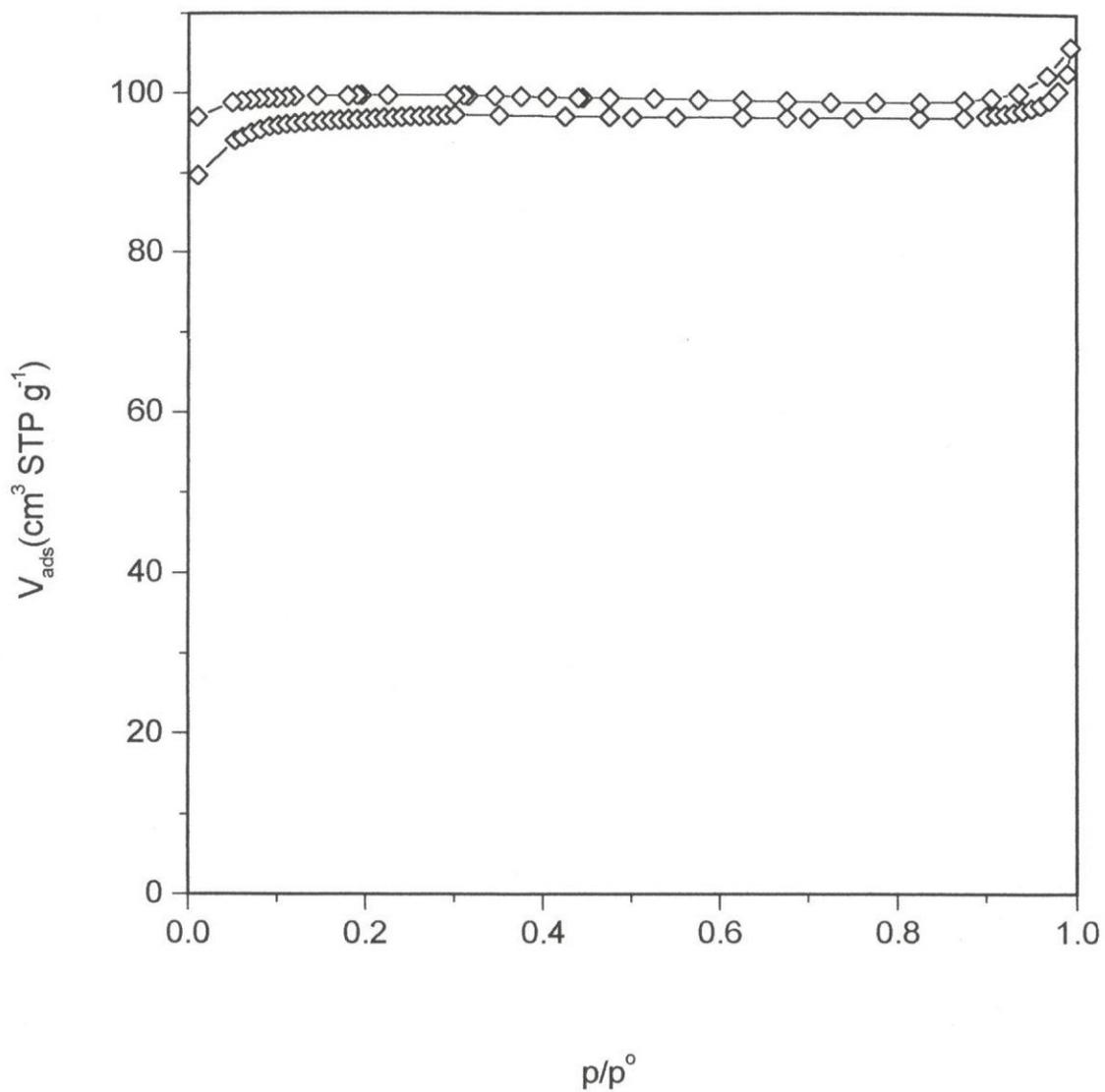


Figura 34. Isotherma de adsorción de N₂ a 76 °K en zeolita MORS.

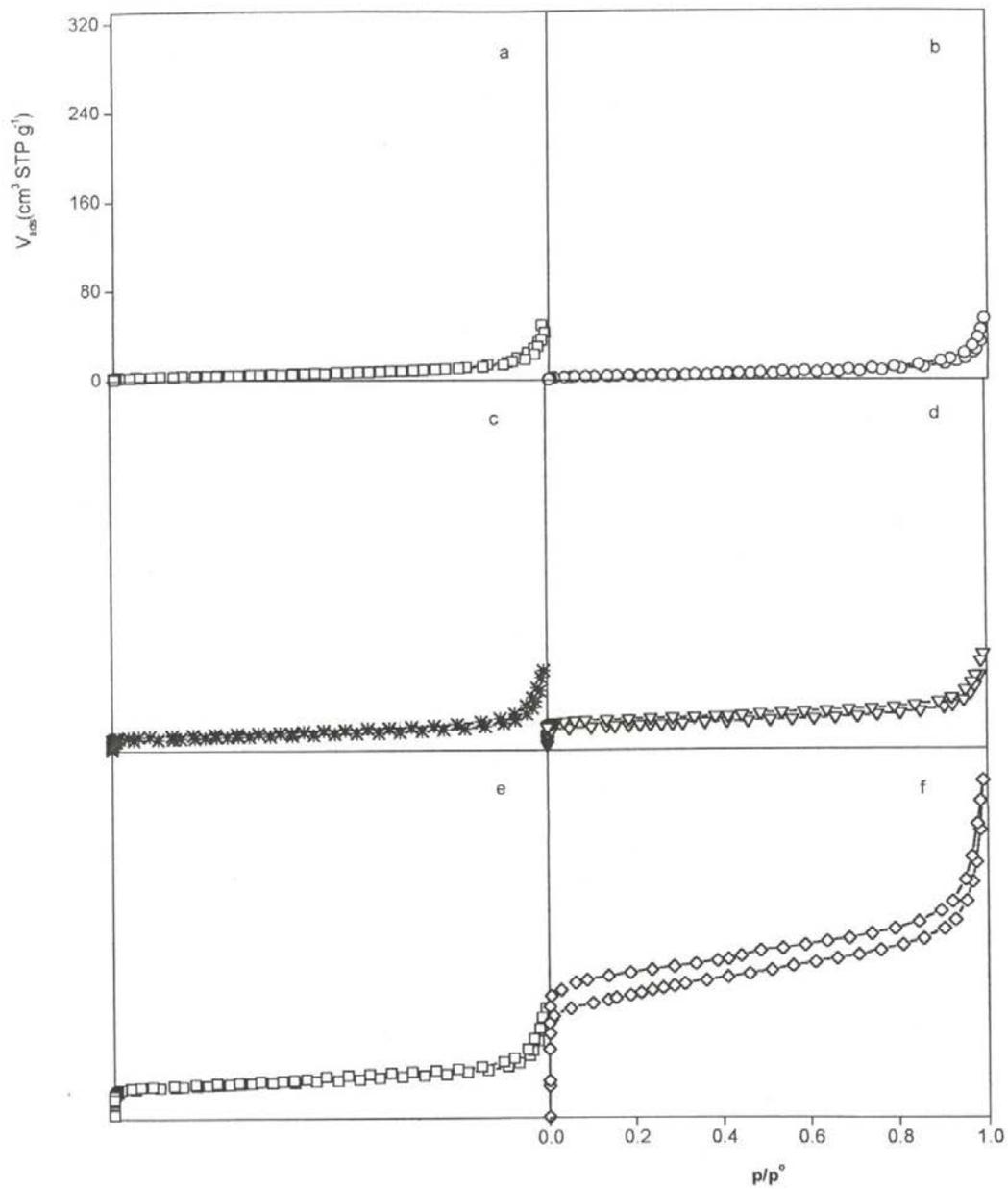


Figura 35. Isothermas de adsorción de N_2 a 76°K en Zeolitas Clinoptilolita Z17. a)Natural, b)M1, c)M2, d)M3, e)M4 y f)M5.

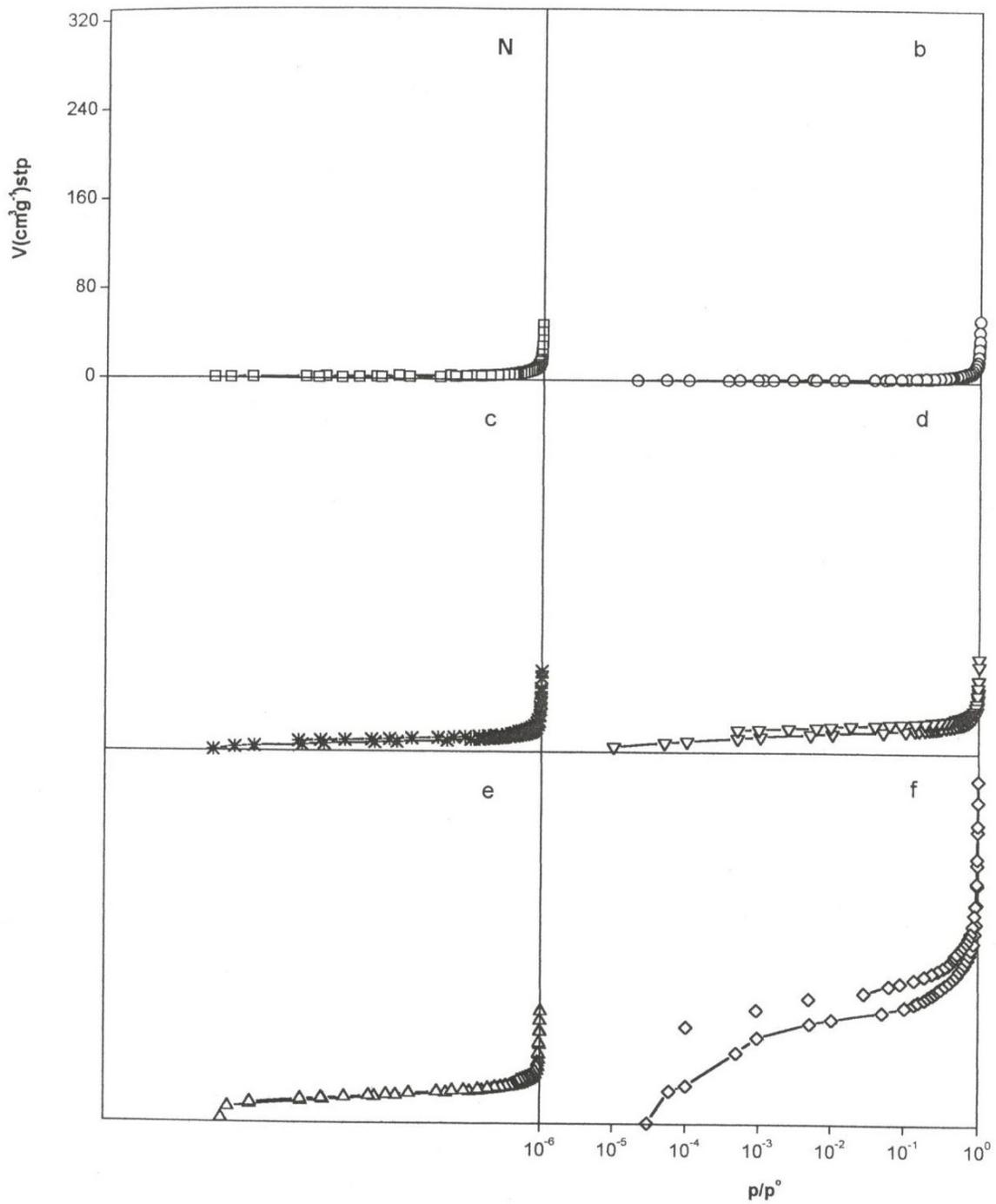


Figura 36. Histéresis a baja presión en zeolitas Z17 modificadas.

Tabla 5. Evaluación de HBP en zeolitas clinoptilolitas Z17

Adsorbente	Vd cm³ g⁻¹	Va cm³ g⁻¹	Vd-Va cm³ g⁻¹	H
N	4.4	4.208	0.192	0.043
M1	52	44.619	7.192	0.141
M2	60.195	53.507	6.687	0.111
M3	63	59.006	3.993	0.063
M4	52	45.583	6.417	0.123

Estos resultados confirman que existe un notable incremento en este parámetro cuando el sólido empieza a ser modificado (M1) y después esta propiedad sufre una decaimiento hasta el sólido M3; el posterior aumento de esta propiedad para el sólido M4, está vinculada directamente con el proceso de dealuminización y decationización.

Con el fin de proporcionar mayores evidencias en el estudio sobre el efecto de histéresis a baja presión, isothermas de Ar a 76 K fueron realizadas en zeolitas Z17M4, Figura 37. Los resultados nos indican que el ciclo de histéresis persiste aún en la zona de baja presión, como en el caso de N₂. Este efecto se atribuye a la existencia de impedimentos estéricos en los cuellos o constricciones de los microporos.

Isothermas de adsorción de N₂ a 76 K en zeolitas MFI (CVB1502, CVB3020) son mostradas en la Figura 38. Se observa que las isothermas obtenidas para estas zeolitas corresponden a isothermas tipo VI, según la clasificación de la IUPAC. Las características más distintivas de este tipo de isothermas es la presencia de

escalonamientos en la zona $0.09 < p/p^0 < 0.24$. Este comportamiento está asociado a la uniformidad en la superficie (superficies homogéneas) de este tipo de adsorbentes y puede ser atribuido a una reorientación (o redistribución cooperativa) de las moléculas en las intersecciones o a la heterogeneidad de los sitios de adsorción. Este efecto da lugar a una transición de fluido \Rightarrow sólido del adsorbato (de monoclinica \Rightarrow ortorrómbica) [91].

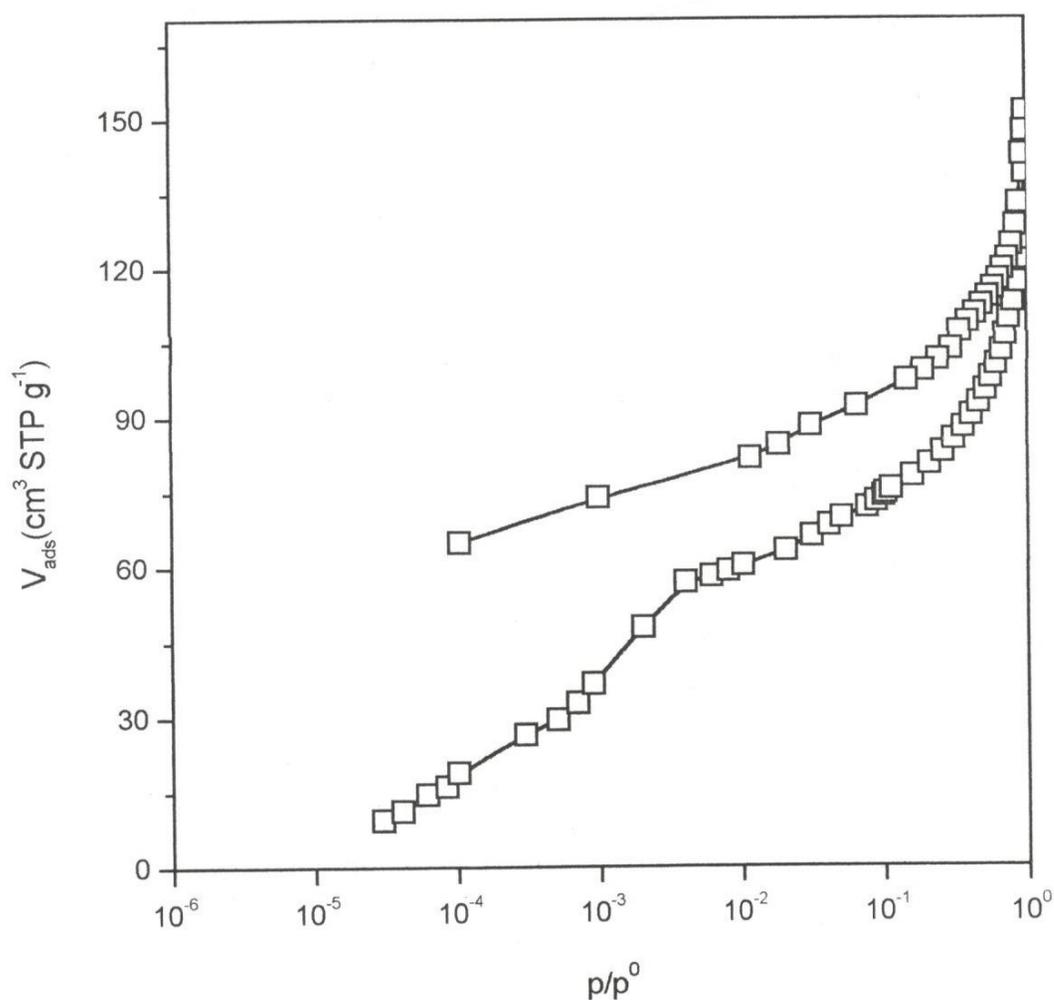


Figura 37. Isotherma de adsorción de Ar a 76 °K en zeolitas Clinoptilolita Z17M4.

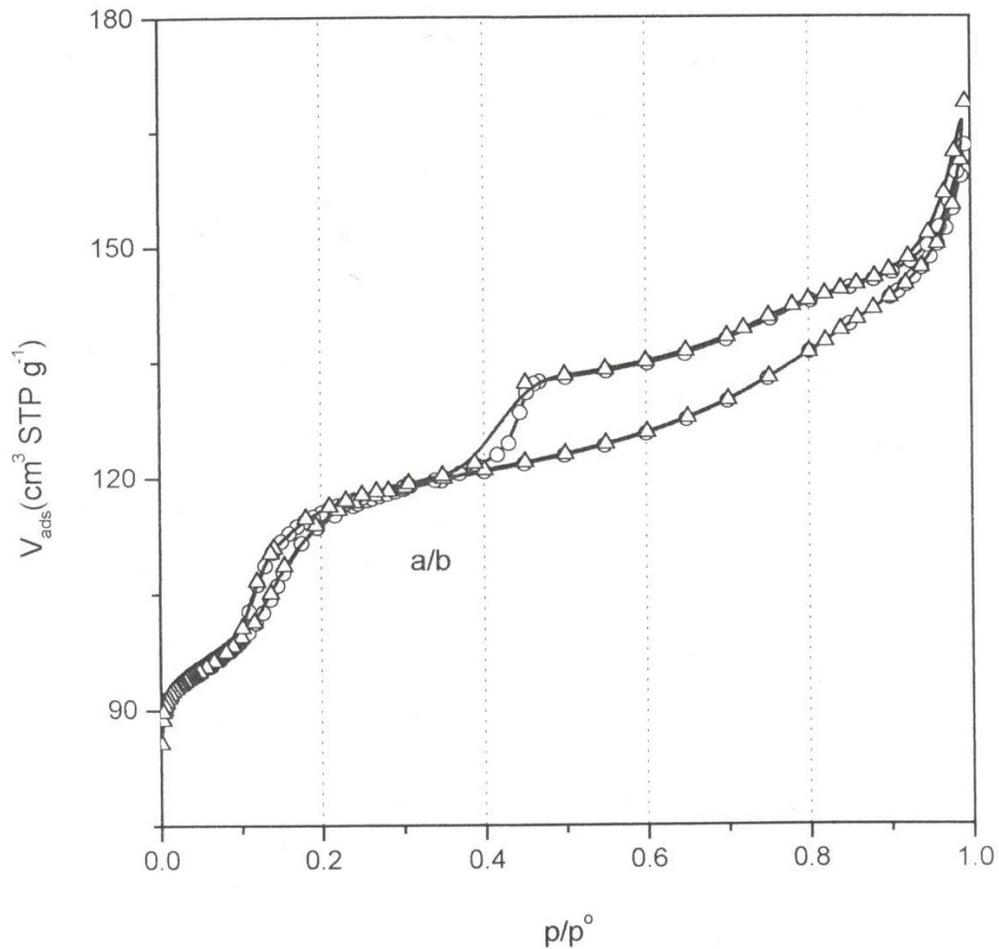


Figura 38. Isothermas de adsorción de N₂ a 76 K en Zeolitas MFI. a/b)CVB1502/3020.

Los resultados mostrados con anterioridad revelan una adsorción poco común asociada con la heterogeneidad de los sitios de adsorción y la posibilidad de una transición de fase combinada zeolita – adsorbato, es decir, una transición líquido – sólido en la fase absorbida, pero el papel de las moléculas adsorbidas en la superficie de los poros no ha sido considerada. Este comportamiento “anómalo” es una consecuencia de la estructura peculiar del esqueleto de las zeolitas MFI y de las fuertes interacciones inducidas por la posición de las moléculas que existen en

una forma muy compacta en los distintos tipos de canales exhibidos por estas estructuras.

El ciclo de histéresis a baja presión en estas zeolitas ha sido examinado por curvas de barrido, analizando la región entre la curva límite ascendente (CLA) y la curva límite descendente (CLD) de la histéresis, Figura 39. Los puntos entre las dos curvas fueron estables por muchas horas, así que el lazo de histéresis a baja presión está controlado por las propiedades del equilibrio y no por los efectos cinéticos. El primer barrido de la zona de histéresis fue realizado en el intervalo de $p/p^0 \sim 0.09-0.14$. En este barrido, los puntos correspondientes a la curva límite ascendente y la curva límite descendente fueron totalmente reversibles. Este efecto se puede asociar al llenado de los canales sinusoidales que tienen forma de zig-zag, donde están ubicados los sitios Sz (con dimensiones entre 0.51-0.54 nm). El segundo análisis de barrido se llevó a cabo en el intervalo de $p/p^0 \sim 0.09-0.18$. Los resultados experimentales nos muestran que los puntos experimentales correspondientes a la curva límite ascendente no coinciden con los puntos correspondientes a la curva límite descendente. Este efecto puede ser atribuido a la ocupación de los canales estrechos (0.54-0.56 nm), en esta zona de presiones. En estos canales residen los sitios de adsorción Ss. El tercer barrido de la zona de histéresis se realizó en el intervalo de $p/p^0 \sim 0.09-0.24$. De manera similar al comportamiento anterior, los puntos experimentales de la curva límite ascendente no coinciden con los puntos experimentales de la curva límite descendente. Este efecto puede ser atribuido al proceso de llenado de las intersecciones donde residen los sitios Si.

Por los resultados mostrados anteriormente es muy probable que el efecto de transición de fase (monoclínica \Rightarrow ortorrómbica) se realice tanto en los canales que tienen forma de zig-zag como en las intersecciones, donde la influencia de los sitios Sz y Si es muy importante. Este comportamiento ha sido reportado previamente para la adsorción de C_6H_6 y Xileno en zeolitas de estas características a altas temperaturas [92]. Unger y Muller [93] entre otros autores, han encontrado ciclos de histéresis a $p/p^0 \approx 0.15$ para la adsorción de N_2 (77 K) en zeolitas tipo

ZSM5. La naturaleza del ciclo de histéresis depende de la relación Si/Al, de la temperatura y del sistema de adsorción en el cual fue realizado [94].

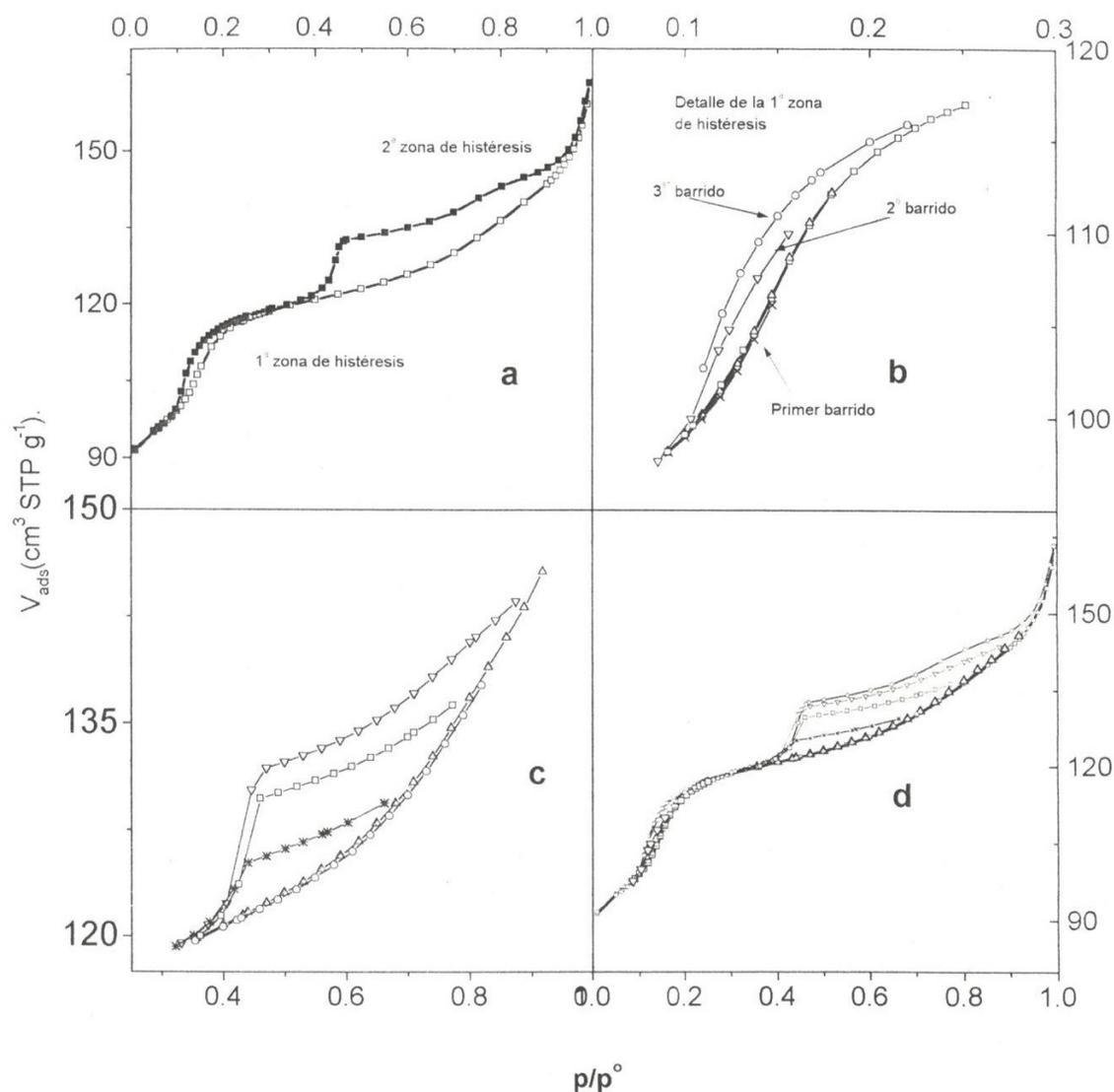


Figura 39. Isotherma de adsorción de N_2 a (76 K) y curvas de barrido en las zonas de histéresis para zeolita ZSM5 (CVB-1502). (a) isoterma inicial ; (b) barridos de la 1ª zona de histéresis; (c) barridos de la 2ª zona de histéresis y (d) isoterma completa y barridos de las zonas de histéresis.

El escalonamiento de la isoterma de adsorción y la zona del ciclo de histéresis a baja presión fue propuesto y después verificado como un resultado de

la solidificación de las moléculas de adsorbato. Para obtener más evidencias experimentales de estas hipótesis, experimentos de dispersión de neutrones “*in situ*” fueron realizados en el sistema silicalita-N₂ a 77 K a distintas presiones, siguiendo el curso del ciclo de histéresis a baja presión [95].

El efecto del escalonamiento de la isoterma de adsorción y el ciclo de histéresis a baja presión ha sido observado para muestras de características similares pero con relación Si/Al > 4000 [96]. En este trabajo este comportamiento es evidente en zeolitas MFI con relación Si/Al ~ 150.

La forma del ciclo de histéresis y la capacidad de adsorción en estas zeolitas no se ve afectada por la presencia de vapores de agua en su estructura, Figura 40. Estas isotermas de adsorción fueron obtenidas manteniendo constantes las condiciones de desgasificado y variando el tratamiento térmico, los resultados de estas estimaciones están listados en la Tabla 6.

Tabla 6. Características de adsorción en zeolitas MFI (CVB3020), con distintos tratamientos de desgasificado.

Temp. °C	As_L M²g⁻¹	R	As_B m²g⁻¹	R	C	As_{0.1} m²g⁻¹	V_Σ cm³g⁻¹
30	522	0.9995	656	0.9988	-75	381	0.22
50	531	0.9995	654	0.9998	-78	386	0.22
100	553	0.9993	668	0.9998	-78	400	0.23
200	566	0.9993	670	0.9998	-79	407	0.23
350	566	0.9993	668	0.9998	-78	418	0.24
300	561	0.9992	670	0.9998	-79	403	0.23
400	571	0.9994	670	0.9989	-81	411	0.24

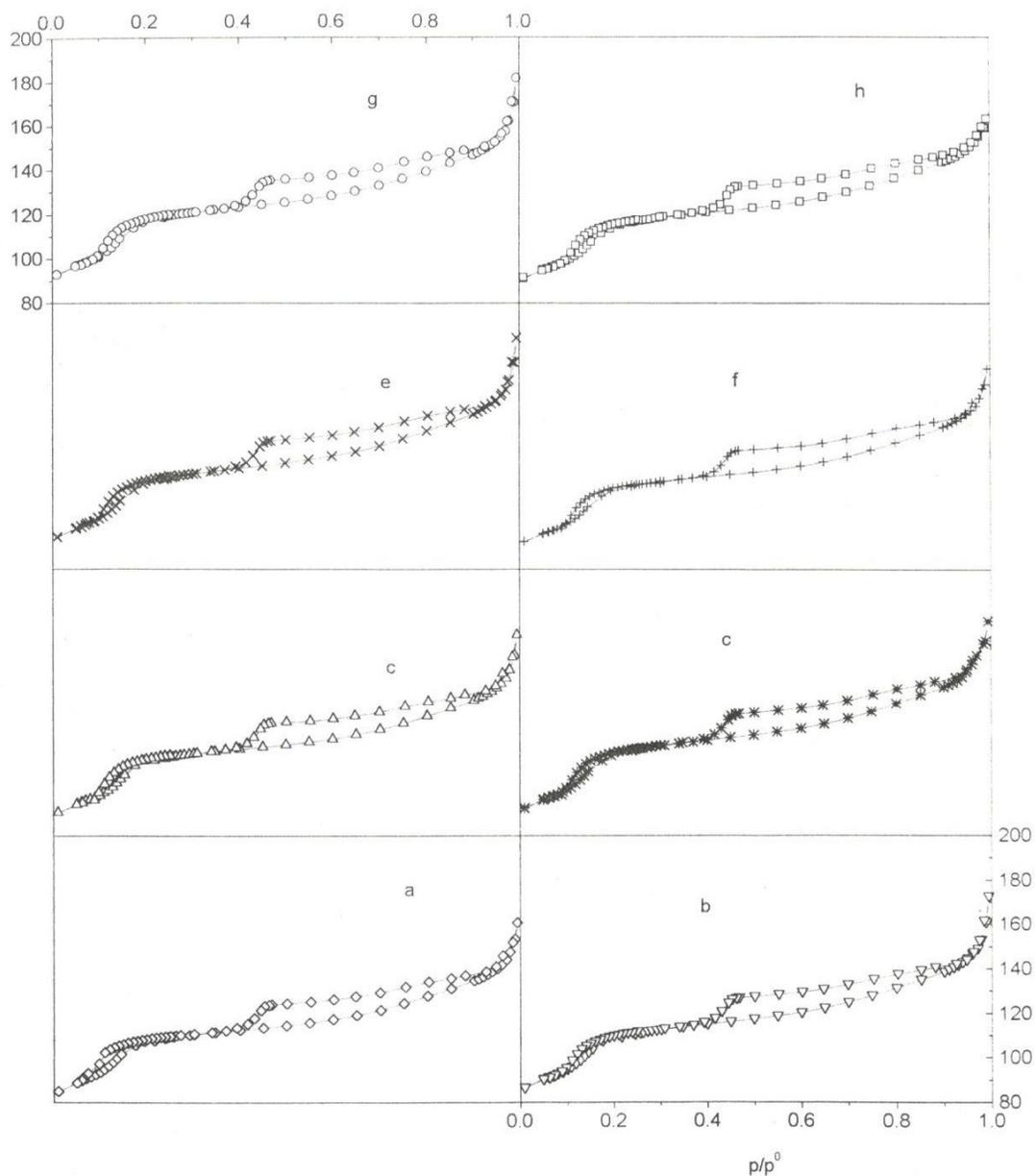


Figura 40. Influencia del tratamiento térmico en la adsorción de N_2 a $76^\circ K$ en zeolitas MFI. a)25, b)50, c)100, d)200, e)300, f)350, g)400 y h)450 $^\circ C$.

Isotermas de adsorción de N_2 a 76 K en zeolitas CVB8020, CVB5020 y ECR, se muestran en la Figura 41. Se observa que la presencia de Al y el tratamiento químico y térmico a que son sometidas este tipo de estructuras ocasiona cambios en su capacidad de adsorción, la forma en la isoterma de adsorción, el ciclo de histéresis a baja presión y en el volumen total de poros.

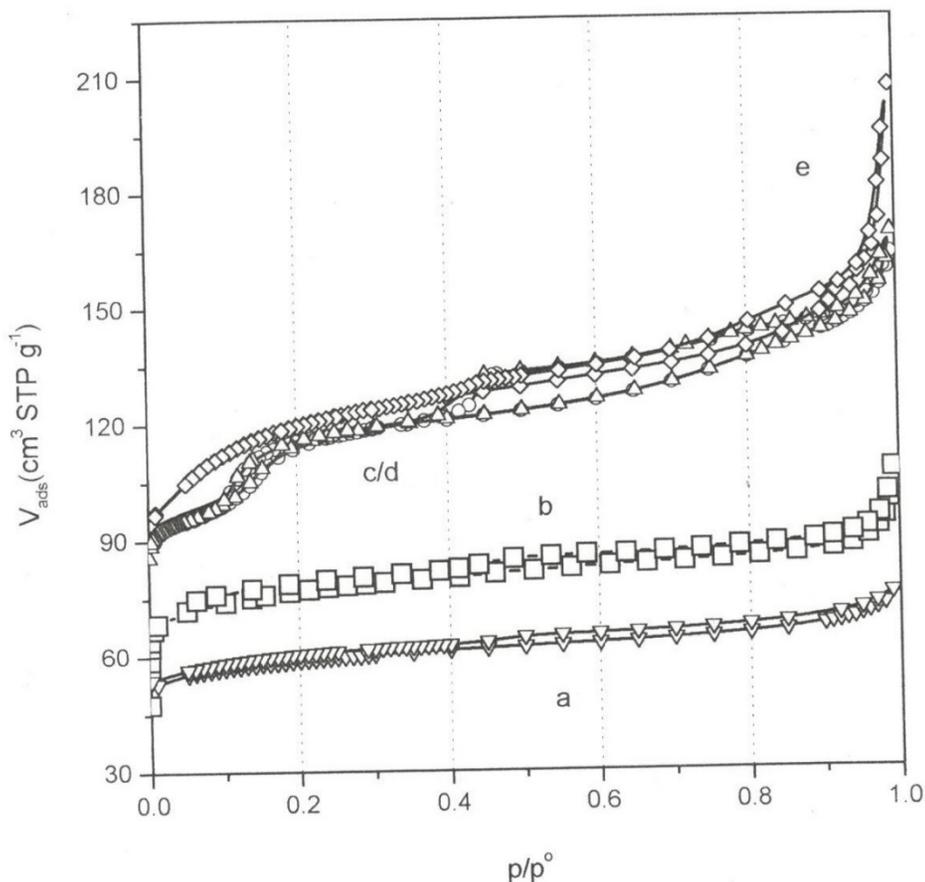


Figura 41. Isotermas de adsorción de N_2 a 76 K en Zeolitas MFI. a) ECR, b) CVB5020 sc y c/d) CVB1502/3020 y e) CVB8020.

El tipo de isoterma de adsorción mostrado por estas zeolitas es del tipo I, donde algunas de sus características distintivas son el aumento brusco en la capacidad de adsorción a bajas p/p^0 y el hecho de que esta isoterma pertenezca a este tipo de isotermas indican que en la estructura porosa de este sustrato exista una gran cantidad de microporos, y que las moléculas de N_2 penetren libremente a

la microporosidad desarrollada de estas zeolitas. Es necesario mencionar que la isoterma correspondiente a la zeolita CVB8020 presenta un aumento considerable en la capacidad de adsorción a $p/p^0 > 0.8$ (de 0.8 en adelante), atribuible a la formación de mesoporos que se generan durante los tratamientos químicos a que es sometida esta zeolita (dealuminización). Evidencias del fenómeno de condensación capilar en poros en forma de rendija, con ciclos de histéresis H3 o H4 están presentes en todas las muestras.

5.4 VOLUMEN DE MICROPOROS

Isotermas de adsorción de N_2 a 76 K en zeolitas FAU son mostradas en la Figura 42. El carácter tipo I de las isotermas mostradas es indicativa de la naturaleza microporosa de todas las zeolitas FAU, aunque es evidente que existen diferencias significativas en las isotermas de estas zeolitas.

Gráficos α_s para estas zeolitas se observan en la Figura 43. Estos gráficos fueron construidos a partir de datos de las isotermas de adsorción en la forma en que se ha descrito previamente [97]. Los datos de adsorción del sólido ARClII, que es considerado el sólido de referencia, han sido usados para obtener los gráficos respectivos.

Los gráficos α_s correspondientes a las zeolitas CVB720 y CVB600 revelan una distorsión pronunciada en la forma de la isoterma (especialmente a $p/p^0 < 0.8$). Este efecto puede ser atribuido a un incremento en las interacciones adsorbato-adsorbente en poros de dimensiones moleculares, es decir, el proceso de llenado de microporos primario. Los gráficos correspondientes a estas zeolitas, son característicos de adsorbentes microporosos que presentan un amplio intervalo de tamaño de poros y propician las dos etapas separadas del llenado de microporos. Es particularmente evidente en el caso de la zeolita CVB600, donde el escalonamiento o giro hacia arriba de estos gráficos a bajas p/p^0 es indicativo de un predominio del proceso cooperativo en poros que presentan 2-5 dimensiones moleculares.

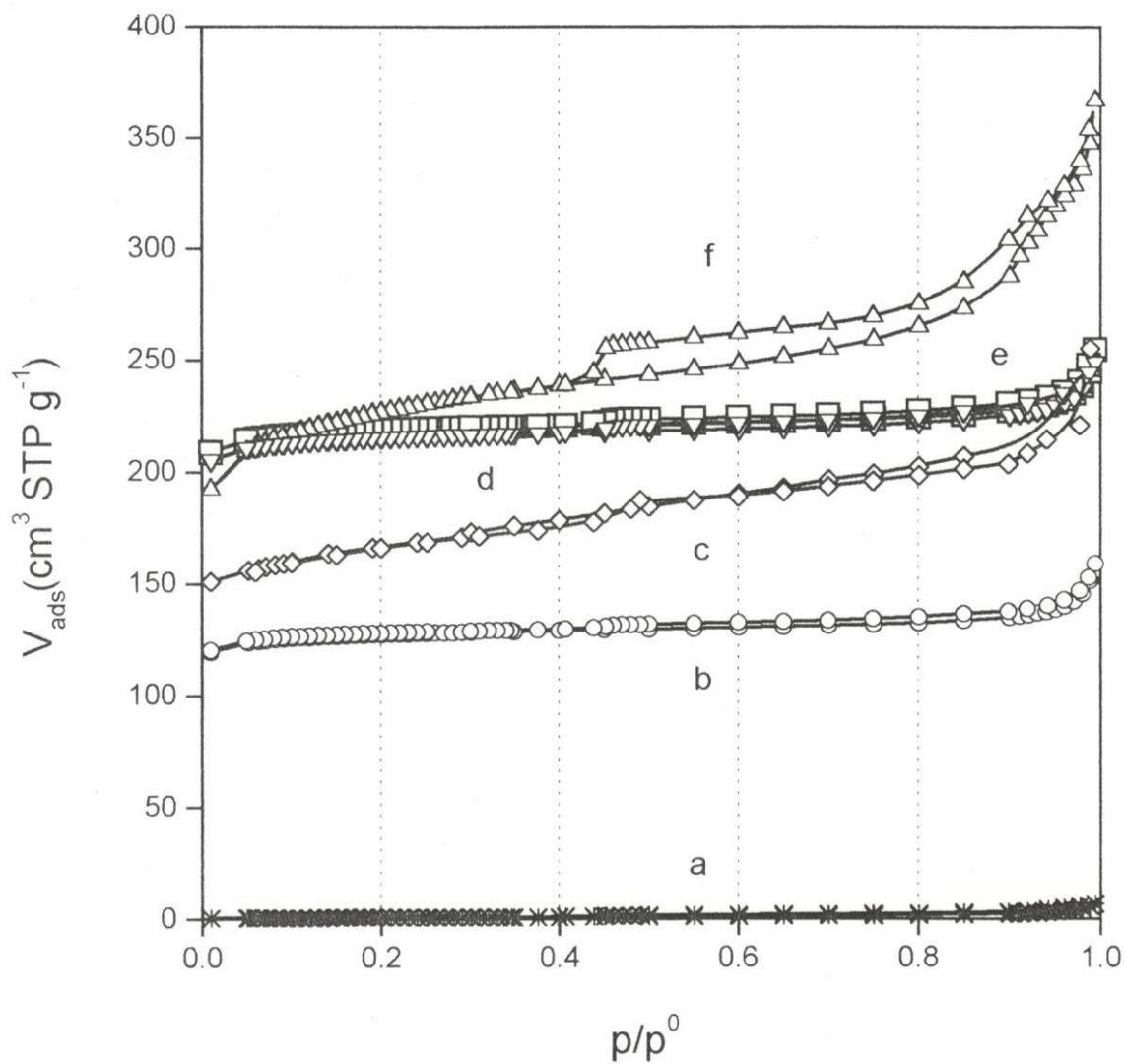


Figura 42. Isothermas de adsorción de N_2 a 76 K en Zeolitas FAU. a)ARCI, b)CVB5020sc, c)CVB600, d)SERP, e)CVB5020 y f)CVB720.

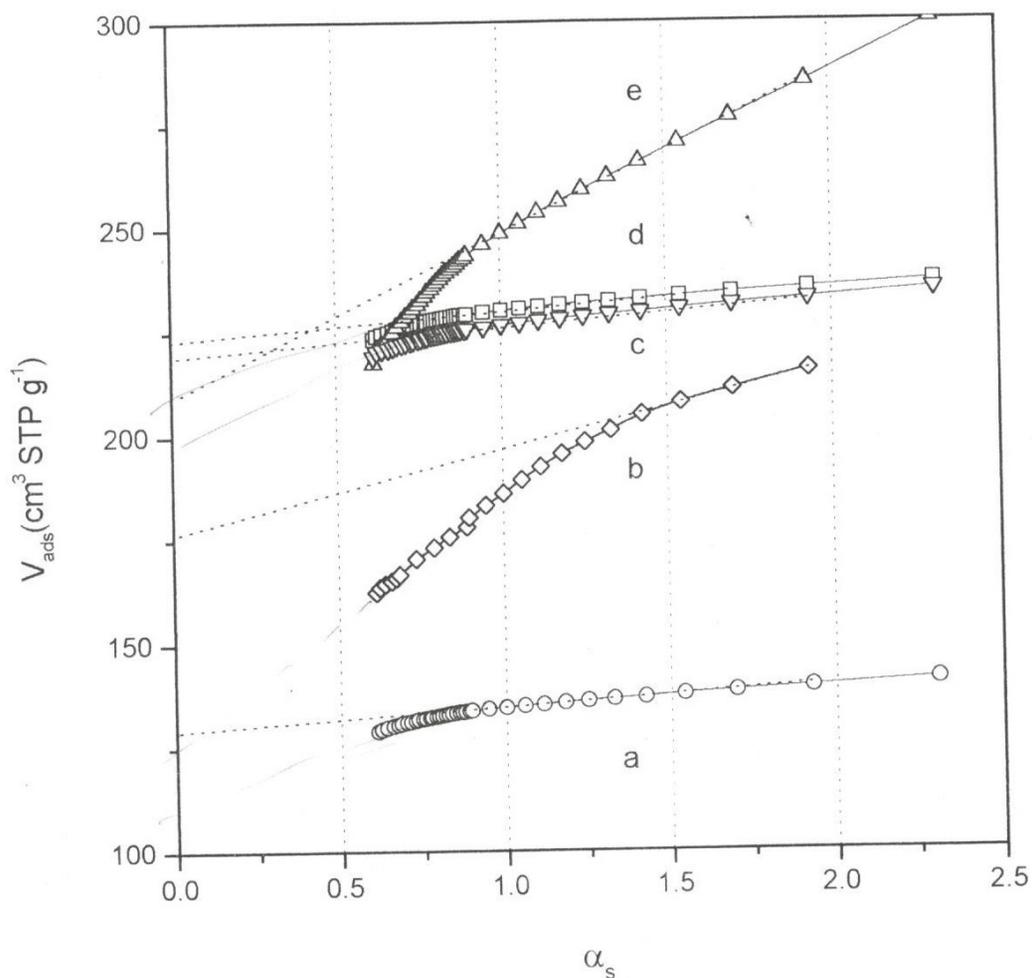


Figura 43. Gráficos α_s para la adsorción de N_2 a 76 K en zeolitas I a)CVB5020sc, b)CVB600, c)SERP, d)CVB5020 y e)CVB720.

Los gráficos de comparación directa obtenidos para las zeolitas LTA, se observan en la Figura 44. En estos gráficos se observa que los valores correspondientes a la zeolita CaNaA-HEMA se sitúan por arriba a aquellos correspondientes a la zeolita CaNaA comercial (Aldrich). Este resultado nos indica que el intercambio iónico realizado con $CaCl_2$ favorece la apertura de los microporos. Este efecto no se reproduce en el caso del intercambio con KCl.

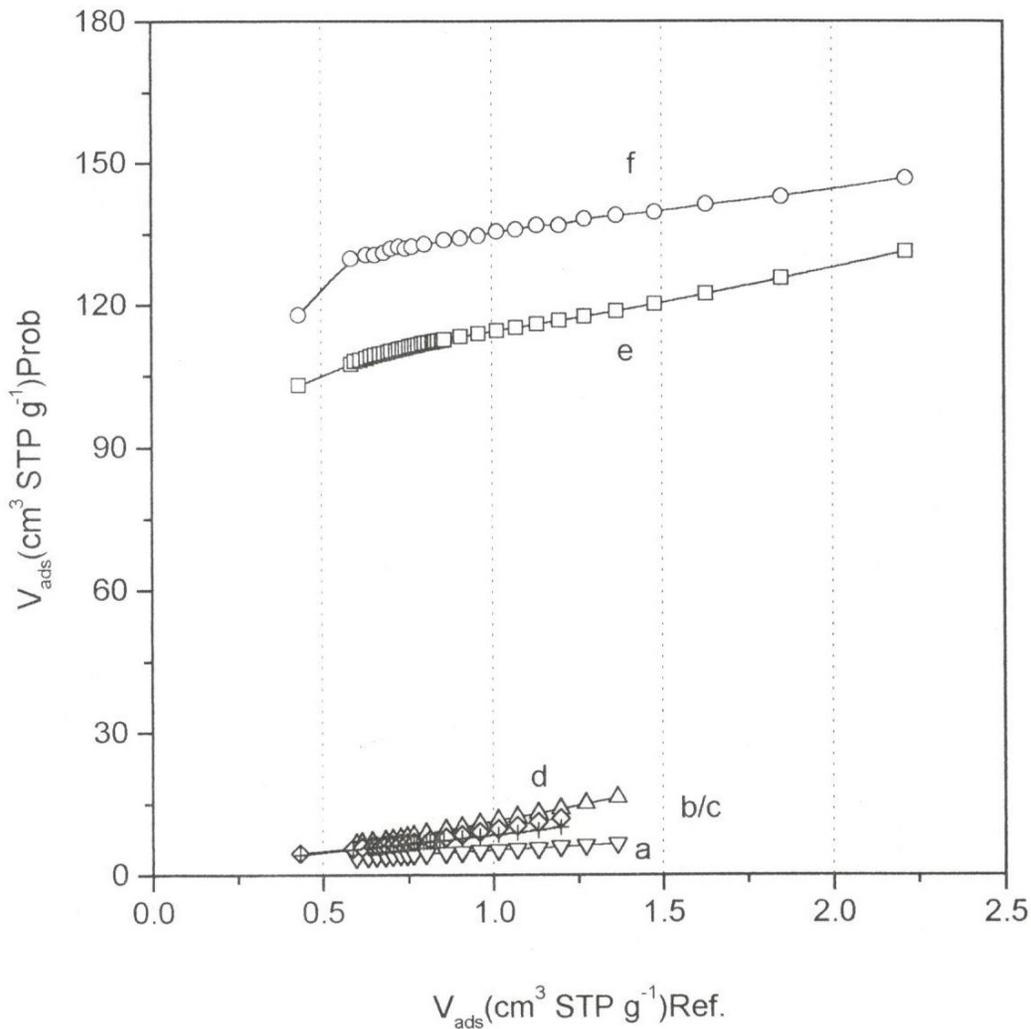


Figura 44. Gráficos de comparación directa en zeolitas LTA. a)KA HEMA, b/c)NaA Aldrich/HEMA, d)KA Aldrich, e)CaA Alk y f)CaA HEMA.

Gráficos típicos para zeolitas MFI son mostrados en la Figura 45. En esta clase de gráficos el escalonamiento de las isothermas CVB5020 y CVB1302 se observa en la zona $t - 2-4 \text{ \AA}$. Isothermas diferencia en zeolitas ERI son mostradas en la Figura 46. Los tradicionales gráficos DA para zeolitas MOR son mostrados en la Figura 47. Los resultados de las estimaciones de W_0 usando estos métodos están reportados en la Tabla 7 para zeolitas sintéticas y en la Tabla 8 están listados los

valores del volumen de microporo para zeolitas CLI, naturales y modificadas químicamente.

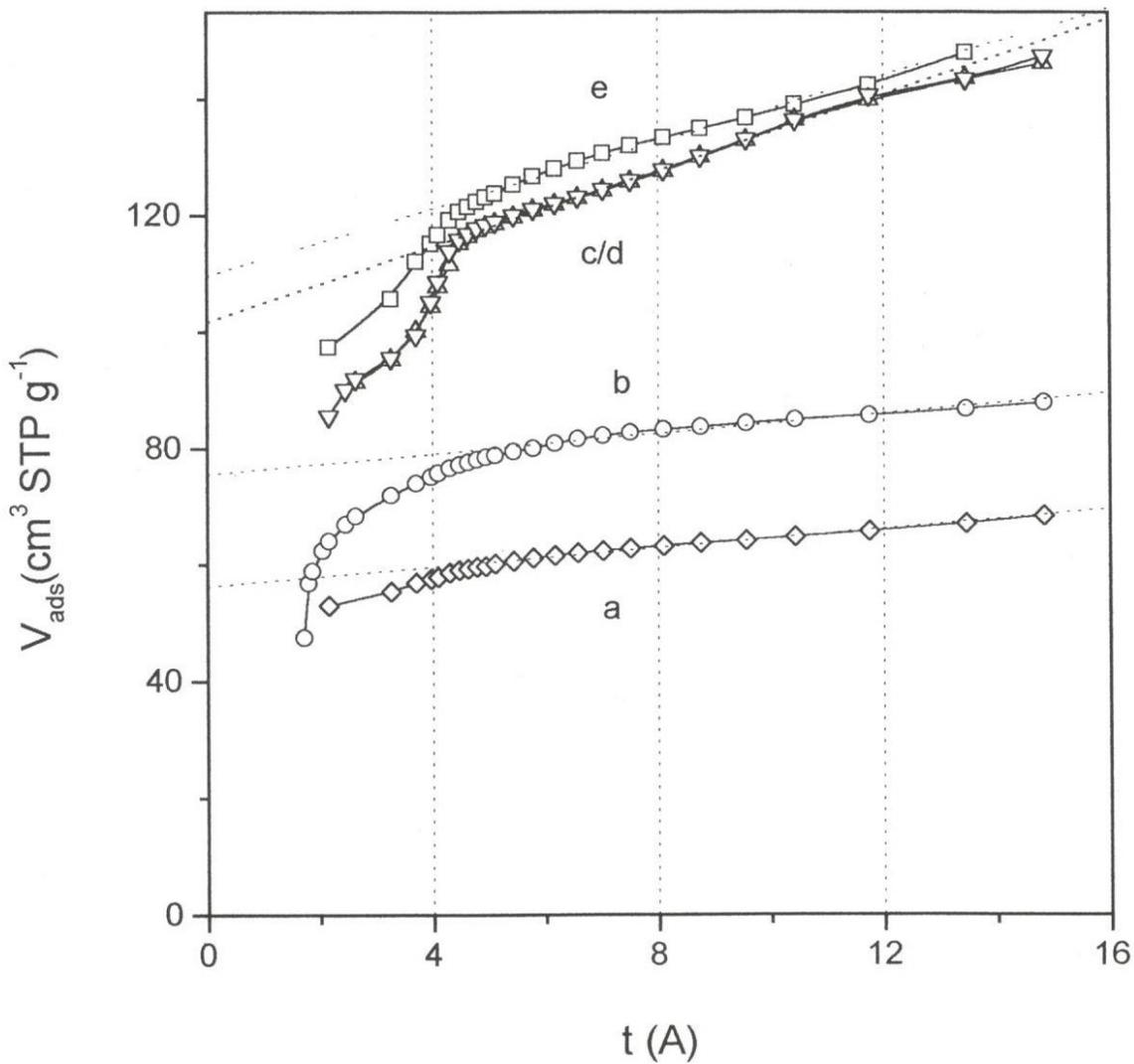


Figura 45. Gráficos t para zeolitas MFI. a) ECR, b) CVB5020sc, c/d) CVB5020/CVB3020 y e) CVB8020.

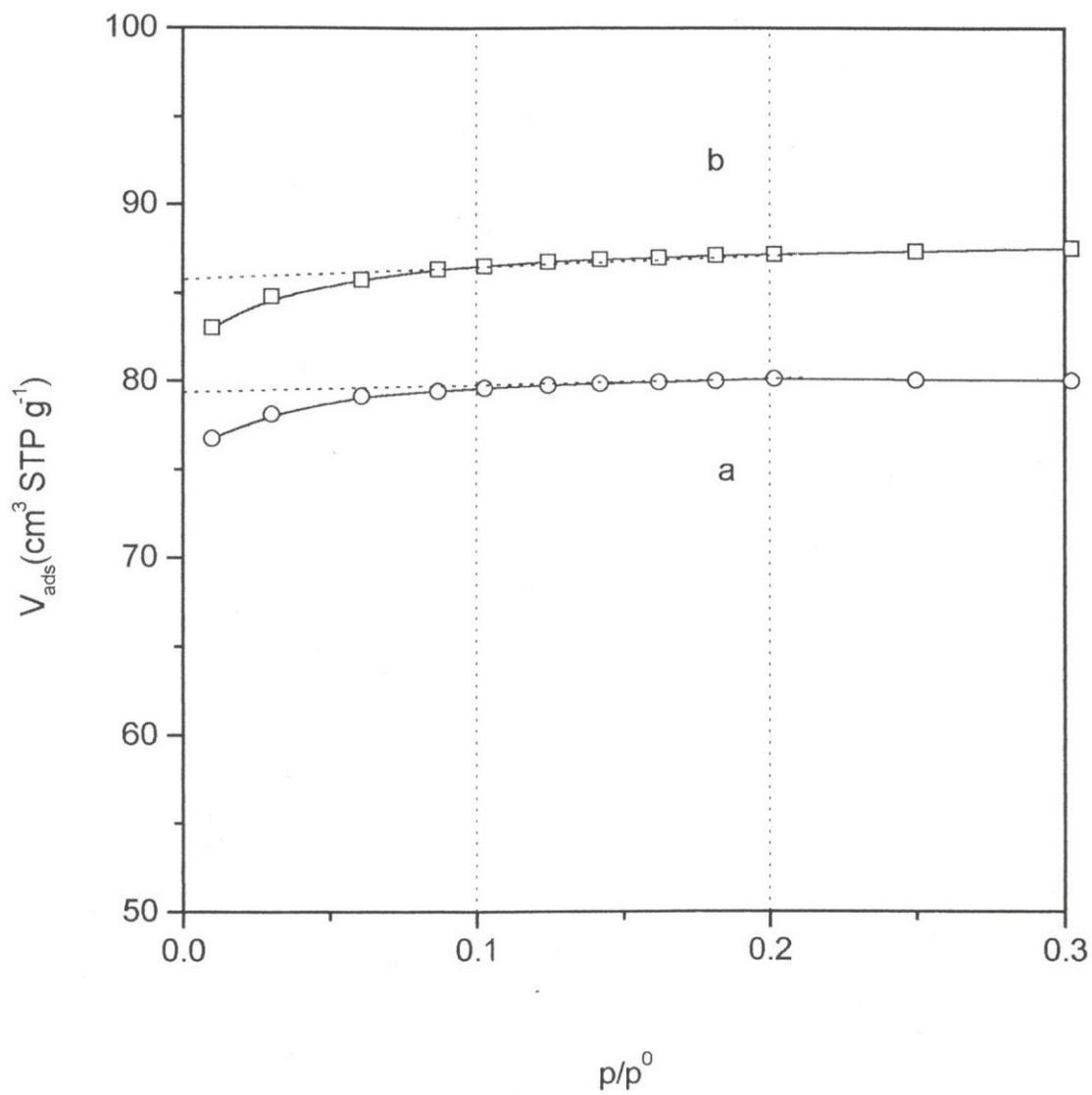


Figura 46. Isothermas diferencia en zeolitas ERI. a)ERIS y b)ERIN.

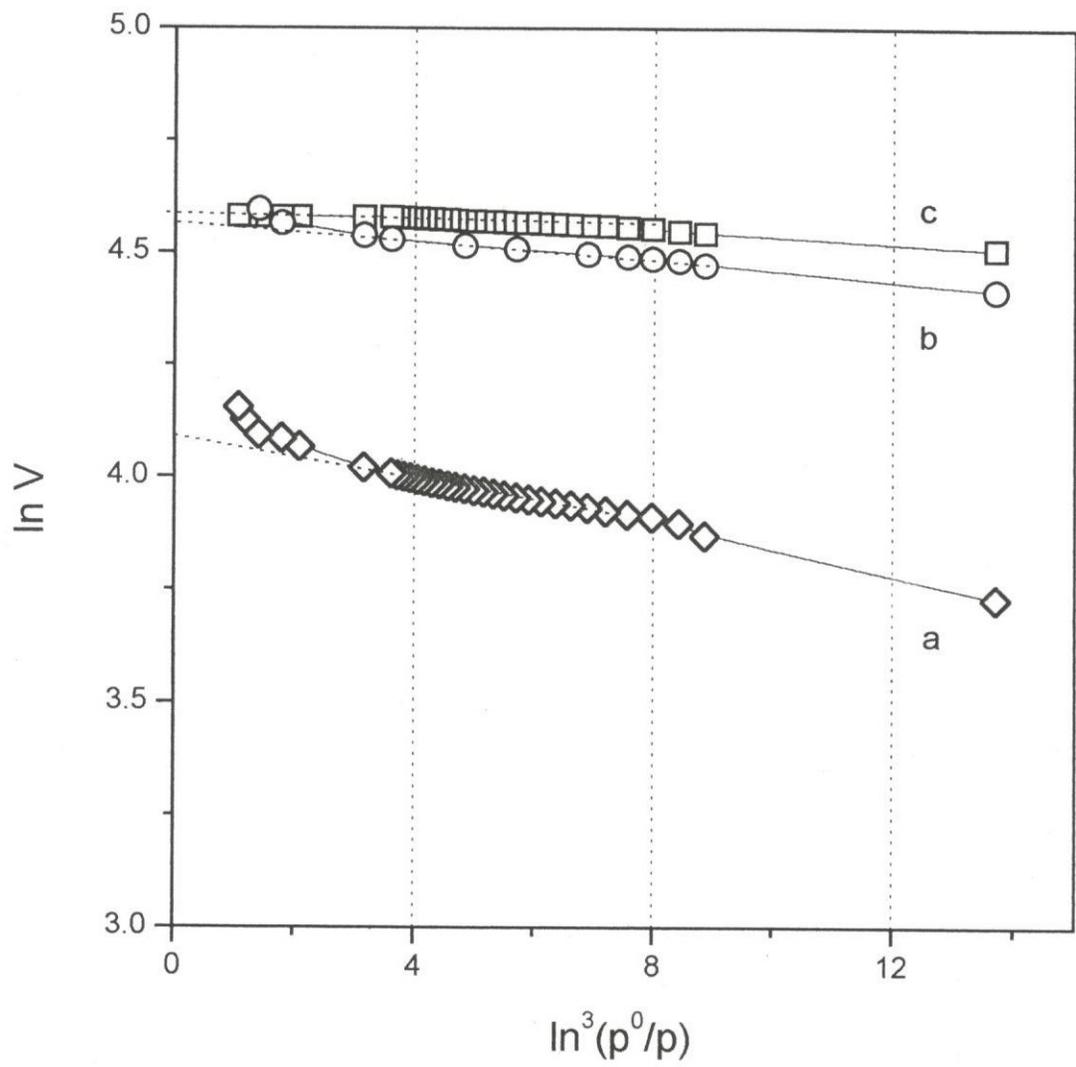


Figura 47. Gráficos DA para Zeolitas MOR.
 a)MORN6, b)MORN9 y c)MORS.

Tabla 7. Volumen de Microporo, W_0 ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$) de zeolitas sintéticas, calculado en base a distintos modelos

Zeolita		A	B	C	D	DA	P
FAU							
CVB720		0.325	0.345	0.312	0.336	0.367	0.337
CVB600		0.256	0.255	0.245	0.237	0.261	0.251
SERP		0.340	0.331	0.327	0.323	0.335	0.331
CVB5020		0.348	0.336	0.334	0.335	0.340	0.338
CVB5020*		0.200	0.196	0.192	0.194	0.198	0.196
LTA							
KNaA	HEMA	0.002	0.002	-----	0.0045	0.008	0.0040
	STD	-----	0.0003	0.0022	0.0079	0.018	0.0089
NaA	HEMA	0.002	0.0027	0.0016	0.0071	0.014	0.0054
	STD	0.001	0.0006	0.0018	0.0072	0.015	0.0053
CaNaA	HEMA	0.201	0.194	0.192	0.166	0.214	0.200
	STD	0.162	0.159	0.156	0.200	0.180	0.164
MFI							
CVB8020		0.162	0.162	0.176	0.176	0.188	0.172
CVB1502		0.159	0.158	0.158	0.169	0.181	0.196
CVB3020		0.159	0.158	0.158	0.169	0.181	0.196
ECR		0.090	0.075	0.093	0.087	0.092	0.087
MOR							
MORS/Bergk		0.136	0.151	0.150	0.148	0.153	0.148
MORS/GRACE		0.136	0.151	0.150	0.148	0.153	0.148
			ERI				
ERIS		0.138	0.132	0.131	0.132	0.138	0.134

A: gráficos α_s , B: gráficos t, C: método de comparación directa, D: isoterma diferencia, DA: gráficos Dubinin-Astakhov. P: Volumen de microporos promedio y * sin tratamiento térmico.

Tabla 8. Volumen de Microporo, W_0 ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$) de clinoptilolitas modificadas.

Zeolita	A	B	C	D	DA	P	CR
Z4							
M2	0.005	0.003	0.005	0.005	0.012	0.006	16.67
M3	0.017	0.023	0.017	0.017	0.026	0.020	35.08
M4	0.041	0.032	0.042	0.041	0.063	0.044	55.69
M5	0.054	0.031	0.055	0.054	0.066	0.052	29.05
Z8							
M4	0.006	0.002	0.007	0.006	0.012	0.007	30.43
M5	0.052	0.040	0.053	0.052	0.056	0.050	63.29
Z17							
M1	0.011	0.006	0.011	0.011	0.020	0.012	42.85
M2	0.019	0.014	0.019	0.019	0.034	0.021	42.85
M3	0.029	0.019	0.029	0.029	0.039	0.029	43.93
M4	0.040	0.034	0.40	0.040	0.052	0.041	47.67
M5	0.172	0.155	0.173	0.172	0.188	0.172	57.52

P: Promedio y CR: Grado de cristalinidad (%) o pureza de las zeolitas estudiadas.

El llenado de microporos más angostos (ultramicroporos) y de mayor tamaño (supermicroporos) puede ser estudiado a través del análisis α_s de alta resolución en zeolitas CLI (modificadas químicamente).

A partir de los gráficos α_s que corresponden a la zeolita CLI (Z17M5), Figura 48, distintas zonas pueden ser observadas. La primera zona, $\alpha_s > 1.5$, corresponde a la adsorción en los mesoporos y en la superficie externa de esta zeolita. La extrapolación de la línea hacia las ordenadas a $p/p^0 = 0$, permite que el cálculo de W_0 pueda ser estimado. La segunda zona, $\alpha_s \sim 0.9-1.45$ está directamente relacionada al llenado de los supermicroporos de la clinoptilolita. Estos supermicroporos pueden haber sido creados por la parcial eliminación de los

constituyentes de la matriz zeolítica o se hicieron accesibles debido al tratamiento ácido. La tercera zona, $\alpha_s \sim 0.5-0.9$, puede ser debida a la ocupación de los microporos en los canales A y C. La cuarta zona, $\alpha_s \sim 0.4-0.6$, es debido principalmente al llenado combinado de los canales A, B, y C. Finalmente, la zona $\alpha_s < 0.4$, está principalmente relacionada con el llenado de los ultramicroporos que corresponden a las constricciones I_1 e I_2 y también puede ser atribuido a la etapa inicial del llenado en los canales A, B, y C. Las cinco etapas de estos gráficos α_s de alta resolución para las zeolitas CLI modificadas químicamente se debe a que este sustrato presenta mesoporos, supermicroporos, y poros de tamaño uniforme, en el intervalo de los microporos, con aperturas elípticas de 0.72-0.44 nm para el canal A, 0.47-0.41 nm para el canal B y 0.55-0.40 nm para el canal C. El llenado en estos canales es equivalente a la acumulación de una o dos moléculas de adsorbato dentro de estos microporos. Gráficos α_s de comportamiento similar han sido encontrados para las muestras Z4M4, Z8M4, Z16M4 y Z18M4, donde nuevamente zonas distintivas pueden ser observadas. Gráficos t , de comparación y diferencia presentan este mismo comportamiento, es decir, estos gráficos presentan zonas características, en la misma forma que los gráficos α_s . Los resultados de estos estudios están reportados en la Tabla 9. Resultados similares han sido obtenidos con zeolitas HY, HZSM5 y HMOR [98] y con zeolitas ofretitas dealuminizadas [99].

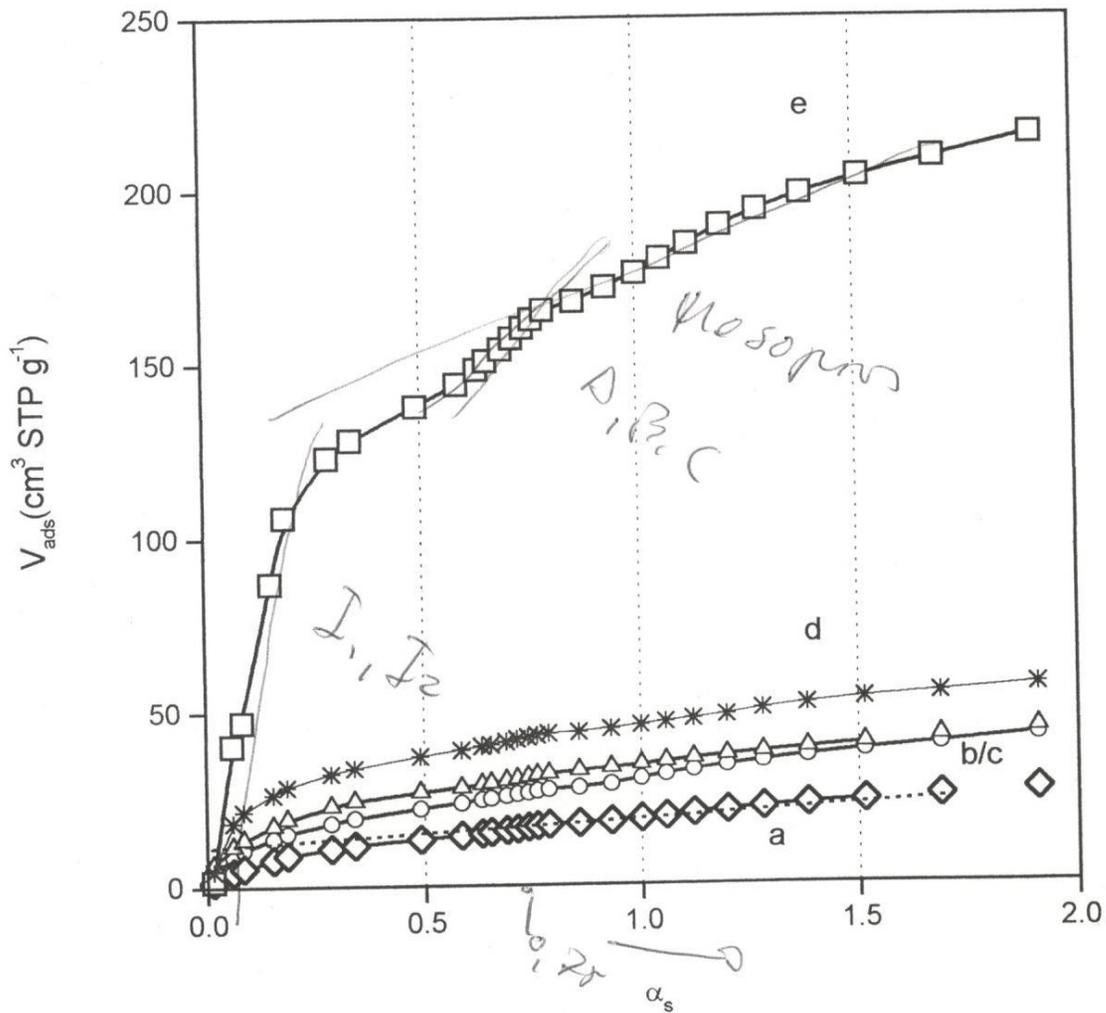


Figura 48. Gráficos α_s de alta resolución en zeolitas Clinoptilolita Z17. a)M1, b)M2, c)M3, d)M4 y e)M5.

Tabla 9. Zonas de adsorción debido al llenado de los canales A, B, y C, intersecciones (I_1 , I_2) y grandes microporos de Clinoptilolitas Z4M5, Z8M5 y Z17M5 calculados por medio de los gráficos α_s de alta resolución.

Poros	Zona α_s	p/p^0
Z4M5 ($W_0 = 0.08 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$)		
Supermicroporos	0.90-1.20	0.35-0.55
Canales A, B, C	0.10-0.90	10^{-4} -0.35
Intersecciones I_1, I_2	0.025-0.10	$2 \cdot 10^{-5}$ - 10^{-4}
Z8M5 ($W_0 = 0.87 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$)		
Supermicroporos	0.90-1.50	0.35-0.70
Canales A, B, C	0.35-0.60	$5 \cdot 10^{-5}$ -0.35
Intersecciones I_1, I_2	0.015-0.06	10^{-5} - $5 \cdot 10^{-5}$
Z17M5 ($W_0 = 0.18 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$)		
Supermicroporos	0.90-1.45	0.35-0.70
Canales A, B, C	0.40-0.60	10^{-3} -0.35
Intersecciones I_1, I_2	0.05-0.20	$5 \cdot 10^{-5}$ - 10^{-3}

5.5 ADSORCIÓN DE AGENTES CONTAMINANTES ATMOSFÉRICOS EN SÓLIDOS MICROPOROSOS

El espectro de las energías de interacción gas-sólido dentro de los poros en los adsorbentes microporosos es la clave para entender el equilibrio de adsorción. Así por ejemplo, las variaciones en la energía que se realizan en escala macroscópica en los carbones activados son atribuidas a la amplia distribución del tamaño de poros. En contraparte, las variaciones en la energía que se llevan a cabo

en escala microscópica en las cavidades de las zeolitas son atribuidas a la presencia de campos eléctricos muy fuertes, los cuales están ubicados muy cerca de los cationes de intercambio. La heterogeneidad energética es el principal factor que determina la selectividad de un adsorbente para una especie en particular, como una función de la temperatura, presión y composición. Una de las funciones termodinámicas más usadas para caracterizar el proceso de adsorción, es el calor de adsorción, el cual refleja la energía de interacción adsorbato-adsorbente y adsorbato-adsorbato que toman lugar en el sistema de adsorción [100].

El efecto de la eliminación de cationes de la zeolita clinoptilolita (Z17) sobre la selectividad de adsorción fue estudiada en base a tratamientos con soluciones ácidas (HCl), es decir, el intercambio con iones Hidronio, H_3O^+ . El efecto de la capacidad de adsorción respecto a la eliminación de los iones de Al de los tetraedros, por medio de la hidrólisis del ácido y la posterior eliminación de la carga del esqueleto fue estudiado usando como gases de prueba al CO_2 , NO, SO_2 , N_2 y O_2 .

La capacidad de adsorción de las zeolitas sometidas a estudio por la técnica de cromatografía de gases a distintas temperaturas es evaluada por la ecuación Langmuir y de Henry; a manera de ejemplo en la Tabla 10 se muestran los resultados obtenidos a 473 K.

Tabla 10. Constantes de Langmuir (K_L) y Henry (K_H) de CO_2 , NO, N_2 y O_2 a 473 K; ($K_L = \text{mmHg}^{-1}$); ($K_H = \text{mmol g}^{-1}\text{mmHg}^{-1}$).

Adte	K_L (CO₂)	K_H (CO₂)	K_L (NO)	K_H (NO)	K_L (N₂)	K_H (N₂)	K_L (O₂)	K_H (O₂)
N	0.0165	0.0034	0.0045	0.0022	0.0013	0.0004	0.0003	0.0003
M1	0.0258	0.0031	0.0175	0.0023	0.0016	0.0004	0.0013	0.0004
M2	0.0203	0.0039	0.0078	0.0021	0.0018	0.0005	0.0014	0.0005
M3	0.0262	0.0045	0.0068	0.0025	0.0059	0.0010	0.0054	0.0010

El grado de interacción adsorbato-adsorbente es evaluado a partir de la ecuación de Clausius-Clapeyron, considerando las isothermas de adsorción de los gases en las zeolitas en el intervalo de temperaturas estudiados, Tabla 11, por medio de los parámetros característicos de la ecuación de Langmuir, Tabla 12 y a partir del tiempo de retención corregido, Tabla 13.

En la Figura 49, se observan las isothermas de adsorción determinadas por el método cromatográfico para N₂, O₂ en la muestra Z17 natural a tres distintas temperaturas (298, 348 y 423 K). De estas isothermas se observa el efecto de la temperatura en la capacidad de adsorción de estos gases en esta zeolita. Puede observarse que el incremento en la temperatura provoca una disminución en la capacidad de adsorción de estos gases, y la separación de éstos se pierde totalmente a la temperatura de 423 K. Esto es atribuible a la gran movilidad de las moléculas adsorbidas de estos gases en estas condiciones y por lo tanto existe poco tiempo de interacción. Este hecho confirma que el proceso de adsorción es favorecido por la disminución de la temperatura. En la Figura 50 se observan las isothermas de adsorción del CO₂, NO, N₂ y O₂ en esta zeolita a 473 y 523 K. Estas isothermas indican que en todo el intervalo de presiones de equilibrio estudiado existe

una adsorción preferencial aparente del CO_2 , es decir, este gas se retiene en mayor proporción respecto a los demás gases.

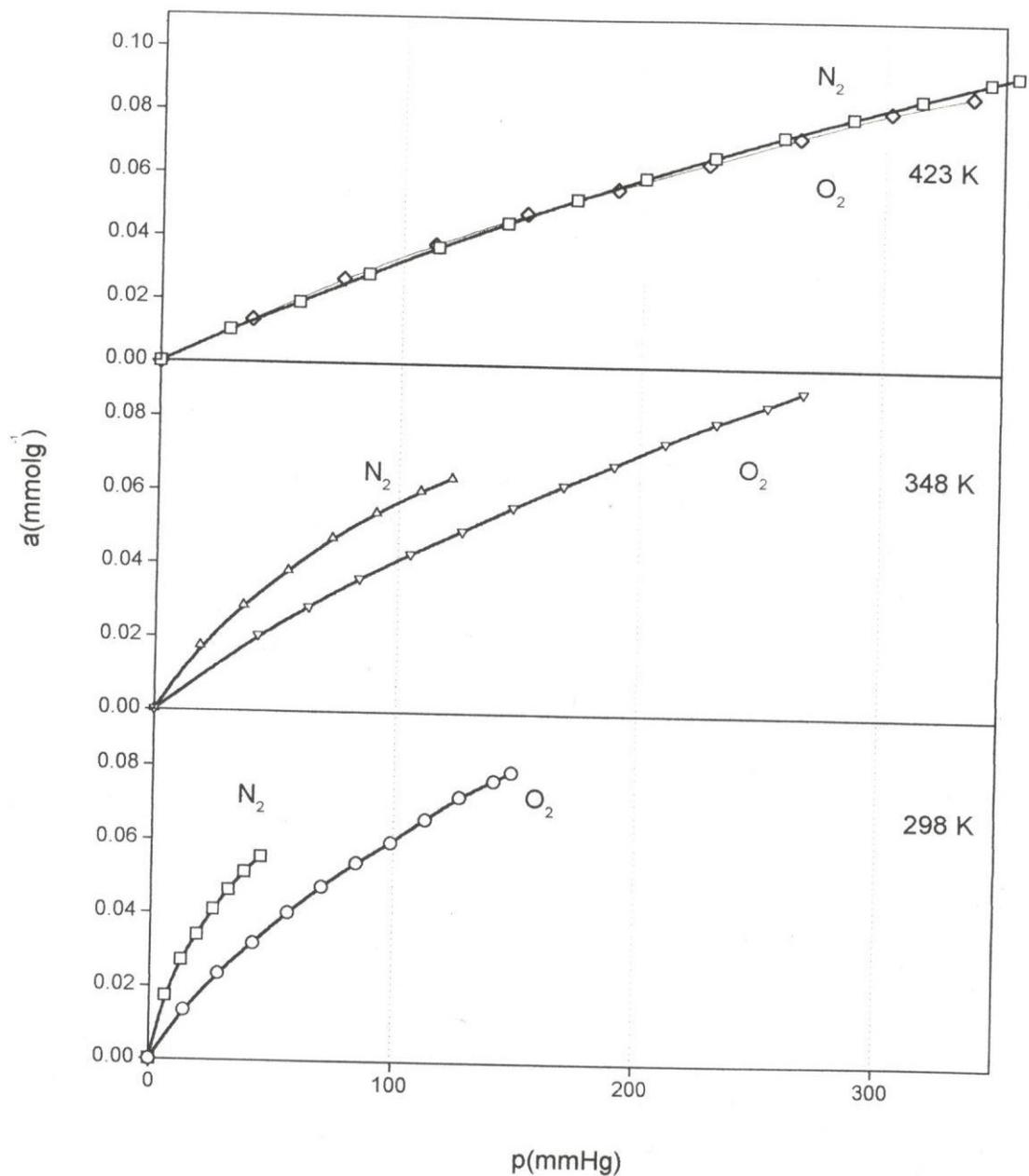


Figura 49. Isothermas de adsorción de N_2 , O_2 en Z17 natural a 298, 348 y 423°K.

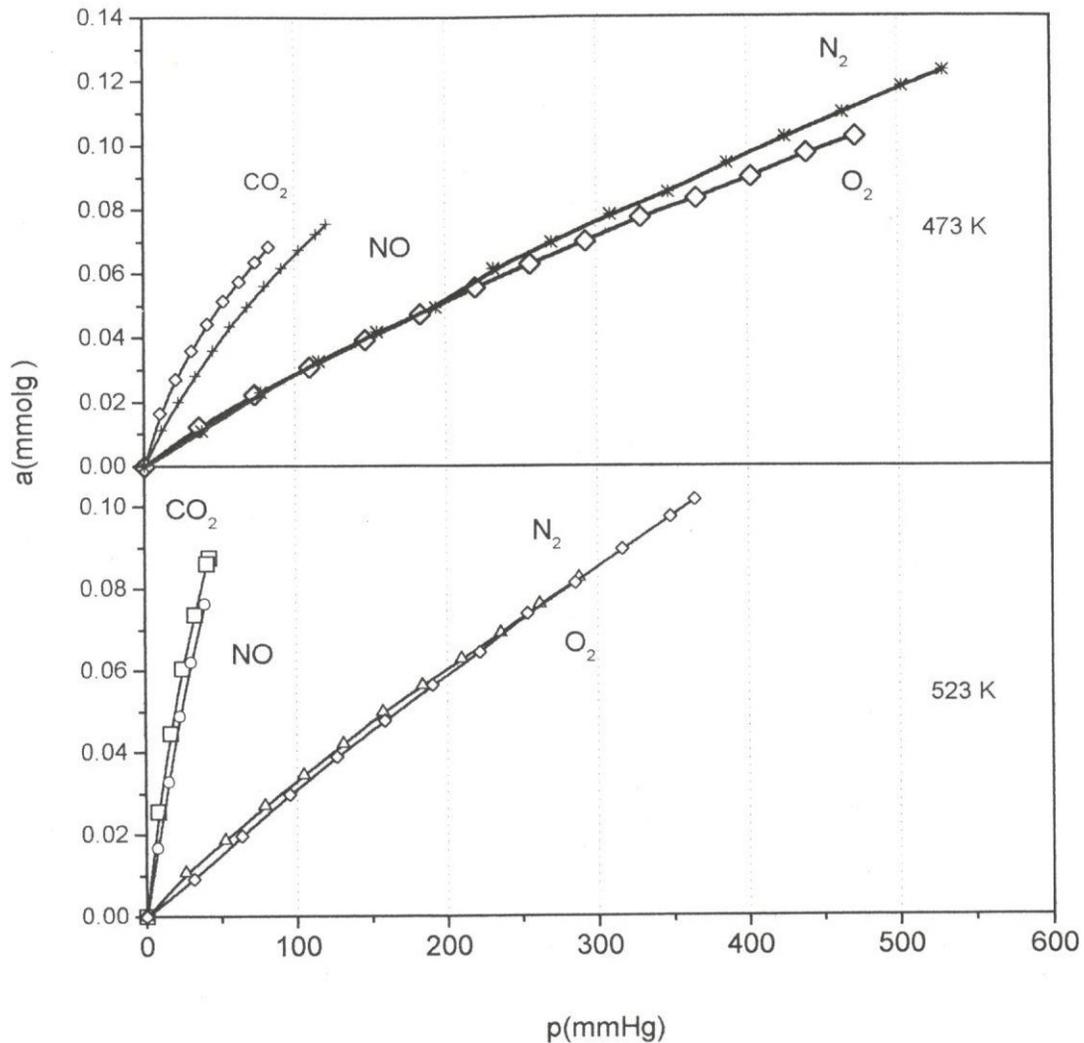


Figura 50. Isothermas de adsorción de: CO_2 , NO , N_2 y O_2 en zeolitas Clinoptilolita Z17 natural.

La variación del q_{st} en función de la cantidad de sustancia adsorbida, a , para la adsorción de estos gases en forma pura, en los sólidos modificados químicamente con soluciones de HCl , se observan en la Figura 51. El análisis de estos resultados revelan que para el caso del NO se manifiesta que el adsorbente original (N) presenta un ligero aumento en los q_{st} cuando se incrementa la cantidad

de sustancia adsorbida. Este efecto puede ser atribuible a interacciones laterales adsorbato-adsorbato, en donde el grado de interacción es totalmente homogéneo y está asociado a fuerzas de atracción entre las moléculas del adsorbato, es decir, existe un efecto cooperativo.

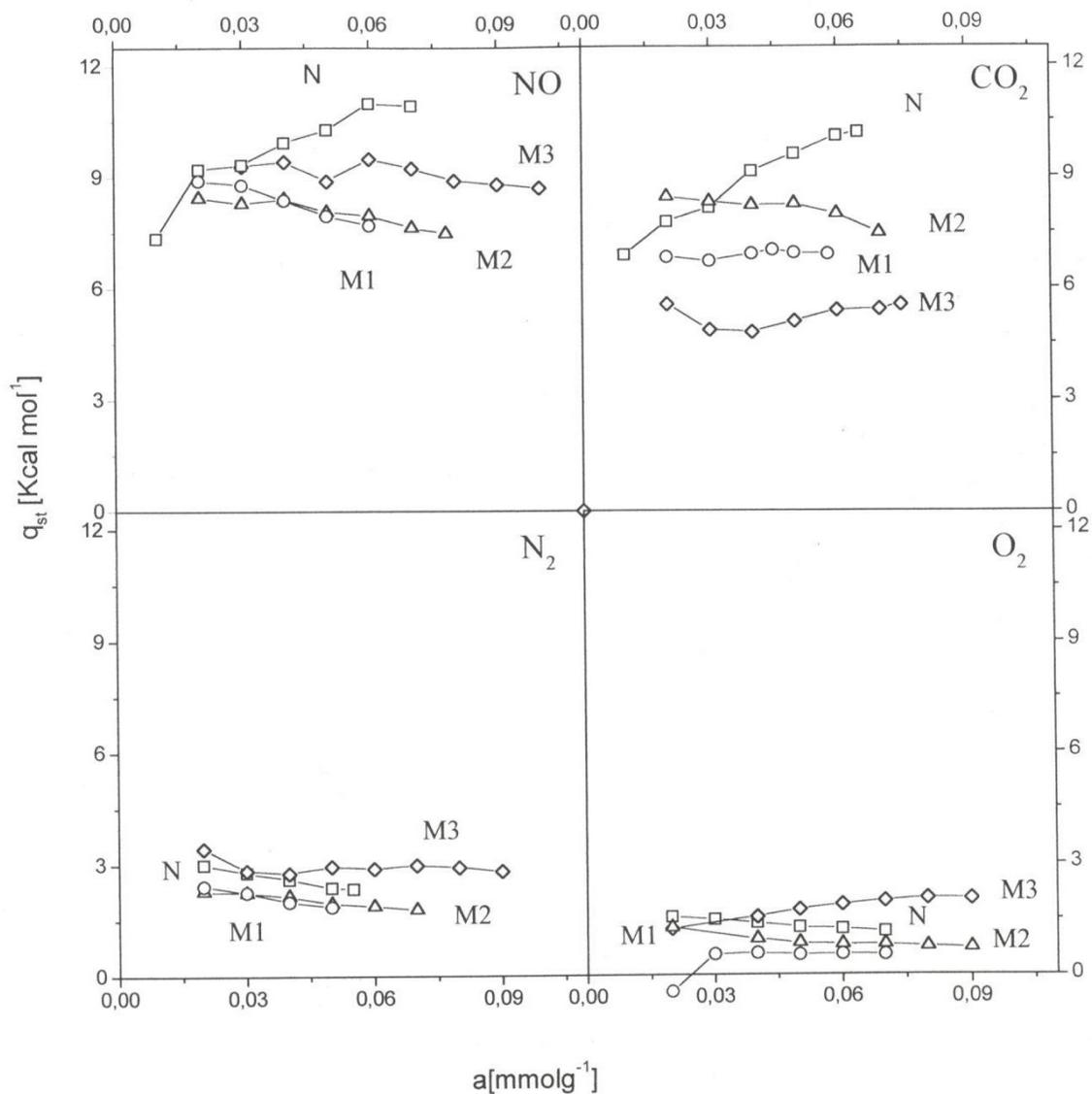


Figura 51. Calores isostéricos de adsorción (q_{st}) en zeolitas Z17 natural y modificadas químicamente con HCl.

Para las muestras acidificadas (M), este comportamiento es el resultado de interacciones de dispersión muy fuertes en superficies parcialmente homogéneas. Por medio del análisis anterior se puede establecer la siguiente secuencia, por ejemplo, a = 0.06 mmol g⁻¹: N > M3 > M2 > M1. Es decir el tratamiento químico inicial (M1) afecta de manera sustancial el grado de interacción de este gas con este sustrato. Este mismo efecto se ve reflejado en la forma de la isoterma de adsorción de este sólido con N₂ a 76 K. Para el CO₂ se observa que el sustrato original (N) presenta un comportamiento similar que con el NO pero su grado de interacción es menor comparado con el de este gas, y en este caso el sustrato modificado M3 presenta los valores menores en el grado de interacción, atribuibles a la existencia de interacciones específicas. La secuencia en la capacidad de a = 0.06 mmol g⁻¹ es la siguiente: N > M2 > M1 > M3. Se puede observar que para estos gases existe una transición en el comportamiento en el grado de interacción: de homogéneo (sustrato original N) a heterogéneo (sustrato modificado M),

La forma de los q_{st} para el N₂ y O₂ nos indican que estas interacciones están dadas para superficies o volúmenes casi uniformes, pero las atracciones laterales entre las moléculas del adsorbato son menos importantes y manifiestan un cierto grado de homogeneidad en las interacciones adsorbente-adsorbato además de una débil interacción entre el sustrato y el gas. La secuencia establecida para estos gases es similar tanto para el N₂ como para el O₂: M3 > N > M2 > M1.

Tabla 11. Calores isostéricos de adsorción (kcal mol⁻¹) en zeolitas tipo clinoptilolita Z17, N natural y M, modificada químicamente con HCl. Intervalo de temperaturas para N₂ y O₂, 298 – 523 K y para CO₂, NO, 423–523 K.

Adte/Adto	CO₂	NO	N₂	O₂
N	8.8	9.7	2.6	1.3
M1	7.1	8.3	2.1	0.3
M2	8.1	8.0	2.0	0.8
M3	5.2	9.0	2.9	1.7

Los q_{st} también fueron estimados considerando los parámetros característicos de la ecuación de Langmuir, es decir, la capacidad de adsorción, a , y la capacidad de adsorción en la monocapa a_m , los resultados se presentan en la Tabla 12.

Tabla 12. Calores isostéricos de adsorción (kcal mol^{-1}) en zeolitas de tipo clinoptilolita Z17, N natural y M, modificada químicamente; parámetros de Langmuir.

Adte/Adto	CO₂	NO	N₂	O₂
N	6.9	7.7	2.2	1.2
M1	5.6	8.4	1.2	0.8
M2	8.8	8.2	1.0	0.8
M3	4.0	10.0	0.7	1.0

Los calores isostéricos de adsorción, q_{st} , a grados de cobertura muy bajos también fueron determinados considerando los tiempos de retención corregidos de los gases de prueba a distintas temperaturas; en la Tabla 13 se presentan los resultados.

Tabla 13. Calores isostéricos de adsorción (kcal mol^{-1}) en zeolitas tipo clinoptilolita Z17, N natural y M, modificadas; tiempos de retención corregidos.

Adte/Adto	CO₂	NO	N₂	O₂
N	10.5	10.1	0.3	0.3
M1	8.7	8.2	0.4	0.1
M2	6.3	8.7	1.0	0.6
M3	3.3	8.3	0.4	2.1

Una vez mostrado que la determinación de los q_{st} por los tres métodos anteriores proporcionan valores muy similares prácticamente da lo mismo utilizar uno u otro método. En base a lo anterior, las siguientes determinaciones sólo son mostradas en base al método de pares de isotermas.

La variación de los calores isostéricos de adsorción, q_{st} , en función de la capacidad de adsorción, a , en los sólidos intercambiados a partir del sustrato M3 con tres distintas concentraciones, es decir, C1, C2, y C3 de KCl y $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, son descritos en la Figura 52 y 53. El análisis de estas figuras revela que para el caso de NO, el intercambio con la concentración C2 de KCl es la que más favorece la cantidad de sustancia adsorbida; la secuencia para este gas, por ejemplo, a una determinada cantidad de sustancia adsorbida constante ($a = 0.06 \text{ mmol g}^{-1}$) es: $\text{C2} > \text{M3} > \text{C1} > \text{C3}$. En el CO_2 el mayor grado de interacción lo presenta el sustrato que ha sido modificado con la concentración C2. Es importante observar que los valores de los q_{st} para este gas en este sustrato son ligeramente mayores a los mostrados por el NO en zonas superiores de cantidad de sustancia adsorbida ($a = 0.03 \text{ mmol g}^{-1}$). La secuencia para este gas es: $\text{C2} > \text{C1} > \text{C3} > \text{M3}$. Los valores que corresponden al N_2 y O_2 nos indican que los intercambios con KCl a las concentraciones mencionadas prácticamente no presentan algún cambio sustancial en el grado de interacción. La secuencia para estos gases son: N_2 ; $\text{M3} > \text{C2} \approx \text{C1} \approx \text{C3}$; y para el O_2 es $\text{M3} > \text{C3} \approx \text{C2} \approx \text{C1}$. Los resultados de estas evaluaciones están listados en la Tabla 14.

Tabla 14. Calores isostéricos de adsorción (kcal mol^{-1}) en zeolitas intercambiadas con KCl a distintas concentraciones (C1, C2 y C3)

Adte/Adt o	CO ₂	NO	N ₂	O ₂
M3	5.2	9.0	2.9	1.7
C1	8.9	8.4	1.4	0.4
C2	20.9	19.7	1.5	1.6
C3	7.8	7.8	1.6	0.8

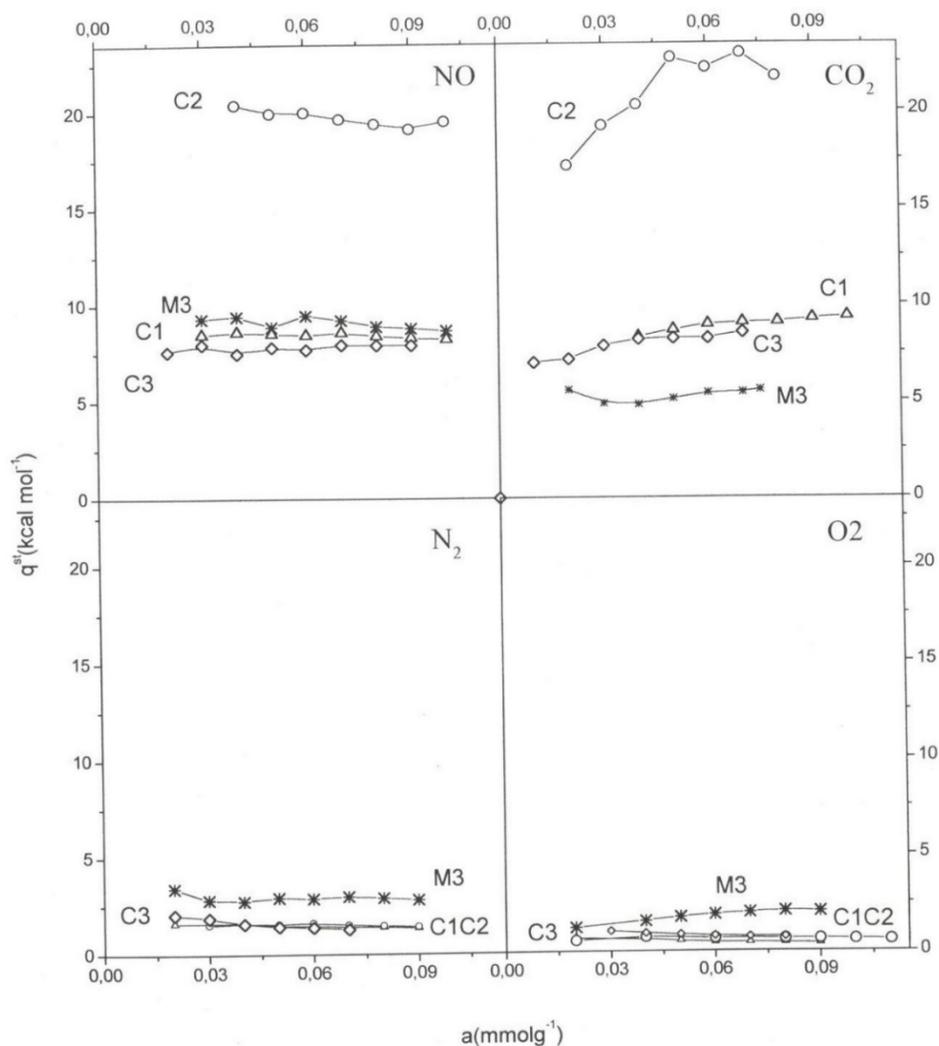


Figura 52. Calores isostéricos de adsorción (q_{st}) en zeolita clinoptilolita Z17M3 e intercambiadas con KCl (C)

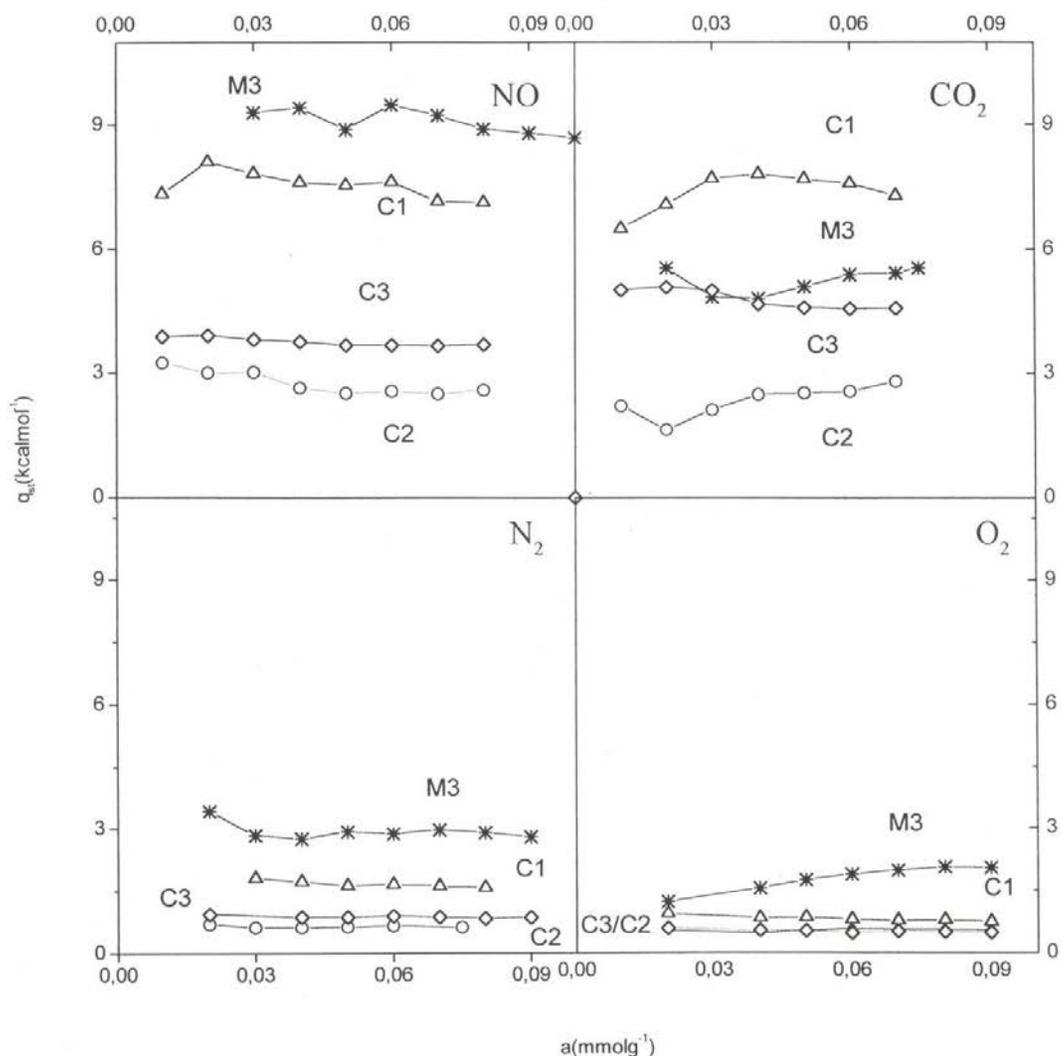


Figura 53. Calores isostéricos de adsorción en zeolita clinoptilolita Z17M3 e intercambiada con CoCl_2 .

Los calores de adsorción, en los sólidos intercambiados con soluciones de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, nos indican que para el NO se observa que el q_{st} está dado para superficies parcialmente uniformes, pero las interacciones laterales entre las moléculas adsorbidas son menos importantes. La secuencia para este gas es: $\text{M3} > \text{C1} > \text{C3} > \text{C2}$. Para el CO_2 se manifiesta un comportamiento similar al mostrado al KCl, pero en menor intensidad, es decir, el q_{st} es indicativo de una adsorción sobre una superficie o un volumen homogéneo y está asociado a fuerzas de

atracción entre las moléculas adsorbidas. La secuencia para este sistema es: $C1 > M3 > C3 > C2$, para el N_2 la secuencia es: $M3 > C1 > C3 > C2$, y para el O_2 es: $M3 > C1 > C3 \approx C2$. En base a los resultados mostrados anteriormente se establece que excepto para el CO_2 , los tratamientos ácidos (M3) favorecen el grado de interacción respecto a las modificaciones con esta sal. Los resultados de estas determinaciones están listados en la Tabla 15.

Tabla 15. Calores isostéricos de adsorción ($kcal\ mol^{-1}$) en zeolitas intercambiadas con $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ a distintas concentraciones (C1, C2 y C3).

Adte/Adt o	CO₂	NO	N₂	O₂
M3	5.2	9.0	2.9	1.7
C1	7.3	7.5	1.6	0.8
C2	2.3	2.6	0.6	0.5
C3	4.7	3.7	0.8	0.5

La adsorción de SO_2 se realizó en el intervalo de temperaturas de 298-373 K en zeolitas naturales con tratamiento térmico. Los resultados de estas evaluaciones se observan en la Figura 54. El grado de interacción de este sistema termodinámico, por medio de los q_{st} , nos muestra que las interacciones cooperativas entre las propias moléculas de adsorbato juegan un papel decisivo en este comportamiento. De esta figura se observa que los valores de los q_{st} se sitúan por debajo de los valores correspondientes al calor de condensación del adsorbato, indicando una débil interacción de este gas con el sustrato.

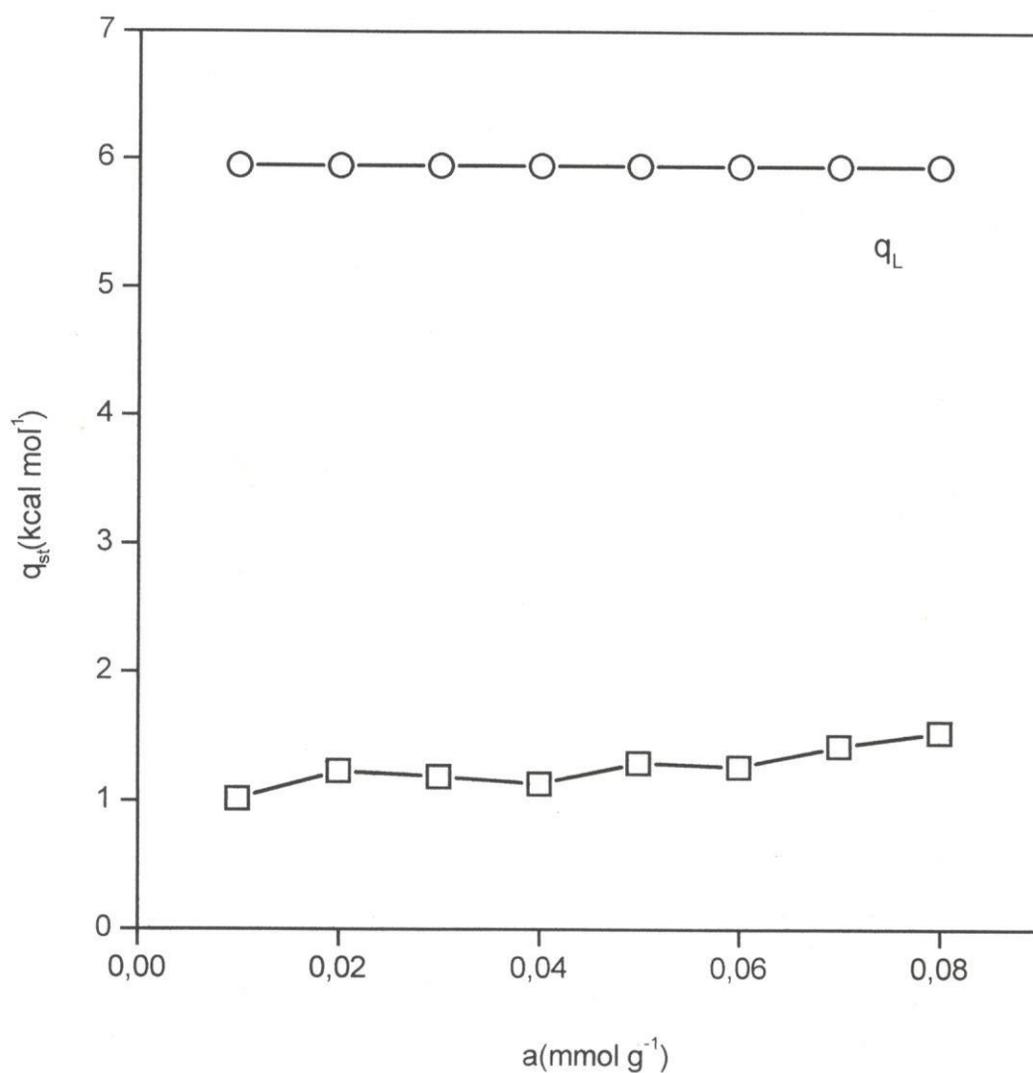


Figura 54. Calor isostérico de adsorción de SO_2 en zeolita clinoptilolita Z17 Natural (N). q_L Calor de condensación del adsorbato.

6 |

CONCLUSIONES

- Los estudios de difracción de rayos X en las zeolitas clinoptilolita nos indican que los tratamientos químicos provocan el desalojo de material residual manteniéndose el patrón de difracción respectivo, en ellos la presencia de cuarzo se incrementa en función del tratamiento químico.
- Se han sintetizado zeolitas LTA y FAU con alto grado de cristalinidad.
- La capacidad de adsorción y el volumen de microporo para la zeolita CaNaA obtenida es mayor que la correspondiente a la zeolita comercial.
- La capacidad de adsorción y el volumen de microporo para la zeolita FAU son similares a la zeolita comercial.
- Se analizaron los dos ciclos de histéresis presentes, por curvas de barrido, en las zeolitas MFI.
- El efecto de los vapores de Agua en las zeolitas MFI es insignificante, corroborándose que estas presentan un comportamiento hidrofóbico.
- Zeolitas naturales, en contraste a los materiales modificados químicamente, presentan un grado limitado de cristalinidad indicando que están mezclados con otros minerales o materiales amorfos
- La presencia de cationes o minerales que bloquean los poros o los canales de zeolita naturales limitan el grado de cristalinidad de la estructura reduciendo drásticamente su capacidad de adsorción por la disminución del volumen de microporo accesible a las moléculas de adsorbato.
- El tratamiento ácido de zeolitas naturales con alto contenido de Si, como es el caso de las zeolitas clinoptilolita, produce un adsorbente modificado y/o mejorado.

- En general, las isothermas de adsorción de N₂ a 76 K de las zeolitas clinoptilolita presentan una evolución gradual de isothermas Tipo IV (muestras naturales), hacia isothermas Tipo I (muestras modificadas).
- Las contribuciones del volumen de microporo de los canales y constricciones de las muestras modificadas químicamente puede ser evaluada por distintos métodos de comparación de alta resolución.
- Una característica distintiva de las clinoptilolitas modificadas y las muestras de mordenitas, es la adsorción irreversible de N₂ en la entrada de los poros que dan origen a la histéresis a baja presión; en muestras de erionita este efecto no se realiza.
- El efecto de bloqueo de poros y de la estructura misma en estos sólidos es disminuido por el tratamiento ácido que hace que se obtengan estructuras ultra estables.
- La selectividad y el grado de adsorción de gases por la clinoptilolita esta influenciado por el tipo, número y ubicación de los cationes que balancean la carga negativa de su esqueleto aluminosilícico.
- El análisis de las propiedades de textura de los sólidos estudiados indican que los tratamientos ácidos modifican la naturaleza intrínseca de este tipo de materiales.
- La evaluación de los microporos, por distintos modelos experimentales, confirma la presencia de poros de diámetros moleculares.
- Existe una sobreestimación del volumen de microporo utilizando el modelo DR y DA, debido al uso de las capacidades de adsorción no corregidas.
- Se propone una variante del método de evaluación de volumen de microporos en la cual los valores estimados son similares a los reportados por otros métodos.
- La evaluación de los calores isostéricos de adsorción, q_{st} , nos indican que algunos de los gases contaminantes pueden ser retenidos en forma selectiva por estos substratos.

7 |

BIBLIOGRAFÍA

1. E. Robens, *Characterization of Porous Solids III*, Edit. J. Rouquerol, F. Rodriguez-Reinoso, K.S.W. Sing, K.K. Unger, Elsevier Science (1994), p. 109.
2. M. Zusuki, *Adsorption Engineering*, Kodansha, Elsevier Science (1990), p.5.
3. S. B. Mc Cullen, J. C. Vartuli, C. T. Kresge, W. J. Roth, J. S. Beck, K. D. Schmitt, M. E. Leonowicz, J. L. Schlenker, S. S. Shih, and J. D. Lutner, *Acces in Nanoporous Materials*, Edit. T. J. Pinnavaia and M. F. Thorpe, Plenum Press, New York (1995), p. 3.
4. J. Rouquerol, F. Rodríguez, K. S. W. Sing: *Characterization of Porous Solids III*, Edit. J. Rouquerol, F. Rodriguez-Reinoso, K.S.W. Sing, K.K. Unger, Elsevier Science, Amsterdam (1994), p. 3.
5. S. J. Gregg, K. S. W. Sing: *Adsorption, Surface Area and Porosity*,. Academic Press, London (1969), p. 6.
6. R. R. Malherbe, *Física Química de las Zeolitas*,. Ministerio de Educ. Superior, Habana (1989), p. 51.
7. W. Rudzinski, D. H. Everett: *Colloid Science I*, Academic Press, San Diego (1992), p. 9.
8. M. J. Cruz. Tesis de Doctorado UAMI, México (1989)
9. W. Rudzinski, K. Nieszporek, *Langmuir*, 12, 170 (1996).
10. H. Margenau, W. Pollard, *Phys. Rev.*, 60, 128, (1941).
11. M. Polanyi, *Trans. Faraday. Soc.*, 28, 316, (1932).
12. J. Lennard- Jones, *Trans. Faraday. Soc.*, 28, 333, (1932).
13. W. C. Orr, *Trans. Faraday. Soc.*, 35, 1247, (1939).
14. D. Young; *Trans. Faraday. Soc.*, 47, 1228, (1951).
15. B. Crawford, F. Tompkins; *Trans. Faraday. Soc.*,44, 698, (1948).

16. A. Clark: *The Theory of Adsorption and Catalysis*, Academic Press, New York (1970), p. 258.
17. I. Langmuir, *J. Am., Chem. Soc.*, 44, 698 (1948).
18. T. L. Hill, *Introduction to Statistical Thermodynamics*; Addison-Wesley, Madrid, (1970), Chapter 6.
19. S. Brunauer, *The Adsorption of Gases and Vapors*, 1, Princeton University Press.
20. H. M. Cassel, *J. Chem. Phys.*, 22, 1612 (1954).
21. J. Rouquerol, K. S. W. Sing: *Adsorption at the Gas-Solid and Liquid-Solid Interface I*, Elsevier Science, Amsterdam (1982), p. 156.
22. J. Rouquerol, K. S. W. Sing, *Adsorption at the Gas-Solid and Liquid-Solid Interface I*, Elsevier Science, Amsterdam (1982), p. 168.
23. A. P. Karnaukhov, en *Porous Structure Properties of Material*, Reporte Preliminar, , Edit. S. Modry, Academia, Praga (1973), p. A-53.
24. K. S. W. Sing, *Fundamentals of Adsorption III*, Edit. Mersmann, A.B., Scholl, S. E. Engineering Foundation, N. Y. (1989), p. 69.
25. Kornhauser, I., Tesis de Maestría, UAMI; (1983).
26. Sing, K. S. W., *Principles and Applications of Pore Structural Characterization*, Edit. J. M. Haynes and P. Rossi-Doria, Arrowsmith, Bristol (1985), p.5.
27. Sing, K. S. W., Roberts, A. R.; *Langmuir*, 3, 331-335, (1987).
28. Dubinin, M.; *Prog. Surface and Membrane Sci.* 6.; Edit. D. A. Cadenhead *et al*, Academic Press, (1975), p. 1-70.
29. M. Jaroniec, and K. Kaneko, *Langmuir*, 13, 6589 (1997).
30. E. Maglara, R. Kaminski, W. C. Conner *Characterization of Porous Solids IV*, Edit. B. McEnaney, T.J. Mays, J. Rouquerol, F. Rodríguez-Reinoso, K.S.W Sing, K.K. Unger, Royal Society of Chemistry, London, (1997), p. 25.
31. Barrer, R.M., *Zeolites and Clay Minerals as Sorbents and Molecular Sieves*, Academic Press, London, (1978), p. 66.

32. D. H. Olson, G. T. Kokotailo, S. L. Lawton, and W. M. Meier, *J. Phys. Chem.* 85, 2238 (1981).
33. K. Kaneko, *Equilibria and Dynamics of Gas Adsorption on Solid Surface*, Edits. W. Rudzinski, W. Steele and G. Zgrablich, Elsevier Science, Amsterdam (1994), p. 104.
34. C. M. Lastoskie, Quirke, N., K. E. Gubbins, En *Equilibria and Dynamics of Gas Adsorption on Solid Surface*, Edits. W. Rudzinski, W. Steele and G. Zgrablich, Elsevier Science, Amsterdam (1994), p. 256.
35. E. M. Flanigen, *Introduction to Zeolite Science and Practice*, Edits. H.V. Bekkum, E.M. Flanigen and J.C. Jensen, Elsevier Science, Amsterdam (1991), p. 13
36. E. Moore and L. Smart, *Química del Estado Sólido*, Addison-Wesley, Edit. Iberoamericana, Delaware, (1995), chapter 5.
37. W. M. Deem, and J. M. Newsam, *J. Phys. Chem.*, 99,14903-14906, (1995).
38. Mark W. Ackley, R. F. Giese, Ralph T. Yang, *Zeolites*, 12, 780-788 (1992).
39. D. W. Breck, *Zeolite Molecular Sieves*, John Wiley and Sons Inc., New York (1974.), p. 771.
40. E. M. Flanigen, *Introduction to Zeolite Science and Practice*, Edits., H.V. Bekkum, E.M. Flanigen and J.C. Jensen, Elsevier Science, Amsterdam (1991) p. 13.
41. D. M. Ruthven, *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*, John Wiley and Sons Inc., New York (1984), p. 124.
42. D. M. Ruthven, *Ind. Eng. Chem. Rev.* 32, 2047-2052, (1993).
43. C. Mellot, J. P. Bellat, E. Pilverdier, M. H. Simonot-Grange, D. Spinat, *Fundamentals of Adsorption V*, M. D. Le Van, Edit., Kluwer Acad. Pub., Boston, (1996), p. 611.
44. C. Mellot, J. P. Bellat, E. Pilverdier, M. H. Simonot-Grange, D. Spinat, *Langmuir*, 11, 1726 (1995).
45. A. S. T. Chiang, C. K. Lee, W. Rudzinski, J. Narkiewicz-Michalek, P. Szabelski, *Equilibria and Dynamics of Gas Adsorption on Solid Surface*, Edits. W.

- Rudzinski, W. Steele and G. Zgrablich, Elsevier Science, Amsterdam (1994) p. 519.
46. A. S. T. Chiang, C. K. Lee, F. Y. Wu, *AIChE J.*, 38, 128 (1992)
 47. F. Mumpton, *American Mineralogist*, 28, 287 (1973).
 48. M. A. Hernández, Tesis de Maestría, UAMI, México (1994).
 49. Memorias del IX Simposio de Estudiantes de Posgrado en Química, Fernando Romo, UAP, Puebla, (1995).
 50. R. R. Roque, Malherbe: *Física Química de las Zeolitas*,. Ministerio de Educ. Superior, Habana (1989), p. 51.
 51. T. Takaishi, M. Kato, K. Habashi, *Zeolites*, 15, 31 (1995).
 52. G.V. Tsitsihvili, T.G. Andronikashvili, G.N. Kirov, and L.D. Filizova, *Natural Zeolites*, Ellis Horwood Ltd., Sussex, (1992), chapter 3.
 53. W. M. Meier, *Z. Kristallogr.* 115 (1961) p. 439.
 54. E. E. Senderov, I.V. Mishin, A.L. Klyatschko, I.G. Vorobjeva, and, G.T. Kapustin. *Acad. Sci. USSR, Ser. Chem.* 4, 942 (1975).
 55. J. Frilette and M. K. Rubin, *J. of Catal.*, 4, 310 (1965).
 56. L. B. Sand, *Molecular Sieves*, Soc. Chem. Ind., London, (1968), p. 71.
 57. B.A. Baran, I. M. Belenkaya and M.M. Dubinin. *Acad. Sci. USSR, Ser. Chem.*, 4, 1702 (1973).
 58. R. M. Barrer, *Hydrothermal Chemistry of Zeolites*, Academic Press, New York, (1982), p. 57.
 59. P. Michiels and O. C. E. De Herdt, *Molecular Sieves Catalysts*, EPO Applied Technology Series, V. 9, Pergamon Press, Oxford, 1987.
 60. A. Albertti, *Zeolites*, 34, 234, (1997).
 61. K. Koyama, and Y. Takeuchi, *Z. Kristallogr*, 145, 216 (1977).
 62. D. Vaughan In: *Natural Zeolites Occurrence Properties, Uses*, L.B. Sand and F.A. Mumpton (Eds), Pergamon, Oxford (1978), p. 353
 63. M. W. Ackley, R.F. Giese, and R. T. Yang, *Zeolites*, 12: 780-788, (1992).
 64. S. Yamanaka, P.B. Malla and S. Komarneni, *Zeolites*, 9, 56 (1989).

65. E. F. Vansant, R. Dewolfs: *Gas Separation Technology*, Elsevier Science, Amsterdam (1990), p. 20.
66. K. Kaneko, *Equilibria and Dynamics of Gas Adsorption on Solid Surface*, Edits. W. Rudzinski, W. Steele and G. Zgrablich, Elsevier Science, Amsterdam (1994), p. 679.
67. F. Stoeckli, A. Lavanchy, D. Hugi-Cleary, *Fundamentals of Adsorption VI*, Ed. F. Meunier, Elsevier Science, Amsterdam (1998), p. 75.
68. M. J. Remy, G. Poncelet, *J. Phys. Chem.* 99, 773-779 (1995).
69. R. A. Roberts, K. S. W. Sing, and V. Tripathi, *Langmuir*, 3, 331 (1987).
70. S. J. Gregg, K. S. W. Sing: *Adsorption, Surface Area and Porosity*, Academic Press, London (1967) chapter 4.
71. S. J. Gregg, K. S. W. Sing: *Adsorption, Surface Area and Porosity*, Academic Press, London (1982) chapter 4.
72. M. J. Remy, G. Poncelet, *J. Phys. Chem.* 99, 773-779 (1995).
73. S. B. Mc Cullen, J. C. Vartuli, C. T. Kresge, W. J. Roth, J. S. Beck, K. D. Schmitt, M. E. Leonowicz, J. L. Schlenker, S. S. Shih, and J. D. Lutner, *Access in Nanoporous Materials*, Edit. T. J. Pinnavaia and M. F. Thorpe, Plenum Press, New York (1995), p. 45.
74. K. Huddersman, M. Klimsczyk, *J. Chem. Faraday Trans.*, 92, 143 (1996).
75. W. Rudzinski, D. H. Everett, *Adsorption of gases on Heterogenous Surfaces*, Academic Press, San Diego, (1992), p. 9.
76. K. S. W. Sing, V. R. Ramakrishna, *Colloques Internationaux du C.N.R.S.* No. 201, *Thermochimie*, 1971.
77. S. Yamanaka, P.B. Malla and S. Komarneni, *Zeolites*, 9, 56 (1989).
78. E.M. Flanigen, *Introduction to Zeolite Science and Practice*, Edits., H.V. Bekkum, E.M. Flanigen and J.C. Jensen, Elsevier Science, Amsterdam (1991) p. 13.
79. Powder Diffraction File, JCPDS International Center for Diffraction Data, USA (annual).
80. M.M.J. Treacy, J.B. Higgins and R. Von Ballmoos, *Zeolites*, 16, 323 (1996).

81. M.M.J. Treacy, J.B. Higgins and R. Von Ballmoos, *Zeolites*, 16, 478 (1996).
82. K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierrotti, J. Rouquerol, T. Siemienieswka, *Pure Applied Chemical*, 57, 603 (1985).
83. H. Liu, L. Zhang, N. A. Seaton, *J. of Colloid and Interface Science*, 156, 285 (1993).
84. K. Kaneko, C. Ishii, M. Ruike, and Kuwavara, *Carbon*, 30, 1075 (1992).
85. Sing, K.S. W., *Principles and Applications of Pore Structural Characterization*, Edit. J. M. Haynes and P. Rossi-Doria, Arrowsmith, Bristol (1985), p.7.
86. G. Amaresekera, and M. J. Scarlett, *J. Phys. Chem.*, 100, 7580 (1996).
87. W.C. Conner, S. Christensen, H. Topsøe, M. Ferrero, A. Pullen, *Characterization of Porous Solids III*, Edit. J. Rouquerol, F. Rodriguez-Reinoso, K.S.W. Sing, K.K. Unger, Elsevier Science, Amsterdam, (1994). p. 151.
88. K. Kakei, S. Ozeki, T. Suzuki, K. Kaneko, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 86,371, (1990).
89. J. P. Coulomb, P. Llewellyn, C. Martin, Y. Grillet and J. Rouquerol, *Fundamentals of Adsorption V*, Edit. M. D. LeVan, Kluwer Academic, Massachusetts (1996), p. 211.
90. R. R. Mather, *Characterization of Porous Solids IV*, Edit. B. McEnaney, T. J. Mays, J. Rouquerol, F. Rodriguez-Reinoso, K. S. W. Sing and K. K. Unger. Elsevier Science, Amsterdam (1997), p. 314.
91. H. Reichert, U. Muller, K. K. Unger, Y. Grillet, F. Rouquerol, J. Rouquerol, J. P. Coulomb, *Characterization of Porous Solids II*, Edit. F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K.S.W. Sing and K. K. Unger, Elsevier, Amsterdam, (1991) p. 535
92. R.E. Richards, L.V. C. Rees, *Zeolites*, 8, 35-39 (1988).
93. U, Muller, H. Reichert, K. K. Unger, Y. Grillet, F. Rouquerol, P. Dongfeng and A. Mersman, *Fresenius A. Anal. Chem.* 333, 433 (1989).
94. D. H. Olson, G. T. Kokotailo, S. L. Lawton, and W. M. Meier, *J. Phys. Chem.* 85, 2238-2243 (1981).

95. J. P. Coulomb, P. Llewellyn, Y. Grillet and J. Rouquerol, *Characterization of Porous Solids III*, Edit. J. Rouquerol, F. Rodriguez-Reinoso, K.S.W. Sing, K.K. Unger, Elsevier Science, Amsterdam, (1994) p. 355.
96. J. Bonardet, J. Fraissard, K. K. Unger, D. Kumar, M. Ferrero, J. Ragle and W. C. Conner, *Characterization of Porous Solids III*, Edit. J. Rouquerol, F. Rodriguez-Reinoso, K.S.W. Sing, K.K. Unger, Elsevier Science, Amsterdam (1994), p. 318.
97. M. A. Hernández, F. Rojas, L. Corona, *J. of Porous Materials*, 7, 443 (2000).
98. Y. Hong, and J. J. Fripiat, *Microporous Mater.*, 4, 423 (1995).
99. A. P. Carvalho, M. Brotas de Carvalho and J. Pires, *Zeolites*, 19, 382 (1997).
100. J. A. Dunne, M. Rao, S. Sircar, R. J. Gorte, and A. L. Myers, *Langmuir*, 13, 4333 (1997).

8 |

APÉNDICE

Algunos de los resultados de esta tesis están vinculados directamente con las siguientes ponencias y proyectos de investigación:

8.1 PONENCIAS EN CONGRESOS NACIONALES E INTERNACIONALES

“Histéresis en microporos”

“Adsorción en clinoptilolitas naturales”

IX congreso de posgrado en química “Fernando Romo”, Facultad de Ciencias Químicas de la BUAP, noviembre de 1995.

“Análisis de la microporosidad en zeolitas”

“Separación de hidrocarburos en zeolitas y arcillas”

“Estudios de adsorción en clinoptilolita natural de Sonora”

I congreso internacional de ciencias e ingenierías del área químicobiológicas, UDLA, Puebla, febrero de 1996.

“Separación de HC en sólidos porosos”

“Microporosidad en zeolitas naturales y sintéticas”

“Caracterización y propiedades de adsorción en zeolitas de Sonora, Clinop), V Encuentro regional de investigación y enseñanza de la física, UDLA, Puebla, junio de 1996.

“Microporosidad en erionitas: naturales y sintéticas”

“Adsorción en sólidos microporosos naturales”

X Congreso de posgrado en química “Fernando Romo”, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, diciembre de 1996.

“Microporosidad en clinoptilolitas modificadas”

“Preparación y caracterización de catalizadores en base a formas catión intercambiadas de zeolitas naturales”

“Caracterización de catalizadores HMgY obtenido por conversión de serpentina”

III Seminario nacional de la academia de catálisis heterogénea, Universidad de Guanajuato, noviembre de 1997.

“Determinación experimental de la textura en sólidos porosos” Jornadas de Doctorado de Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, julio de 1998.

“Caracterización y uso de zeolitas en la degradación fotoquímica de benceno” “Microporos en zeolitas clinoptilolita”

“Retención de CO₂, SO₂, NO, N₂, O₂ y Ar en zeolitas del tipo clinoptilolita

V Congreso Interamericano Sobre el Medio Ambiente, La Habana, Cuba, 17 –20 de noviembre de 1998.

XVIII Interamerican Congress of Chemical Engineering, San Juan de Puerto Rico, 6-10 de diciembre de 1998.

“Estimación de microporos en zeolitas naturales”

“Retención selectiva de contaminantes atmosféricos (CO₂, NO_x y SO₂) en zeolitas tipo clinoptilolitas”

IV Congreso Nacional de Ciencias Ambientales, Toluca, Edo. de México, 26, 27 y 28 de mayo de 1999.

“Adsorción de agentes contaminantes en zeolitas tipo clinoptilolita”

3er Simposio de Contaminación Atmosférica, Colegio Nacional, México, D. F., 17, 18 y 19 de febrero de 1999.

“Adsorción de hidrocarburos BTEX (Benceno, Tolueno, Etilbenceno y Xileno) en la porosidad secundaria en sólidos porosos de origen natural”

“Calores de adsorción de gases contaminantes atmosféricos en sólidos microporosos “

“Efecto de dealuminización en zeolitas clinoptilolitas”

“Evaluación de microporos en zeolitas LTA para la retención de SO₂”

“Estimación de contaminantes atmosféricos en la ciudad de Puebla”

VI Congreso Interamericano sobre el Medio Ambiente, 6º Inter-American Environmental Congress, Monterrey, N. L., México, 1999.

“Estimación de la porosidad primaria en zeolita del tipo clinoptilolita ”

“Retención selectiva de gases contaminantes en zeolitas del tipo clinoptilolita”

“Efecto de zeolita intercambiada utilizando recursos naturales y subproductos industriales para la dieta de rumiantes en el municipio de Zacapala, Puebla”

“Zeolitas modificadas- Aplicación como soportes de inoculantes microbianos”

ler Congreso Mexicano de Zeolitas Naturales, noviembre de 1999.

8.2 ARTÍCULOS CON ARBITRAJE

“Adsorption Characteristics of Natural Zeolites from Mexico” Journal of Adsorption 6, 33-45 (2000).

“Nitrogen Sorption Characterization of the Microporous Structure of Zeolite Clinoptilolite” Journal of Porous Solids, 7, 443-454 (2000).

“Retención selectiva de agentes contaminantes atmosféricos en zeolitas del tipo clinoptilolitas” aceptado para su publicación en las memorias del III simposio de Contaminación Atmosférica, Colegio Nacional, México, D. F., julio de 1999.

8.3 PROYECTOS DE INVESTIGACIÓN

- “Caracterización y Usos de Sólidos Porosos Naturales”
ZISA-CONACYT, 960502003, 1996-1999
- “ Medios Porosos: Modelos y Procesos
400200-5-5387 E, 1995-1998.
- “ Estudio de Redes Porosas”
N 5387 E, 1998.
- “Medios Porosos: Preparación y Caracterización I, II”
- “Medios Porosos: Modelos, Simulación, Adsorción y Fenomenología capilar”
- “ Estudio de Redes Porosas” N 5387 E, 1999.

- “Medios Porosos y Superficies: Procesos Capilares y de Adsorción” 28416E.
- “Aplicaciones de Tamices Moleculares Naturales en Procesos de Contaminación Atmosférica”, en evaluación ante CONACYT, julio de 2000.
- “Instalación de la Red de Monitoreo Ambiental de la Ciudad de Puebla” Convenio entre SEDUEEP-BUAP, noviembre 1999.

8.4 SIMBOLOGÍA

a, b, c	Ejes cristalográficos.
a	Cantidad molar adsorbida
a_m	Area ocupada por molécula.
Å	Angstrom ($10 \text{ Å} = 1 \text{ nm}$).
A_{BET}	Superficie específica BET
A	Gráficos α_s
A_B	Superficie específica por el método t
ARC	Arcilla
B	Gráficos t
C	Método de comparación directa
C	Constante de London
C_B	Constante de BET
C_{DR}	Constante de Dubinin-Radushkevich
CLA	Curva Límite Ascendente
CLI	Zeolitas Clinoptilolita
CLD	Curva Límite Descendente
CR	Grado de cristalinidad (%) o pureza de las zeolitas estudiadas.
D	Isoterma diferencia
DA	Gráficos Dubinin-Astakhov

D6R	Anillos de 6 miembros
D4R	Anillos de 4 miembros
DR	Ecuación de Dubinin-Raduskevich para carbones,
DA	Ecuación de Dubinin-Astakhov para zeolitas y
DK	Ecuación de Dubinin-Kaganer para superficies abiertas que pueden considerarse como superficies planas.
ERI	Zeolitas Erionita
eV	Electron-volts.
e	Calor de adsorción
e _L	Calor de licuefacción del adsorbato
E _D ,	Energía de dispersión
E _R ,	Energía de repulsión
E _P ,	Energía de polarización
E _E ,	Energía de las interacciones electrostáticas
E _n	Energía característica de la adsorción,
E ₂	Energía característica del espacio de adsorción correspondiente.
E,	Energía característica de adsorción para el sistema dado adsorbente-adsorbato, es igual a βE_0 .
FAU	Zeolitas Faujasita
FNA	Fase no adsorbida
FA	Fase adsorbida
F	Fuerza del campo externo
F	Intensidad de campo electrostático
I ₁ , I ₂	Intersecciones y grandes microporos de Clinoptilolitas
H	Ciclos de histéresis
H	Altura relativa de los HBP
HAP	Ciclo de histéresis a alta presión
HBP	Ciclo de histéresis a baja presión
K _L	Constante de Langmuir ($K_L = \text{mmHg}^{-1}$);
K _H	Constante de Henry ($K_H = \text{mmol g}^{-1} \text{mmHg}^{-1}$).

LTA	Zeolitas Linde Tipo A
MFI	Zeolitas Mobil Five
MOR	Zeolitas Mordenita
MCM	Molecular Changed Material
m	Masa de la molécula adsorbida
M	Catión
M	Sitios
m	Masa de la molécula
n	Orden de la distribución de la energía de adsorción.
N	Número de moléculas
N_s	Número de sitios o lugares en una superficie
n	Número de moles
N	Moléculas
n_t	Volumen o cantidad adsorbida
n_0	Capacidad de adsorción en la monocapa o en los microporos
p/p^0	presión relativa
p	Presión
P	Presión de BET
p^0	Presión de saturación del vapor
P	Volumen de microporos promedio
P	Promedio
q_{st}	Calor isostérico de adsorción
r_i	Energía potencial de interacción
r_j	Distancia entre la molécula y el átomo j del sólido
r, BET	Coefficiente de correlación lineal de la ecuación BET
R_g	Constante universal de los gases
r	Coefficiente de correlación lineal.
SI	Sitios SI
SII	Sitios SII
SII	Sitios SIII

SI	Sitios en los canales de intersección
SS	Sitios estrechos
SZ	Sitios en canales en zig-zag
T	Temperatura absoluta (K)
T_c	Temperatura crítica
t	Espesor de la capa adsorbida
U_0	Energía potencial
V	Volumen del gas adsorbido o desorbido.
V_Σ	Volumen total de poro, estimado a $p/p^0 = 0.95$, Gursvitch
v_f^*	Volumen molar del adsorbato normal
v_f	Volumen molar del adsorbato modificado
V_a	Volumen adsorbido
V_d	Volumen desorbido
V_{02}	Cantidad de adsorción límite en el espacio remanente
V_{0n}	Es la cantidad de adsorción límite en los cationes (M^+) que existen en los huecos o poros de la zeolita
w	Amplitud crítica
W	Contenido de moléculas de agua en la celda unitaria
$W_{Or.}$	Volumen de microporos calculado por el método t
$W_{ODRC,}$	Volumen de microporos calculado por el método DR usando datos corregidos por adsorción en la superficie externa
$W_{ODRC.}$	Volumen de microporos calculado por el método DR usando datos originales de los datos de adsorción
W_0	Volumen de microporo ($cm^3 g^{-1}$)
x, y	Número total de tetraedros por celda
x, y, z	Coordenadas
z_x, z_y, z_z	Funciones de partición
ZSM5	Zeolitas Socony Movil Five
1-D	Sistema de una dimensión
2-D	Sistema de dos dimensiones

3-D Sistema de tres dimensiones

SIMBOLOS GRIEGOS

α_s	Gráficos de alta resolución.
α, β, γ	Parámetros de la celda unitaria
θ_t	isoterma de adsorción total
θ	isoterma de adsorción local
$\chi(\varepsilon)$	función de distribución de la energía de adsorción
φ	Potencial intermolecular
e	carga del electrón
$\langle e \rangle$	posición cuadrática de los electrones
α	Polarizabilidad
ν	Frecuencia
ν_x, ν_y, ν_z	Frecuencias
Ξ	Gran función de partición.
κ	Constante de Boltzman.