

144157

"Adsorción de gases en zeolitas"

Tesis que presenta el Químico

José Miguel Angel Hernández Espinosa

para obtener el grado de

Maestro en Química

Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa

División de Ciencias Básicas e Ingeniería

Enero de 1994

U. A. M. IZTAPALAPA

JURADO

144157

PRESIDENTE: DR. VICENTE MAYAGOITIA V.
JEFE DEL AREA DE FISICO-QUIMICA DE SUPERFICIES.
UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA-IZTAPALAPA.

SECRETARIO: DR. FERNANDO ROJAS G.
JEFE DEL DEPARTAMENTO DE QUIMICA E
INVESTIGADOR DEL AREA DE FISICO-QUIMICA
DE SUPERFICIES.
UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA-IZTAPALAPA.

U. A. M. IZTAPALAPA

VOCAL: DR. GELASIO AGUILAR A.
PROFESOR-INVESTIGADOR DEL CENTRO DE QUIMICA
ICUAP, ING. QUIMICA.
UNIVERSIDAD AUTONOMA DE PUEBLA.

A GABY, VALERY Y NANCY.....GRACIAS.

CON AGRADECIMIENTO AL DR. VICENTE MAYAGOITIA V.
UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA-IZTAPALAPA.

CON RESPETO Y GRATITUD AL DR. GELASIO AGUILAR A.
UNIVERSIDAD AUTONOMA DE PUEBLA

ASIMISMO, SE AGRADECE EL APOYO AL CONACYT PARA LA FINALIZACION DE
ESTE TRABAJO CUYO NUMERO DE BECA FUE 62604

Contenido

I.- Introducción	1
II.- Antecedentes	5
II.1.-Adsorción física y determinación de la superficie específica de sólidos porosos-----	10
II.2.-Adsorción física de gases en sólidos mesoporosos-----	16
II.3.-Adsorción física de gases en sólidos microporosos-----	18
II.4.-Cálculo del volumen microporoso-----	20
II.5.-Cálculo del calor y entropía molar diferencial de adsorción en microporos-----	22
II.6.-Adsorción selectiva de gases en zeolitas-----	23
II.7.-Calor de adsorción-----	28
III. Parte experimental	31
III.1.- Método dinámico-----	31
III.2.- Método estático-----	33
IV. Resultados y discusión	39
Método dinámico	
IV.1.1.-Adsorción de N ₂ y O ₂ en zeolitas naturales-----	39
IV.1.2.-Calores isostéricos de adsorción de N ₂ y O ₂ -----	40
IV.1.3.-Adsorción de CO ₂ zeolitas naturales-----	43
IV.1.4.-Calores isostéricos de adsorción del CO ₂ -----	46
IV.1.5.-Influencia de la preadsorción de CO ₂ en la separación cromatográfica de los gases del aire en zeolitas naturales-----	51
IV.1.6.-Enriquecimiento del aire atmosférico en O ₂ -----	60

IV.1.7.-Separación cromatográfica de los gases del aire en la zeolita ZNMII modificada con HCl-----	69
IV.1.8.-Influencia de los pretratamientos con soluciones de KCl y CaCl ₂ de ZNMII en la separación cromato- gráfica de los gases del aire-----	74
IV.1.9.-Propiedades cromatográficas de la muestra ZNMII en el proceso de separación de mezclas (Ar-O ₂ -N ₂)-----	77
IV.1.10.-Separación cromatográfica de mezclas Ar-O ₂ en la muestra ZNMII-----	80

Método estático

IV.2. Superficies específicas

IV.2.1.-Zeolita natural ZAPS (erionita)-----	90
IV.2.2.-Zeolita natural ZNOI (clinoptilolita)-----	93
IV.2.3.-Zeolita natural ZNMI (mordenita)-----	96
IV.2.4.-Zeolita natural ZNMII (clinoptilolita)-----	98

IV.3. Distribución del volumen de poros 100

IV.3.1.-Zeolita natural ZAPS (erionita)-----	100
IV.3.2.-Zeolita natural ZNOI (clinoptilolita)-----	104
IV.3.3.-Zeolita natural ZNMI (mordenita)-----	107
IV.3.4.-Zeolita natural ZNMII (clinoptilolita)-----	109

IV.4 Adsorción de CO₂ 112

IV.4.1.-Zeolita natural ZAPS (erionita)-----	112
IV.4.2.-Zeolita natural ZNOI (clinoptilolita)-----	124

V. Conclusiones 134

VI. Bibliografía 138

I. Introducción.

Los cuerpos sólidos con superficies internas bastante desarrolladas, han encontrado aplicaciones desde tiempos remotos. Desde fines del siglo XVIII y en nuestros días, el carbón de origen vegetal se usa como clarificador de líquidos, fundamentalmente en las industrias productoras de azúcar, vinos y licores. Durante la 1ª guerra mundial, Zilinski preparó un adsorbente especial, en base al carbón, capaz de adsorber selectivamente los gases tóxicos del aire. Con el fin de satisfacer las necesidades que planteaba el desarrollo científico-tecnológico, fundamentalmente en el campo de la obtención de materias primas en estado puro a partir del petróleo y del gas natural, era imprescindible buscar otros adsorbentes más eficaces que el carbón, para determinados procesos de la industria química. Así por ejemplo, a pesar de la gran variedad de adsorbentes en base al carbón, disponibles en el mercado, ninguno de ellos puede ser utilizado para la retención de vapores de agua en corrientes de gases y líquidos. El carbón activado sí adsorbe agua, pero sólo lo hace para humedades relativas altas, (mayores a 0.6) y adsorbiendo simultáneamente grandes cantidades de otras sustancias. La propiedad hidrofóbica de los carbones, especialmente el activado, se utiliza ampliamente en los procesos donde se requiere "atrapar" sustancias de interés para la industria petroquímica. Es decir, los carbones adsorben selectivamente todas las sustancias que se encuentran en mezcla con pequeñas cantidades de vapores de agua. Sin embargo, en una gran cantidad de procesos se requería resolver el problema inverso: adsorber selectivamente los vapores de agua y reducir al mínimo la retención de otros gases y vapores. La búsqueda de otro tipo de adsorbentes capaces de resolver este problema particular, entre muchos otros, no fue fácil. Las investigaciones sistemáticas realizadas en la 3ª década del presente siglo, condujeron a la obtención, e inmediatamente después a la aplicación industrial de un adsorbente preparado en base al SiO_2 (gel de sílice amorfo y cristalino). Este adsorbente retenía

mayores cantidades de vapores de agua que los carbones, particularmente a humedades relativas bajas. Años después se logró sintetizar otro adsorbente en base al Al_2O_3 (alúmina), el cual encontró grandes aplicaciones no sólo como desecante, sino también como soporte catalítico y como catalizador propio (proceso de reformación e hidrodeseintegración del petróleo). A pesar de que como resultado de la aplicación de los carbones, geles de sílice y alúminas fueron resueltos muchos problemas, sin embargo quedaban muchos otros sin resolver. Por ejemplo, era necesario que las materias primas que entraban al reactor catalítico, no vinieran acompañadas de vapores de agua, ya que la más mínima presencia de estos desactivaban al catalizador. Con el desarrollo del automovilismo y la aviación surgía, cada vez más apremiante, la necesidad de utilizar combustibles de mejor calidad. Para la preparación de estos combustibles a partir de las fracciones ligeras del petróleo, había que separar: los hidrocarburos saturados lineales, los ramificados y los aromáticos. La resolución de este problema por medio de la aplicación del carbón, gel de sílice y alúmina era imposible. La industria química, y muy particularmente la petroquímica, adquirió un desarrollo espectacular desde el año 1948 en el que los científicos Barrer y Breck sintetizaron un nuevo tipo de adsorbentes, aluminosilicatos cristalinos (zeolitas), con propiedades únicas. En base a las primeras investigaciones realizadas tanto a nivel de laboratorio como a nivel industrial, fue establecido que estos nuevos materiales pueden adsorber selectivamente sustancias con distintas propiedades físicas y químicas. La estructura cristalina de las zeolitas está constituida por canales y cavidades (microporos), los cuales poseen diámetros estrictamente definidos. Así por ejemplo, en la zeolita 5A el diámetro de las ventanas de entrada a las cavidades es de $5\text{\AA}$. Por lo tanto, los hidrocarburos saturados de cadena lineal (diámetro crítico = $4.9\text{\AA}$) penetran a través de esas ventanas hacia la red microporosa, en cambio los de cadena ramificada (diámetro crítico = $5.6\text{\AA}$) no pueden hacerlo. Esta propiedad (efecto de tamiz molecular) de la zeolita 5A se utiliza

para aumentar el "octanaje" de las gasolinas. Si se tiene una mezcla binaria compuesta por etano y etileno (diámetro crítico = 4 Å), ambos gases pueden penetrar en los microporos de la zeolita 5A. Sin embargo los enlaces π del etileno son los responsables de que este gas permanezca más tiempo en la red microporosa de dicho sólido. Existe una gran cantidad de ejemplos concretos de procesos industriales, en los cuales las separaciones y purificaciones de mezclas de gases y líquidos se llevan a cabo, ya sea por el efecto de "tamiz molecular" o por la "libre penetración de compuestos". Gracias a estas 2 propiedades, así como a muchas otras, las zeolitas desplazaron, en gran medida, a los adsorbentes convencionales (gel de sílice, alúmina, carbones activados). Aunque estos últimos aún se siguen utilizando en distintos procesos, se puede asegurar que a partir de la 2ª guerra mundial el desarrollo de la industria química y petroquímica descansa fundamentalmente en la aplicación de las zeolitas sintéticas. Es necesario hacer notar que las primeras investigaciones de la adsorción de gases y líquidos en zeolitas fueron realizadas (a fines del siglo pasado y principios del presente), usando zeolitas naturales. A pesar de que desde mediados del siglo XVIII se sabía de la existencia de estos adsorbentes, no fue sino hasta el año de 1945 en el que Barrer demostró la posibilidad de que la "shabasita" deshidratada podía ser aplicada en procesos de separación de distintas mezclas gaseosas y líquidas por medio de la utilización de la propiedad de "tamiz molecular", que presentaba esta zeolita natural. Precisamente este descubrimiento fue una de las principales causas que motivaron a Barrer y Breck a iniciar la síntesis de estos materiales. A pesar de las bondades que presentaba la "shabasita", así como otras zeolitas naturales, las investigaciones y aplicaciones industriales se centraban básicamente en la utilización de las zeolitas sintéticas de distinto tipo (A, X, Y y otras). Este fenómeno obedeció al hecho de que las cantidades conocidas, así como la pureza de las primeras eran poco significativas. Sin embargo, a partir de las décadas de los 60^s y 70^s en que fueron descubiertos en muchos países grandes yacimientos

de zeolitas naturales de gran pureza (mordenita, erionita, clinoptilolita, shabasita, etc.), los investigadores de todo el mundo, fundamentalmente de los países con alto desarrollo tecnológico, se avocaron al estudio sistemático y profundo de sus propiedades adsorptivas con fines de utilizarlas en procesos industriales de gran escala. Como resultado de estas investigaciones se estableció que para muchos procesos, fundamentalmente en aquellos que requieren de grandes volúmenes, es más rentable aplicar las zeolitas naturales, que las obtenidas por vía de síntesis. La aplicación de zeolitas naturales adquiere una gran importancia en procesos de retención de gases contaminantes de la atmósfera (H_2S , SO_2 , CO_2 , CO , NH_3 , N_xO_y , Cl_2 , etc.), en procesos de secado del gas natural y en muchos otros.

Debido a que en la República Mexicana existen yacimientos de zeolitas naturales de gran potencial, el objetivo del presente trabajo consiste en el estudio de la adsorción de O_2 , N_2 , CO_2 y Ar en zeolitas que provienen de los yacimientos de Sonora (erionita = ZAPS) y Oaxaca (clinoptilolitas = ZNMII y ZNOI, mordenita = ZNMI) para ello se utilizaron los métodos dinámicos (cromatografía de gases) y los métodos estáticos al vacío (volumétrico). Asimismo estas zeolitas naturales se modificaron con soluciones de HCl y sales de $MgCl_2$, $CaCl_2$, $NaCl$ y KCl a diferentes concentraciones por medio de intercambios iónicos realizados por elución y por ebullición con el fin de encontrar cómo se afecta la capacidad de adsorción de estos adsorbentes.

II. Antecedentes

El término adsorción propuesto por Kayser en 1881, se utilizaba inicialmente para caracterizar la condensación de gases en superficies de alta accesibilidad (superficie externa) (1). Actualmente la adsorción es un concepto internacionalmente aceptado, a través del cual se indica el enriquecimiento (adsorción positiva, o simplemente adsorción) o empobrecimiento (adsorción negativa) de uno o más componentes en la capa superficial (2). A principios del presente siglo (1909), McBain propuso utilizar el término sorción, común para la adsorción sobre la superficie externa, para la adsorción (penetración de las moléculas hacia el interior del cuerpo sólido) y por último para la condensación capilar de los poros(3). Sin embargo este término (sorción) no encontró gran difusión, en tanto que por adsorción se entiende la retención (fijación) ya sea que ésta se efectúe tanto por el mecanismo de la condensación capilar, como por el de la adsorción superficial.

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 es proporcional a la masa m del adsorbente y depende de la temperatura (T), presión (p) y la naturaleza, tanto del adsorbente como del adsorbato; es decir:

$$a = f(p, T, \text{gas, cuerpo sólido}) \quad \dots(I.1)$$

Para un adsorbato y adsorbente dados a una cierta temperatura, la ecuación (I.1) adquiere la siguiente forma:

$$a = f_T(p) \quad \dots(I.2)$$

Si la temperatura experimental (T) es menor que la temperatura crítica (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 adsorbato a la temperatura T , es

decir:

$$a = f_T(P/P_0) \quad \dots (I.3)$$

Las funciones (I.2) y (I.3) son las ecuaciones de tipo general de la isoterma de adsorción, que expresa la relación entre la cantidad de gas adsorbido y la presión (o la presión relativa) a temperatura constante (4).

Obviamente que la cantidad de sustancia adsorbida puede ser expresada a través de la masa (generalmente en mg) o del volumen del gas (ml), reducido a las condiciones normales (NTP).

La adsorción se origina por las fuerzas atractivas entre el cuerpo sólido y las moléculas del gas. Estas fuerzas pueden ser clasificadas en dos tipos fundamentales: físicas y químicas y son las responsables de que se lleve a cabo la adsorción física o la adsorción química, respectivamente. La adsorción física es originada por fuerzas de tipo Van der Waals, es decir la adsorción física se puede comparar con el fenómeno de condensación. En tanto que la quimisorción debe considerarse como un proceso netamente químico que transcurre en la superficie del cuerpo sólido (en la interfase).

La adsorción física es originada por las fuerzas de interacción molecular y la contribución fundamental en la energía de esta interacción se debe a las fuerzas de dispersión. Estas fuerzas surgen debido a las fluctuaciones momentáneas de la densidad electrónica en cada átomo, las cuales inducen un momento eléctrico al vecino más cercano y como consecuencia surge una atracción entre dos átomos. Las fuerzas de dispersión se llaman así por analogía con el fenómeno de la dispersión de la luz. Las fuerzas de dispersión no dependen del tipo de distribución de la densidad electrónica de las moléculas del adsorbato y la magnitud de estas fuerzas es aproximadamente constante para adsorbentes de cualquier naturaleza química, por lo que la interacción originada por ellos es de carácter no específico.

En una serie de casos las fuerzas de dispersión se ven

alteradas por fuerzas electrostáticas, las cuales dependen de la naturaleza del adsorbato y por lo tanto son de carácter específico. La interacción específica puede aumentar, por ejemplo, como consecuencia de los enlaces de H entre las moléculas del adsorbato y los átomos del adsorbente. Como ejemplo típico de formación de enlaces de H se puede citar a la adsorción de H_2O , ROH/SiO_2 , cuya superficie está cubierta por grupos OH (5,6). En la bibliografía se reportan cantidades enormes de isothermas de adsorción sobre cuerpos sólidos de distinta naturaleza. Dentro de éstas alguna de ellas puede pertenecer a uno de los cinco tipos de la clasificación clásica de S. Brunauer, L. Deming, W. Deming y E. Teller, (BDDT) (7). Estos tipos de isothermas se muestran en la fig. 1

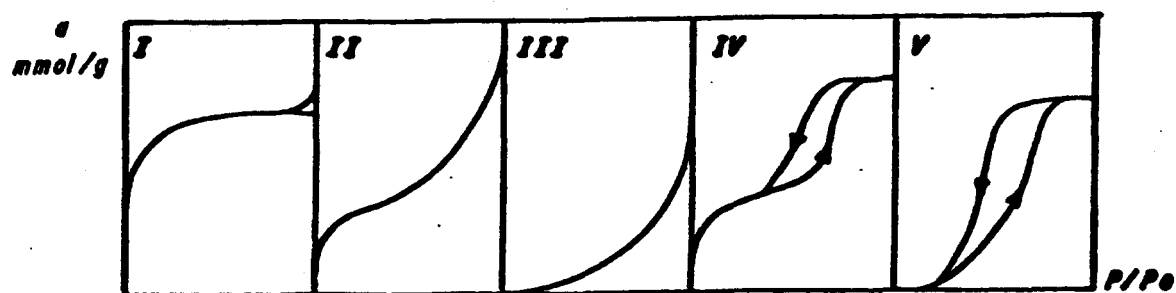


Fig. 1 Tipos generales de isothermas de adsorción

Una explicación simple de las principales características de estas curvas es la siguiente: La isoterma de tipo I presenta un aumento brusco en la zona inicial característico para adsorbentes microporosos, los cuales prácticamente no contienen en su estructura mesoporos. Las zonas cóncavas en la parte inicial de la isoterma de los tipos II y IV indican la existencia de macroporos y un volumen pequeño de microporos. El aumento menos brusco de las isothermas de estos dos tipos en la zona inicial se debe a la adsorción mono y polimolecular en adsorbentes mesoporosos. Los tipos III y IV no se observan tan frecuentemente como los

anteriormente descritos y son típicos para sistemas adsorbente-adsorbato, en los cuales la interacción entre las moléculas del adsorbato con el adsorbente es $\ll$ que la interacción entre las moléculas del adsorbato. La diferencia esencial entre la isoterma II y la IV y entre la III y la V consiste en que el volumen de los mesoporos (IV y V) es cubierto por el adsorbato, como resultado de la condensación capilar, antes de que la presión relativa alcance la unidad.

Las isotermas IV y V presentan un lazo de histéresis, es decir a partir de un cierto valor de la $P/P_0 = 0.3-0.35$, las isotermas de adsorción y de desorción no coinciden.

Existen muchos tipos de sistemas porosos, en los cuales los distintos poros pueden diferenciarse entre si tanto por su forma, como por su tamaño (radio efectivo). Dubinin (8) propuso clasificar a los poros por su tamaño: microporos, mesoporos y macroporos. El tamaño de los microporos es del orden del tamaño de las moléculas adsorbidas. De acuerdo al análisis de rayos X, los radios efectivos de los microporos se encuentran en el intervalo de 5-10Å. El límite superior puede ser 15Å. Para los mesoporos 15-1000Å y macroporos 1000-2000Å.

Esta clasificación se basa en el siguiente principio: cada intervalo de tamaño de poro corresponde a ciertas propiedades adsorptivas muy específicas reflejadas en las isotermas de adsorción. En los microporos los potenciales de ambas paredes se traslapan ya que las paredes están muy cerca una de la otra, lo que conduce a que el potencial de interacción con las moléculas del adsorbato sea $\gg$ que en los poros de $>$ tamaño y, por lo tanto, la cantidad de substancia 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 en las isotermas de adsorción se observa el lazo de histéresis. Los macroporos son tan anchos que prácticamente es imposible determinar la curvatura del menisco debido a la cercanía de la isoterma de adsorción a la recta $P/P_0 = 1$.

Cabe hacer notar, que no hay una frontera estrictamente definida entre las distintas clases de adsorbentes (micro, meso y macroporosos), debido a que esta frontera 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 P/P_0 máxima), en el cual aún se observa aumento de la adsorción, es decir el límite superior del tamaño de los microporos para un adsorbente dado, puede ser diferente para diferentes adsorbatos. En los últimos años se ha aceptado clasificar a los microporos en ultramicroporos, para los cuales es característico el aumento brusco de la cantidad de sustancia adsorbida a muy bajas P/P_0 , y en supermicroporos, los cuales se encuentran entre los ultramicroporos y los mesoporos (9).

Es necesario subrayar que en los cuerpos sólidos existe una gama de tamaños de los poros que van desde los macroporos, pasando por los mesoporos y supermicroporos hasta los ultramicroporos, e incluso hasta los poros subatómicos originados por defectos puntuales.

El estudio de la adsorción de gases en un cuerpo sólido permite encontrar una información muy valiosa sobre su superficie específica y estructura porosa. En la actualidad son muchos los adsorbatos que pueden utilizarse para esos fines. El N_2 es el gas que encontró mayor popularidad, siempre y cuando el proceso de adsorción se efectúe a su temperatura normal de ebullición.

Si la isoterma experimental es del tipo II o IV se puede a partir de ellas calcular la superficie específica de la muestra sólida. La isoterma IV permite, asimismo, encontrar la distribución del volumen de poros respecto a sus radios, es decir determinar que tamaños de poros son los que se encuentran en > proporción en la estructura del sólido. Estos aspectos serán descritos en el apartado II.

La interpretación teórica detallada de la isoterma tipo I aún se encuentra en discusión, sin embargo la mayoría de los especialistas en el campo de la adsorción parece que están de acuerdo en que el concepto de superficie específica de cuerpos

microporosos carece de sentido físico y que la propiedad fundamental de estos cuerpos es el volumen de microporos (W_0). La determinación de la distribución del volumen de poros respecto a sus radios carece también de sentido. La determinación experimental de la superficie específica (S) permite evaluar el tamaño medio de partícula (λ) de cuerpos sólidos altamente dispersos, ya que entre estos dos parametros existe una relación inversa:

$$\lambda = 1/\gamma\rho S \quad \dots(I.4)$$

donde: λ = tamaño medio de partícula (m); ρ = densidad del cuerpo sólido (g/m^3); S = superficie específica (m^2/g) γ = forma de las partículas [cubo (6), esfera (3) y cilindro (1)].

Por los métodos de la adsorción se pueden determinar superficies específicas de polvos con tamaño de partícula < que un micrómetro (10^{-6}m). La superficie específica es el parámetro fundamental que determina las propiedades adsorptivas a bajas presiones relativas. La distribución y el volumen total de poros son muy importantes para conocer la capacidad de adsorción a $P/P_0 = 0.3-0.35$. La mayoría de los catalizadores heterogéneos son sólidos con una gran superficie específica y su efectividad a nivel de laboratorio o industrial depende de la superficie S' accesible a las moléculas de los reactantes. El valor de esta superficie representa una cierta parte de la superficie específica total S . A su vez el grado de accesibilidad depende de la distribución de los poros existentes en la estructura del catalizador.

II.1. Adsorción física y determinación de la superficie específica.

La adsorción física de gases en adsorbentes no porosos en la mayoría de los casos se describe por isothermas de adsorción del tipo II. A partir de esta isoterma obtenida para un sistema

adsorbato-adsorbente se puede encontrar la capacidad de monocapa, la cual a su vez se utiliza para el cálculo de la superficie específica del adsorbente en cuestión. La capacidad de monocapa, algunas veces se denomina monoestrato, y se define como la cantidad de adsorbato, que de alguna manera se acomoda en la superficie de un gramo de adsorbente, formando una capa completamente llena, cuyo grosor es del tamaño de una molécula de adsorbato. La superficie específica S (m^2/g) se encuentra en base al valor experimental de la capacidad de monocapa a_m (mol/g de adsorbente) aplicando la ecuación:

$$S = a_m N_A W_m 10^{-20} \quad \dots(\text{II.1})$$

donde: W_m = superficie que ocupa una molécula en la monocapa ($\text{\AA}^2/\text{molécula}$); N_A = constante de Avogadro (moléculas/mol)

De la misma manera, si la capacidad de monocapa V_m se expresa en ml/g en condiciones normales de presión y temperatura (NTP), entonces la ecuación (II.1) se expresa como:

$$S = (V_m/22400) W_m N_A 10^{-20} \quad \dots(\text{II.2})$$

Para encontrar la capacidad de monocapa a partir de la isoterma es necesario dar una interpretación cuantitativa de ésta, es decir desarrollar expresiones matemáticas, en base a supuestos mecanismos de adsorción, que se ajusten a las distintas isothermas de adsorción experimentales. Ninguna de las teorías elaboradas en distintas épocas han resuelto completa y definitivamente este problema. El intento que ha tenido mayor éxito y reconocimiento es el que realizaron Brunauer, Emmet y Teller proponiendo la teoría, que en la actualidad se conoce con el nombre de Teoría de BET. A pesar de que ésta se basa en un modelo sencillo, por lo que reiteradamente se le ha criticado, la ecuación que estos autores dedujeron condujo a éxitos extraordinarios en la determinación de las superficies específicas a partir de isothermas del tipo II⁽¹⁰⁾.

La teoría de BET (adsorción polimolecular) fue estructurada en base al modelo cinético del proceso de adsorción propuesto por Langmuir hace ya 70 años⁽¹¹⁾. Este modelo considera que la superficie del cuerpo sólido está compuesta por un conjunto de centros de adsorción. En el estado de equilibrio la velocidad con la que se depositan las moléculas en los centros libres desde la fase gaseosa (velocidad del proceso de adsorción) es igual a la velocidad de desprendimiento, (velocidad de desorción) de las moléculas de la superficie a la fase gaseosa.

La velocidad de adsorción es directamente proporcional a la presión P del gas y a la fracción θ de la superficie total vacante, es decir:

$$V_{ad} = k_{ad} (1-\theta)P \quad \dots(II.3)$$

y la velocidad de desorción depende de la fracción θ de superficie total cubierta:

$$V_{des} = k_{des} \theta \quad \dots(II.4)$$

En el caso del equilibrio, se tiene la siguiente expresión:

$$\theta = KP/(1 + KP) \quad \dots(II.5)$$

donde: K es la constante de equilibrio del proceso total de adsorción:

$$K = k_{ad}/k_{des} \quad \dots(II.6)$$

La ecuación (II.5) es la representación matemática de la isoterma de adsorción de Langmuir, la cual supone: a.- se forma solo una monocapa en la superficie; b.- las moléculas no pueden desplazarse libremente por la superficie (adsorción localizada); c.- todos los centros de adsorción son iguales energéticamente⁽¹²⁾.

El grado de recubrimiento se expresa a través de la

capacidad de monocapa (a_m o v_m), por la ecuación:

$$\theta = a/a_m \quad \text{o} \quad \theta = v/v_m \quad \dots(\text{II.7})$$

y por lo tanto:

$$a = a_m K P / (1 + K P); \quad v = v_m K P / (1 + K P) \quad \dots(\text{II.8})$$

La constante K está relacionada con el efecto térmico de la adsorción ΔH_{ad} por la ecuación:

$$K = k_o \exp[\Delta H_{ad}/RT] \quad \dots(\text{II.9})$$

donde k_o es una constante de proporcionalidad.

El proceso de adsorción como un todo es exotérmico, es decir el aumento de la temperatura provoca una disminución de la cantidad de sustancia adsorbida (a o v). La constante K se encuentra experimentalmente.

La ecuación (II.8) se puede transformar en la ecuación:

$$P/a = 1/a_m K + P/a_m \quad \dots(\text{II.10})$$

Es decir, la representación gráfica de P/a contra P debe dar una línea recta, cuya pendiente es $1/a_m$ y la ordenada en el origen es $1/a_m K$.

Brunauer, Emett y Teller (BET), consideran que la ocupación física no sólo se limita a la formación de la monocapa, sino que puede continuar hasta que la superficie quede cubierta por una capa multimolecular de líquido. Se supone, asimismo, que el calor ΔH_1 de formación de la primera capa es $\gg$ que el calor de formación de la 2ª ΔH_2 , 3ª ΔH_3 , etc. capas y además que $\Delta H_2 \approx \Delta H_3 \approx \Delta H_L$ (calor de licuefacción del vapor en cuestión). Cuando la presión de equilibrio p es igual al valor de la presión de vapor saturado P_o del adsorbato aparece la condensación volumétrica, formándose una cantidad infinita de capas de adsorción (13).

En base a estas suposiciones y al modelo de Langmuir, BET

encontraron la ecuación:

$$\frac{a}{a_m} = \frac{[C(P/P_0)]}{[1 - P/P_0][1 + (C - 1)P/P_0]} \quad \dots (II.11)$$

Esta ecuación comúnmente se escribe en la forma:

$$\frac{P/P_0}{a[1 - (P/P_0)]} = \frac{1}{a_m C} + \frac{C - 1}{a_m C} (P/P_0) \quad \dots (II.12)$$

La constante C se expresa por la ecuación:

$$C \approx \exp (\Delta H_1 - \Delta H_L)/RT \quad \dots (II.13)$$

donde $(\Delta H_1 - \Delta H_L)$ es el calor neto de adsorción.

La función $a/a_m = f (P/P_0)$ expresada por la ecuación (II.11) es una isoterma del tipo II sólo en el caso cuando $C > 2$, ya que si $0 < C < 2$ la isoterma no presenta un punto de inflexión y pertenece a las isotermas tipo III. De la fig. 2 se observa que la posición del punto de inflexión depende del valor de C.

Es necesario subrayar, que si el adsorbente contiene en su estructura poros muy finos la superficie específica de un determinado adsorbente puede tener distinto valor al usar diferentes adsorbatos. Para los adsorbentes microporosos el concepto de superficie específica no tiene sentido físico, debido a que la ocupación de poros tan finos no se lleva a cabo por el mecanismo de la adsorción polimolecular (14). Es por eso que la aplicación del método BET para la determinación de la superficie específica de adsorbentes microporosos no es del todo correcta, a pesar de que la isoterma obtenida sea descrita por la ecuación de BET. La técnica de BET es la que se utiliza con > frecuencia para la determinación de las superficies específicas en base a las

isotermas de adsorción del N_2 a su temperatura de ebullición,

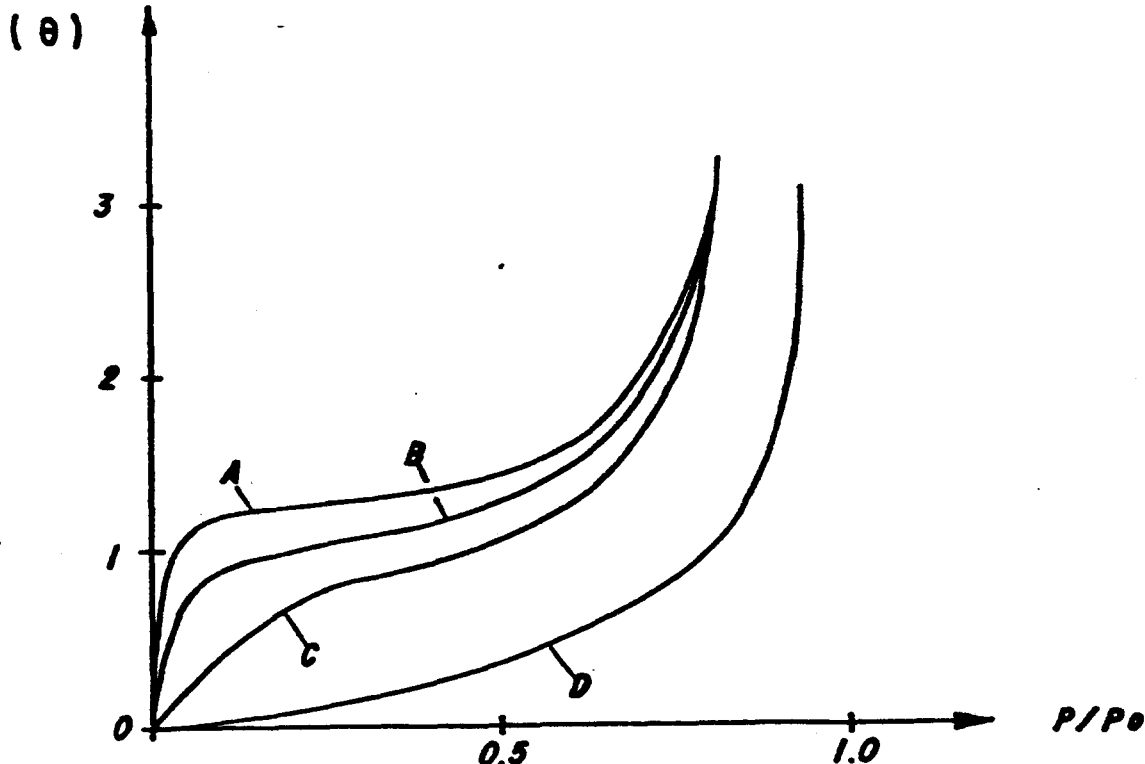


Fig.2 Forma de las isotermas de adsorción para diferentes valores de la constante C ; $A = 1000$; $B = 100$; $C = 10$; $D = 1$.

obtenidas por métodos estáticos. Sin embargo, debido al alto valor de la presión de vapor saturado (1 atm.) a esta temperatura es imposible medir con buena exactitud superficies pequeñas, ya que la cantidad de gas que queda en el volumen del sistema después de la adsorción (equilibrio) es grande y comparable con la cantidad inicial (antes de la adsorción), por lo que la cantidad de gas adsorbido representa la diferencia de dos valores grandes. La determinación experimental por los métodos estáticos, de superficies $< 1 \text{ m}^2/\text{g}$, se debe hacer utilizando como adsorbato a otro gas que presente, a la temperatura experimental, una presión de vapor saturado baja (unos cuantos mmHg). Wooten y Brown midieron en un sistema volumétrico una superficie de $70 \text{ cm}^2/\text{g}$, utilizando como adsorbato al butano a 116°C , al etileno a -183°C y -196°C (15). Beebe, Beckwith y Honig utilizaron el Kr a la temperatura de ebullición del N_2 líquido y en la actualidad es el

adsorbato que se utiliza con mayor frecuencia para la determinación de superficies específicas pequeñas (16).

II.2 Adsorción física de gases por sólidos mesoporosos.

El estudio de la estructura porosa de cuerpos sólidos mesoporosos está íntimamente relacionado con la interpretación de la isoterma tipo IV, que presenta un lazo de histéresis (fig. 3).

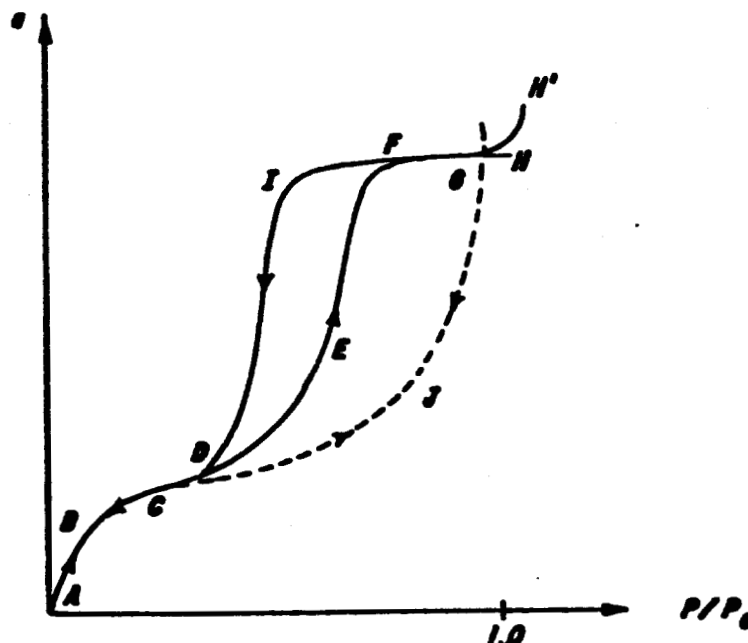


Fig. 3 Isoterma de adsorción del tipo IV.

Las isothermas tipo II y IV coinciden a bajas presiones (ABC). Sin embargo, a partir de un cierto punto la isoterma del tipo IV se va hacia arriba (CDE) y a presiones altas se observa una saturación (FG), y algunas veces a P/P_0 cercanas a la unidad puede observarse un segundo aumento bastante marcado (GH').

El lazo de histéresis característico para este tipo de isothermas puede ser de distinta forma en dependencia del sistema

que se trate, pero siempre la cantidad de substancia adsorbida a una P/P_0 dada es $>$ para la isoterma de desorción (FID) que para la de adsorción (DEF).

A partir de la isoterma tipo IV se puede evaluar, con una exactitud aceptable, la superficie específica y obtener, en forma aproximada, la distribución del tamaño de los poros.

Con el fin de interpretar este tipo de isotermas, Zsigmondy propuso la teoría de la condensación capilar (17). Este autor hizo uso de las regularidades establecidas por Thomson, quien llegó a la conclusión de que la presión de equilibrio P del vapor sobre un menisco cóncavo de líquido debe ser $<$ que la P_0 sobre una superficie plana de ese líquido a la misma temperatura. Esto indica, que en los poros del cuerpo sólido el vapor es capaz de condensarse, incluso si su P/P_0 es menor que la unidad, es decir el vapor se convierte en saturado antes de que su presión alcance el valor de P_0 . La ecuación de Kelvin es:

$$\ln(P/P_0) = -(2\sigma_m v_m)/(r_m RT) \quad \dots (II.14)$$

donde P/P_0 = presión relativa del vapor que está en equilibrio con el menisco del líquido; r_m = radio de curvatura del menisco; σ_m = tensión superficial del N_2 líquido; v_m = volumen molar del N_2 líquido; R = constante universal de los gases T = temperatura del N_2 líquido.

El modelo de Zsigmondy, que actualmente se aplica para el cálculo de las propiedades estructurales de sólidos, considera que en la zona inicial de la isoterma ABC (fig. 3) se forma una capa fina (adsorción mono y polimolecular) de adsorbato en las paredes de los poros. El punto D corresponde al inicio de la condensación capilar en los poros más finos. Al aumentar la presión se van llenando cada vez los poros de mayor tamaño hasta que todo el sistema se encuentra completamente cubierto de líquido, cuando la presión de equilibrio alcanza el valor de la presión de vapor saturado del adsorbato en cuestión. La ecuación (II.14) considera,

que los poros son de forma cilíndrica y que el ángulo de contacto es igual a cero, lo cual quiere decir que para la desorción el menisco es esférico. El radio de poro r_p es igual al radio del menisco r_m más el espesor t de la capa mono o polimolecular de adsorción:

$$r_p = r_m + t \quad \dots(II.15)$$

A partir del punto D (fig. 3) y aplicando la ecuación anterior, se calcula el radio mínimo de poro, en el cual se inicia el proceso de la condensación capilar.

Si el proceso de ocupación de todos los poros existentes en el adsorbente, concluye en la zona FGH (fig. 3), la cantidad adsorbida correspondiente en esta zona y expresada en volumen del líquido (cuya densidad es igual a la del líquido normal) debe ser la misma para todos los adsorbatos en un adsorbente dado. Esta conclusión fué hecha por 1ª vez por Gurvitsch (18), y resultó ser muy útil para la determinación del volumen total de poro ($V\Sigma$) de distintos adsorbentes, es decir:

$$V\Sigma = a(\text{mol/g})V_m(\text{cm}^3/\text{mol}) \quad \dots(II.16)$$

Hay que subrayar, que la regla de Gurvitsch puede ser observada en los casos cuando la ocupación total de los poros sea perfectamente establecida (segmento FGH, prácticamente paralelo al eje de las abscisas), en cambio, si ese segmento no se observa para P/P_0 cercanas a la unidad, la regla de Gurvitsch no se cumple y la determinación del volumen total de poro se hace un tanto difícil.

II.3. Adsorción física de gases por sólidos microporosos.

Si en la estructura de un cuerpo sólido existen microporos los campos de fuerza de las paredes de los poros se traslapan y la energía de interacción del cuerpo sólido con las moléculas del gas consecuentemente aumenta. Se tienen bases sólidas como para considerar que dicha interacción es tan fuerte

que la ocupación de los poros se realiza a P/P_0 bajas, obteniéndose isothermas tipo I (fig. 1). Como se puede observar de esta figura, estas isothermas presentan un salto brusco en la zona inicial y el aumento sucesivo de la presión, para cuestiones prácticas, no influye en la cantidad total de substancia adsorbida (plato). Toda esta zona de P/P_0 , en la cual se observa el plato, corresponde a la ocupación volumétrica de los microporos. Para P/P_0 cercanas a la unidad se presenta un segundo aumento (a veces considerable) que corresponde a la ocupación de poros de mayor tamaño (meso y macroporos), así como a la adsorción en la superficie externa del sólido. Muchas isothermas de este tipo no presentan lazo de histéresis, propiedad típica de sólidos monocristalinos (zeolitas y algunas sales de heteropoliácidos). Sin embargo, se ha encontrado que muchas isothermas del tipo I presentan lazo de histéresis bien definido incluso a P/P_0 bajas.

Debido a que el diámetro efectivo de los microporos es comparable con el tamaño de las moléculas del adsorbato, la adsorción no puede llevarse a cabo por el mecanismo de la formación de multicapas (BET). De ahí que el parámetro fundamental de los adsorbentes microporosos no sea la superficie específica sino que el volumen de microporo. Si bien es cierto que en la bibliografía se reportan datos de superficie específica de adsorbentes microporosos encontrados por la teoría de BET, es necesario considerarlos como datos aparentes que no corresponden a la realidad.

Las zeolitas y carbones activados son adsorbentes típicos microporosos. El microporo es proporcional a la cavidad de la zeolita, las dimensiones lineales de los microporos típicos son del orden de 5-10 Å. El espacio de adsorción de la cavidad zeolítica contiene cationes positivos, los cuales compensan el exceso de carga negativa del esqueleto aluminosilícico. En los procesos de adsorción, estos cationes (M^+) funcionan como centros activos, y al mismo tiempo, sirven para incrementar la interacción electrostática, especialmente en la adsorción de moléculas polares o cuadrupolares (H_2O , NH_3 , CO_2 , N_2 , O_2 , etc.).

Tomando en cuenta que la energía de adsorción en zeolitas es frecuentemente mucho más alta que la energía de adsorción en carbones activados, la capacidad de adsorción de las zeolitas es mucho más alta, que la de éstos, especialmente a bajas P/P_0 . La estructura microporosa de las zeolitas difieren de la de los carbones en cuanto a que están determinados por la cristalinidad y son, asimismo, estrictamente regulares. Esto hace posible el cálculo de las dimensiones, volúmenes y superficie específica de las paredes geométricas de los microporos con bastante exactitud en base a los datos de rayos X o por métodos de adsorción. De cualquier manera, la diferencia de los adsorbentes no porosos y con poros muy grandes en la cual la adsorción es proporcional a la superficie específica, la adsorción en zeolitas, donde el llenado u ocupación volumétrica es la principal propiedad en el proceso de adsorción, no es controlada por la superficie específica. Además el concepto de la capacidad de monocapa pierde significado físico cuando se lleva a cabo la adsorción en los microporos.

II.4. Cálculo del volumen de microporo.

Bering y Serpinsky dan una descripción termodinámica del proceso de la ocupación volumétrica de los microporos, la cual conduce a un entendimiento preciso de la cantidad límite (máxima) de adsorción a_0 (19-21).

La cantidad límite de adsorción a_0 depende, naturalmente de la temperatura, y esta función se determina por el coeficiente térmico α de la adsorción límite (22).

$$\alpha = (da/a_0)(1/dT) = - d \ln a / dT \quad \dots (II.17)$$

El coeficiente α permanece prácticamente constante en un amplio intervalo de temperaturas. Para el caso cuando la isoterma se obtenga a la temperatura de ebullición T_0 del adsorbato, el coeficiente α se calcula por la fórmula:

$$\alpha = [\lg(\rho_0/\rho_{cr})]/[0.434(T_{cr} - T_0)] \quad \dots(II.18)$$

donde: ρ_0 = la densidad del adsorbato a T_0 ; ρ_{cr} = la densidad del adsorbato a la temperatura crítica.

$$\rho_{cr} = (M/b) 10^{-3} \quad \dots(II.19)$$

donde: M es el peso molecular del adsorbato; b es la constante de Van der Waals.

$$b = 1.026 \times 10^{-2}(T_{cr}/P_{cr}) \quad \dots(II.20)$$

donde: P_{cr} = la presión crítica del adsorbato.

Como es conocido, el equilibrio de adsorción se describe por funciones termodinámicas, tales como la entalpía, entropía y energía libre de Gibbs. La disminución de la energía de Gibbs desde la saturación (P_0) hasta el estado de equilibrio de adsorción (P) es igual al trabajo molar diferencial:

$$- A_{max} = \Delta G = RT \ln(P_0/P) \quad \dots(II.21)$$

donde: A_{max} es el trabajo molar diferencial; P = la presión de equilibrio y P_0 = la presión de vapor saturado.

Para el cálculo del volumen de microporo (W_0) es necesario encontrar la cantidad límite (a_0) de adsorción (máxima):

$$W_0 = a_0 V_m \quad \dots(II.22)$$

donde: V_m = el volumen molar del adsorbato.

La determinación de a_0 se realiza a partir de los datos experimentales, es decir a partir de la isoterma de adsorción. Para ese fin, los puntos experimentales se substituyen en la

fórmula:

$$a = a_0 \exp[-(\Lambda/E)^n] \quad \dots (II.23)$$

$$\log a = \log a_0 - (0.434/E^n) \Lambda^n \quad \dots (II.24)$$

donde: E = la energía característica de adsorción y n = es una constante empírica (1,2,3,...)

La energía característica de adsorción es constante para un sistema termodinámico dado: adsorbente-adsorbato, e igual al trabajo molar diferencial en el punto $\theta = a/a_m = 1/e = 0.368$.

En el caso cuando los puntos experimentales sean descritos por la teoría, se obtendrá una línea recta (II.24) a través de la cual se calcula a_0 y E (para un cierto valor de n).

II.5 Cálculo del calor y entropía molar diferencial de adsorción en los microporos.

La teoría de la ocupación volumétrica de los microporos permite realizar los cálculos del calor (Q) y entropía molar diferencial (ΔS) a partir de una sola isoterma de adsorción.

Las ecuaciones que se aplican son las siguientes:

$$Q = L - RT \ln h + \alpha T^2 (\partial \ln h / \partial \ln a)_T \quad \dots (II.25)$$

$$\Delta S = - \alpha T (\partial \ln h / \partial \ln a)_T \quad \dots (II.26)$$

donde: L es el calor molar de condensación del adsorbato y h es la presión relativa (P/P_0).

Para el cálculo de Q y ΔS es necesario encontrar el valor de la derivada:

$$(\partial \ln h / \partial \ln a)_T$$

La ecuación (II.25) puede ser transformada, considerando la ecuación (II.21), en:

$$\ln h = - [E/RT][\ln(a_0/a)]^{1/n} \quad \dots (II.27)$$

y por lo tanto:

$$[\partial \ln h / \partial \ln a] = [E/nRT][\ln(a_0/a)]^{(1/n)-1} \quad \dots (II.28)$$

En esta ecuación se substituyen los valores de a , a_0 , E y n experimentales, encontrándose de esa manera el valor de la derivada en cada punto de la isoterma y, por lo tanto, las magnitudes de los parámetros termodinámicos Q y ΔS .

II.6. Adsorción selectiva de gases en zeolitas.

El avance más significativo en el campo de la adsorción en los últimos 30 años, lo constituye sin duda el desarrollo y empleo de adsorbentes microporosos del tipo de las zeolitas. Como consecuencia de sus estructuras cristalinas bien definidas, este tipo de materiales exhiben un tamaño uniforme de poro, particularmente en la región de $3-10\text{\AA}$. Esta propiedad permite la adsorción selectiva de moléculas de acuerdo a las dimensiones de las mismas, de ahí la denominación de "mallas o tamices" moleculares asignada a estos sólidos (23).

Las zeolitas son adsorbentes selectivos altamente efectivos debido a que:

a.- separan moléculas en base al tamaño y geometrías de las mismas, relacionadas al tamaño y geometría de las principales aberturas de la estructura de la zeolita (efecto de tamiz molecular).

b.- adsorben moléculas, en particular aquellas que presentan momentos dipolares ($\text{NH}_3, \text{H}_2\text{O}$), cuadrupolares ($\text{CO}_2, \text{N}_2, \text{O}_2$) y enlaces Π , los cuales presentan otro efecto de interacción, con una selectividad no encontrada en otros adsorbentes (libre penetración de compuestos) (24).

De esta manera, zeolitas naturales (de poro angosto), tales como mordenita ($\phi_v = 3.8-3.9\text{\AA}$); erionita ($\phi_v = 3.7-5.2\text{\AA}$) y

clinoptilolita ($\phi_v = 3.5-3.7\text{\AA}$), generalmente adsorben o separan gases de bajo peso molecular en base a la libre penetración de compuestos y no en base al efecto de tamiz molecular. En este tipo de adsorción el comportamiento del campo electrostático generado en la estructura interna de las zeolitas, interactúa con las moléculas de cada gas de una manera diferente y proporciona un aumento o una disminución en la selectividad de un gas sobre de otro. Así por ejemplo, aunque una mordenita natural del estado de Oaxaca, y una erionita natural separan completamente al N_2 y O_2 bajo el mecanismo de la libre penetración de compuestos en el primer sólido este proceso es mucho más eficiente debido a que las interacciones cuadrupolares son más sensibles a la estructura cristalina de este adsorbente (25).

Diferentes formas catiónicas de las mismas zeolitas estudiadas pueden proporcionar grandes diferencias en la adsorción selectiva de un adsorbato determinado, provocadas tanto por la ubicación y tamaño de los cationes intercambiables que afectan el campo electrostático local, así como la polarización de los adsorbentes. Además existen otros factores que también afectan las propiedades del equilibrio de adsorción de las zeolitas. Entre estos se incluyen la estructura de la zeolita en estudio, composición del armazón y la cantidad de fase activa o cristalinidad del adsorbente. De tal manera que los cambios en la estructura y composición de las fases zeolíticas influyen en la capacidad de equilibrio de adsorción, selectividad y en los calores de adsorción, mientras que la cantidad de fase activa sólo afecta la capacidad de adsorción total. Entre las diferentes formas de los cationes monovalentes que están participando en la estructura cristalina de una zeolita dada, la capacidad de adsorción y los calores de adsorción (para N_2 y otras especies débilmente adsorbibles) generalmente se incrementan, desde el punto de vista teórico, al aumentar la densidad de carga del catión.

Se esperaría que los cationes polivalentes (particularmente los de tierras raras) seguirían un comportamiento similar, y superior en las propiedades de adsorción que la

mostrada por los cationes monovalentes. Sin embargo, se han obtenido resultados totalmente opuestos. Después de analizar estos resultados, surgieron hipótesis en base a que los procedimientos de deshidratación eran los responsables de este fenómeno (26).

Las propiedades de adsorción de una zeolita dada puede ser alterada de diferentes maneras (27). Entre estas se menciona que si se adsorben pequeñas cantidades de H_2O , NH_3 o CO_2 , sobre una zeolita deshidratada, la adsorción de un segundo adsorbato, tal como O_2 o N_2 , es drásticamente reducida. Se supone que la interacción fuerte entre los cationes de las zeolitas y los momentos dipolares y cuadrupolares del H_2O o CO_2 producen un bloqueo de difusión provocado por un reagrupamiento cerca de los cationes que se encuentran en las moléculas de las sustancias preadsorbidas en los canales. En las zeolitas de poro amplio, tal como la zeolita Y, el tamaño de poro efectivo puede ser controlado, mediante la formación de un complejo inorgánico de alta estabilidad (28). En un trabajo anterior, se estableció que la erionita natural es incapaz de llevar a cabo la separación de los componentes principales del aire atmosférico (O_2 y N_2) si se preadsorben 3.61 mmol/g de CO_2 (29). Intercambiando los cationes en una zeolita, efectivamente puede agrandarse o disminuirse la abertura del poro, disminuyendo la población de cationes, los cuales están ubicados cerca de ésta.

El intercambio iónico en zeolitas se puede llevar a cabo de varias maneras (30):

- a.- intercambio en contacto con una solución acuosa salina (intercambio hidrotérmico) o con un solvente no acuoso;
- b.- intercambio con una sal fundida;
- c.- intercambio en contacto con un compuesto gaseoso.

Además, el proceso de intercambio iónico en las zeolitas depende de la naturaleza y concentración de las especies catiónicas; de la temperatura, naturaleza del solvente y de las características estructurales de la zeolita en estudio (31). Malherve y colab. estudian la adsorción del NH_3 y CO_2 en una clinoptilolita cubana (80% de pureza). Posteriormente a esta

zeolita natural, la modifican a formas homoiónicas: Ni^{+2} , NH_4^+ y Na^+ , por intercambios hidrotérmicos a 100°C . En base a los resultados obtenidos, concluyen que el Na^+ es el que más obstruye los poros de esta zeolita natural, lo cual está de acuerdo con los posición de estos cationes en la zeolita. Por otra parte el NH_4^+ parece estar ubicado en las posiciones que corresponden a los K^+ , pues a pesar de ser monovalentes como el Na^+ , no obstruye tanto los poros lo cual puede obedecer a que debe ocupar el lugar del Ca^{+2} en los canales. Estos autores concluyen que el Ni^{+2} intercambiado tiene una mayor interacción con el NH_3 que los otros cationes, pero comparable con la del NH_4^+ por ser las posiciones del Ni^{+2} menos accesibles al NH_3 . Sin embargo, las interacciones con el CO_2 que presenta el Ni^{+2} , son menores que las del Na^+ , ya que la reactividad del momento cuadrupolar de este gas son mucho menores a las interacciones del momento dipolar del NH_3 (32).

Karetina y colab. demostraron que el reemplazo de Na^+ por Li^+ en anillos de 8 miembros de diferentes zeolitas, por intercambios hidrotérmicos, conduce a un incremento en los calores de adsorción del CO_2 , mientras que la misma substitución de Na^+ por Li^+ en anillos de 6 miembros en diversas zeolitas, conduce a una disminución de los calores de adsorción del CO_2 (33).

Las características energéticas del proceso de adsorción de distintos gases se ha estudiado en forma detallada, utilizando zeolitas naturales y sintéticas. Así por ejemplo, se reporta que el calor isostérico de adsorción (Q_{iso}) del Ar en shabazita, prácticamente no depende de la cantidad de sustancia adsorbida, mientras que el del N_2 cae bruscamente en la zona inicial y posteriormente, permanece constante. El estudio de la adsorción del CO_2 en esta zeolita natural reveló resultados completamente distintos a los encontrados para el N_2 y el Ar. En primer lugar, el Q_{iso} inicial del CO_2 fue mucho mayor, que los del Ar y el N_2 , y al aumentar la cantidad de sustancia adsorbida aparece un mínimo y luego un máximo. El aumento del Q_{iso} al incrementarse el grado de cobertura (θ), generalmente se le atribuye al surgimiento de interacciones entre las moléculas adsorbidas (34).

Como resultado del estudio de las propiedades adsorptivas de la clinoptilolita se ha establecido, que a bajas presiones relativas (P/P_0) esta zeolita natural presenta mayor capacidad de adsorber CO_2 , que la zeolita sintética NaX. Sin embargo a P/P_0 altas se observa el fenómeno opuesto. La energía característica de adsorción del CO_2 en la clinoptilolita alcanza valores de hasta 6.8 Kcal/mol, mientras que en la NaX y CaA se registran valores de 3.96 y 6.20 Kcal/mol, respectivamente. De esa manera se establece que a pesar de que el volumen de microporo de la clinoptilolita es menor que el de las zeolitas sintéticas, el proceso de adsorción del CO_2 en esta zeolita natural se lleva a cabo con mejor selectividad (35). En base a estas propiedades fue recomendado utilizar este adsorbente natural en los procesos de eliminación del CO_2 en corrientes de gases. Es necesario indicar que la clinoptilolita simultáneamente actúa como desecador efectivo.

Las zeolitas naturales, fundamentalmente la shabazita, se utilizan en los procesos de purificación del gas natural, el cual contiene grandes cantidades de CO_2 , H_2S y humedad (25% en peso) (36). En las últimas dos décadas ha despertado un gran interés la utilización de recursos energéticos, que se consideraban poco rentables. En 1975 fue montado un módulo experimental para la recuperación y purificación del gas, que se genera como resultado de la descomposición "anaeróbica" de desechos orgánicos. El gas obtenido (50 % de CH_4 , 40 % de CO_2) se comunicaba a adsorbedores para la eliminación de H_2O , H_2S y RSH. Posteriormente, el gas semipurificado entraba a tres adsorbedores, conectados en paralelo, que contenían una mezcla de zeolitas naturales (erionita-shabazita). En estos adsorbedores se retenía el CO_2 , obteniéndose CH_4 prácticamente en estado puro (37).

La naturaleza del catión en la zeolita presenta una influencia marcada en los procesos de eliminación de SO_2 , que se encuentra en mezcla con CO_2 . Se informa que si la mordenita natural se lleva a formas homoiónicas con Ca^{+2} y Na^+ , el SO_2 se adsorbe con mejor selectividad que el CO_2 . Sin embargo, al pretratar este adsorbente con NH_4Cl , o con ácidos a baja

concentración, se observa el fenómeno opuesto (38).

II.7. Calor de adsorción.

El proceso de la adsorción siempre es espontáneo. Para este tipo de procesos la termodinámica indica que: $\Delta H < 0$ y $\Delta G < 0$. Por lo tanto, para que se cumpla la ecuación (39):

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S, \quad \dots(\text{II.29})$$

la variación de la entropía (ΔS) durante el proceso de adsorción debe adquirir valores negativos. Esto último obedece a que la sustancia en el adsorbente se encuentra en un estado más ordenado que en la fase gaseosa. El calor de adsorción se expresa a través del:

1.- calor integral isotérmico, que es el calor total liberado al adsorberse una determinada cantidad de adsorbato;

2.- calor diferencial, obtenido a partir de la derivada del calor integral respecto al grado de cobertura, y que se determina por la expresión:

$$\Delta H_1 = (H_1 - H_g) \quad \dots(\text{II.30})$$

donde: H_1 y H_g son las entalpías molares parciales de la sustancia en estado adsorbido y gaseoso, respectivamente. El calor diferencial de la adsorción depende de la presión (p), de la temperatura (T) y de la cantidad de sustancia adsorbida (a).

3.- calor isostérico de adsorción (Q_{iso}). Ya que el proceso de adsorción se puede considerar como un proceso de transición de fase, la determinación de los Q_{iso} puede llevarse a cabo por la ecuación:

$$(d \ln p / dT) = (Q_{iso} / RT^2) \quad \dots(\text{II.31})$$

La integración de esta ecuación considera que $Q_{iso} \neq$

$f(T)$. Generalmente, el cálculo de Q_{iso} se lleva a cabo en base a una familia de isothermas, para una cierta cantidad de substancia adsorbida (isóstera), utilizando la ecuación resultante de la integración indefinida de la expresión (II.31):

$$\ln p = -(Q_{iso}/R)T^{-1} + C \quad \dots(II.32)$$

La determinación de Q_{iso} se realiza, asimismo, por medio de los puntos experimentales de dos isothermas. En este caso, la solución de la ecuación (II.31) se lleva a cabo por integración definida:

$$\ln(p_2/p_1) = \{(Q_{iso}/R)[(1/T_1) - (1/T_2)]\} \quad \dots(II.33)$$

El Q_{iso} se diferencia del calor diferencial de adsorción en el factor RT . Ya que el valor de RT generalmente es del orden del error experimental, se puede considerar que:

$$Q_{iso} = - \Delta H_i \quad \dots(II.34)$$

El calor integral de adsorción puede ser encontrado por la integración gráfica de la función:

$$Q_{iso} = f(a) \quad \dots(II.35)$$

Para bajos grados de cobertura, en el valor del calor de adsorción están incluidos distintos tipos de energías de interacción:

- 1.- atracción por fuerzas de dispersión;
- 2.- repulsión a distancias cortas;
- 3.- energías de polarización;
- 4.- electrostáticas.

El último tipo de energías es provocada por la

interacción del campo electrostático, creado por la zeolita, con los momentos dipolares o cuadrupolares de las moléculas del adsorbato.

La atracción originada por fuerzas de dispersión y la repulsión de rango corto son comunes para todos los sistemas adsorbente $\rightleftharpoons$ adsorbato, en tanto que las interacciones electrostáticas dependen de las propiedades particulares del adsorbato y el adsorbente. Así por ejemplo, la contribución fundamental en la energía de interacción del Ar en casi todas las zeolitas, principalmente en las de tipo X, se refiere a las energías de dispersión y polarización, en tanto que para la adsorción del N₂ y del CO₂ es necesario, además, considerar la energía de interacción cuadrupolar. Las moléculas de H₂O y NH₃ interaccionan muy fuerte con el campo electrostático de la estructura heteropolar de las zeolitas. El calor de adsorción de estas moléculas a pequeños grados de cobertura adquieren valores comprendidos en el intervalo de 20-30 Kcal/mol. Para mayores detalles se recomienda consultar los trabajos (40,41,42).

III. Parte experimental.

III.1 Método dinámico

La técnica cromatográfica gas-sólido en la cual los tiempos de retención (t_r) son determinados en función de la temperatura, es usada especialmente a bajos grados de cobertura (θ) y ha sido adoptada para la realización de este trabajo de investigación. El método cromatográfico gas-sólido, también mejora la adsorción para ser estudiada a temperaturas relativamente altas, la cual ofrece las ventajas de estudiar la influencia de la temperatura sobre la posición de los cationes (M^+). Este es otro importante aspecto en el desarrollo de las investigaciones en zeolitas (43).

Las determinaciones cromatográficas de los t_r fueron realizados en un cromatografo de gases GM-350 (detector de conductividad térmica). Los gases (O_2 , N_2 , Ar y CO_2 ; Linde alta pureza) fueron pasados a través de un dispositivo dosificador previamente calibrado, posteriormente se hizo pasar a la columna cromatográfica y se analizó en la cámara del catarómetro. Para evitar alta resistencia al flujo de gas en los experimentos los adsorbentes fueron ligeramente presionados, aglomerados y tamizados, el tamaño de malla que se seleccionó fue la 20-40, siendo usada para empacar las columnas cromatográficas ($L_c = 30-100$ cm) y fueron colocadas convenientemente para determinar los t_r . Estas determinaciones fueron realizadas en un flujo regulado de He (40-80 ml/min) el cual pasa primero por la válvula de regulación fina y posteriormente a través de la columna para llegar al canal de referencia del catarómetro y finalmente salir a la atmósfera, fig

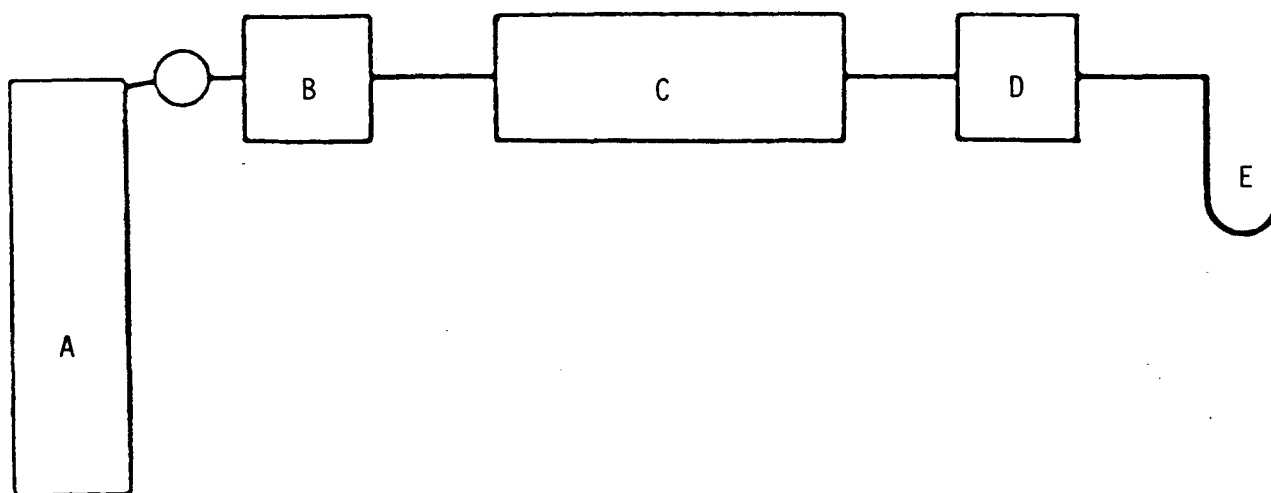


Fig. 4 Esquema del cromatografo de gases: A: gas vector; B: cámara de inyección; C: termostato y columnas de separación; D: detector y E: medidor de flujo.

El tiempo de retención (t_r) de cada inyección fue obtenido observando la respuesta del detector (catarómetro) en el registrador. Antes de realizar la serie de experimentos, la columna cromatográfica que contenía al adsorbente fue deshidratada por calentamientos a temperaturas de 200-300°C durante 2-3 hrs en un flujo regulado de He "in situ".

La composición de las mezclas O₂-Ar y Ar-O₂-N₂ fue determinada a partir de las velocidades de flujo de los gases puros, utilizando la relación (fracción mol):

$$X = (W_i / \Sigma W) \times 100 \quad \dots (III.I)$$

donde: W_i = velocidad volumétrica (ml/min) de un gas dado; ΣW = velocidad volumétrica (ml/min) total de la mezcla gaseosa.

El cálculo de los coeficientes de separación cromatográfica (R) y ($*R$) se llevó a cabo por medio de:

$$R = 2 \Delta\omega / \Sigma d \quad \dots (III.2)$$

$$*R = 2 \Delta\omega / \Sigma a \quad \dots (III.3)$$

donde: $\Delta\omega$ es la distancia entre los máximos de los picos cromatográficos; Σd es la suma de las amplitudes de los picos a la mitad de sus alturas y Σa es la suma de las amplitudes de los picos en la línea base.

Con el fin de definir claramente la efectividad, que presenta la muestra *ZNMII de separar las mezclas Ar-O₂, fue aplicado el concepto de criterio de separación (K), el cual se evalúa en base a:

$$K = (h_1 + h_2) / h_{\min} \quad \dots (III.4)$$

donde: h_1 y h_2 son las alturas de los picos de Ar y O₂ y $h_{\min}$ es la altura del mínimo entre ambos picos

Asimismo, para algunos casos, fue utilizado el concepto de selectividad (K_s) de la columna respecto a las mezclas de Ar-O₂ mediante:

$$K_s = \Delta t / \Sigma t \quad \dots (III.5)$$

donde: Δt es la diferencia de los tiempos de retención (t_r) de ambos gases y Σt es la suma de estos tiempos.

III.2 Método estático

El equilibrio del sistema gas-zeolita fue determinado por métodos estáticos al vacío (sistema volumétrico). La unidad de trabajo (fig. 5) consiste fundamentalmente de 2 secciones: de medición (1) y sistema de previo y alto vacío (2).

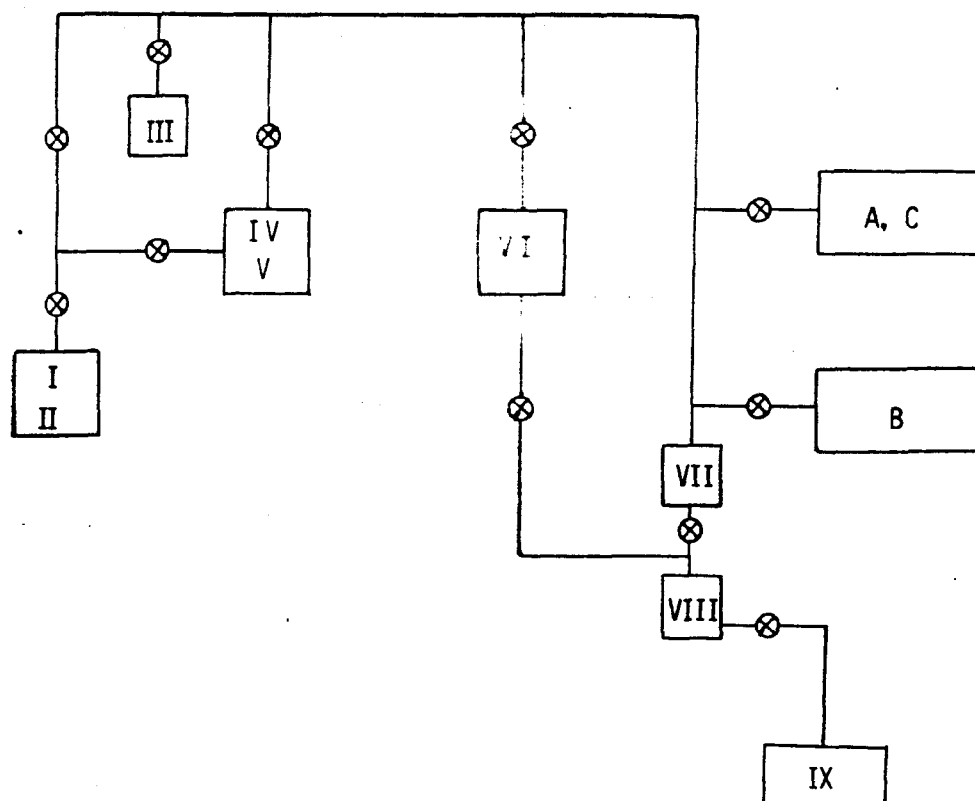


Fig. 5 Sistema volumétrico de adsorción: Portamuestras(I); chaqueta aislante(II);manómetro McLeod (III); bureta de bolas (IV); manómetro en U (V), bomba criogénica (VI), capilares (VII), trampas (VIII), bomba mecánica (IX); depositos de gas (adsorbato) (A y C), deposito de gas de calibración (He) (B).

A la sección de medición se encuentra conectado el portamuestra (I), la bureta de bolas (IV) y el manómetro en U (V). La presión del adsorbato se midió con el manómetro anterior (V) (1-700 mmHg), y los desplazamientos del Hg, se determinaron haciendo uso de un catetómetro y el vacío por el manómetro McLeod (III).

Las isotermas de adsorción para el O_2 y N_2 fueron obtenidas a la temperatura de ebullición del N_2 (77°K). Por su parte las isotermas de adsorción para el CO_2 fueron obtenidas a temperatura ambiente (298°K) y a -15°C (baño de NaCl y hielo; 258°K), a partir de las cuales se calcularon los calores isostéricos de adsorción por la ecuación de Clausius-Clapeyron (44).

La capacidad de adsorción que presentaron las distintas

muestras de zeolitas naturales fueron tratadas, cuando los puntos experimentales lo permitían por: la ecuación de Langmuir (II.9), la ecuación de BET (II.12) o por la de Dubinin (II.23).

Las premodificaciones químicas de las muestras zeolíticas originales fueron realizadas con soluciones acuosas de KCl, NaCl, CaCl_2 , MgCl_2 y HCl a distintas concentraciones por el método de reflujo convencional durante 3 horas, algunos pretratamientos químicos se llevaron a cabo por el método de elución. La cuantificación de M^+ , que fueron desplazados como resultado del intercambio iónico, se realizó por flamometría (Digital Flame Analyzer, mod. 2655-00). Los Cl^- residuales en los sólidos premodificados fueron eliminados por lavados sucesivos con H_2O destilada a temperatura ambiente.

En base a las características de los difractogramas de rayos X, tablas I, II y III se estableció que: la muestra ZNOI esta constituida por $\approx 92\%$ de pureza y posee ventanas de entrada entre 3.5-3.7 Å, con una relación $\text{Si}/\text{Al} = 4.25-5.25$. La muestra ZNMI posee las características de una mordenita de alta pureza. La muestra ZNMII presenta características similares a la muestra ZNOI y la muestra ZAPS contiene un 75 % de pureza, las ventanas de entrada a la microporosidad son del orden de 3.8-5.2 Å y su relación $\text{Si}/\text{Al} = 3$. La composición química de los adsorbentes en estudio están dados en el capítulo IV.

Tabla I Características del difractograma de rayos X de erionitas.

$d(\text{\AA})$ (45)	I/I _o	$d(\text{\AA})$ ZAPS (VIII)	I/I _o	$d(\text{\AA})$ ZAPS	I/I _o
11.410	100	11.182	33	11.691	27
9.070	11	10.906	3	--	--
7.510	7	7.466	3	8.800	21
--	--	7.047	5	7.4132	20
6.610	73	6.553	25	--	--
6.280	5	-----	--	6.573	37
5.720	16	5.824	6	--	--
5.340	14	5.536	3	5.500	4
4.595	8	-----	--	5.480	6
4.551	12	-----	--	4.307	100
4.322	67	4.307	32	--	--
4.156	24	4.073	2	--	--
3.813	37	-----	----	-----	----
3.746	65	3.750	100	3.808	39
3.570	24	3.573	24	3.745	51
3.402	4	--	--	--	--
3.303	39	--	--	--	--
3.276	25	--	--	--	--
3.271	25	3.209	6	--	--
3.106	12	3.129	43	--	--
2.923	10	--	--	--	--
2.910	10	2.919	4	--	--
2.060	60	2.837	75	--	--
2.839	50	--	--	--	--
2.812	52	--	--	2.803	53
2.676	15	2.664	14	--	--
2.680	12	--	--	--	--
2.673	8	--	--	--	--
2.496	20	--	--	--	--
2.480	17	2.472	12	--	--
2.200	11	--	--	2.472	29
2.113	6	--	--	2.402	28
2.079	5	--	--	2.199	13
1.982	4	--	--	--	--
1.882	6	1.875	6	--	--
1.834	8	1.763	10	--	--
--	--	1.650	9	1.766	16
--	--	1.580	7	1.651	22

(45) Breck D.W.

**Tabla II. Características del difractograma de rayos
X de clinoptilolitas**

d(Å) (46, 47)	I/I_o	d(Å) ZNOI	I/I_o	d(Å) ZNMII	I/I_o
9.01	80	8.84	79.23	8.93	68
7.89	35	7.81	34.93	7.87	40
6.72	20	6.48	31.85	6.75	30
5.21	20	5.72	25.83	5.22	30
5.12	35	5.04	36.60	5.09	37
4.64	25	4.54	29.41	4.63	31
4.35	10	4.46	36.76	4.46	27
3.97	100	3.94	100	3.95	100
3.90	55	5.86	56.1	3.89	65
3.73	10	3.72	27.2	3.74	37
3.54	15	3.51	32.17	3.54	34
3.42	35	3.44	75.27	3.45	42
3.39	25	3.30	56.68	3.38	41
3.18	35	3.32	59.11	3.16	45
3.12	20	3.19	55.94	3.11	31
3.07	15	3.14	41.36	3.06	29
2.98	45	3.09	32.80	2.96	53

(46) Ballmoos R.V.

(47) Ming D. W., J.B. Dixon

Tabla III Características del difractograma de rayos X de mordenitas

$d(\text{\AA})$ (45)	I/I ₀	$d(\text{\AA})$ (46)	I/I ₀	$d(\text{\AA})$ ZNMI	I/I ₀
13.5	40	13.58	100	13.36	26.91
10.2	10	9.05	58.5	8.96	47.90
9.02	80	6.40	26.2	7.57	21.55
6.51	50	6.07	11.6	7.15	36.68
6.32	25	5.79	8.7	6.51	49.23
6.01	10	5.13	0.6	6.36	35.22
5.75	25	4.00	39.4	4.49	49.45
5.03	2	3.88	0.7	3.97	77.78
4.82	5	3.84	14.2	3.82	32.93
4.50	40	3.764	6.7	3.74	32.60
4.11	5	3.567	1.9	3.56	39.82
3.96	70	3.476	68.5	3.45	100
3.80	10	3.395	39.8	3.37	64.55
3.72	10	3.292	4.2	3.34	42.67
3.52	5	3.223	42.8	3.20	65.42
3.44	100	2.896	1.7	2.88	35.44
3.37	65	2.702	7.8	2.69	20.24
3.28	10	2.566	4.6	2.55	28.00
3.20	65	2.521	13.6	2.50	33.47

(45) Breck D. W.

(46) Balmoos R. V.

IV. Resultados y discusión

IV.1.1. Adsorción de N_2 y O_2 en zeolitas naturales

En la fig. 6 se observan las isotermas de adsorción del N_2 y O_2 en los productos zeolíticos naturales ZNMI, *ZNMI y ZAPS, obtenidas por cromatografía de gases. De esta figura se observa que, en todo el intervalo de presiones de equilibrio estudiado, la cantidad de N_2 adsorbida presenta la siguiente secuencia: ZNMI > *ZNMI > ZAPS, en tanto que para el O_2 se establece que ZNMI > ZAPS > *ZNMI. Estos resultados indican que el producto zeolítico natural ZNMI adsorbe mayores cantidades de N_2 y O_2 , que los otros dos. En la tabla IV, se dan los valores de la capacidad adsortiva, así como la diferencia de la cantidad adsorbida de N_2 y O_2 en las zeolitas estudiadas, a una $p = 60$ mmHg.

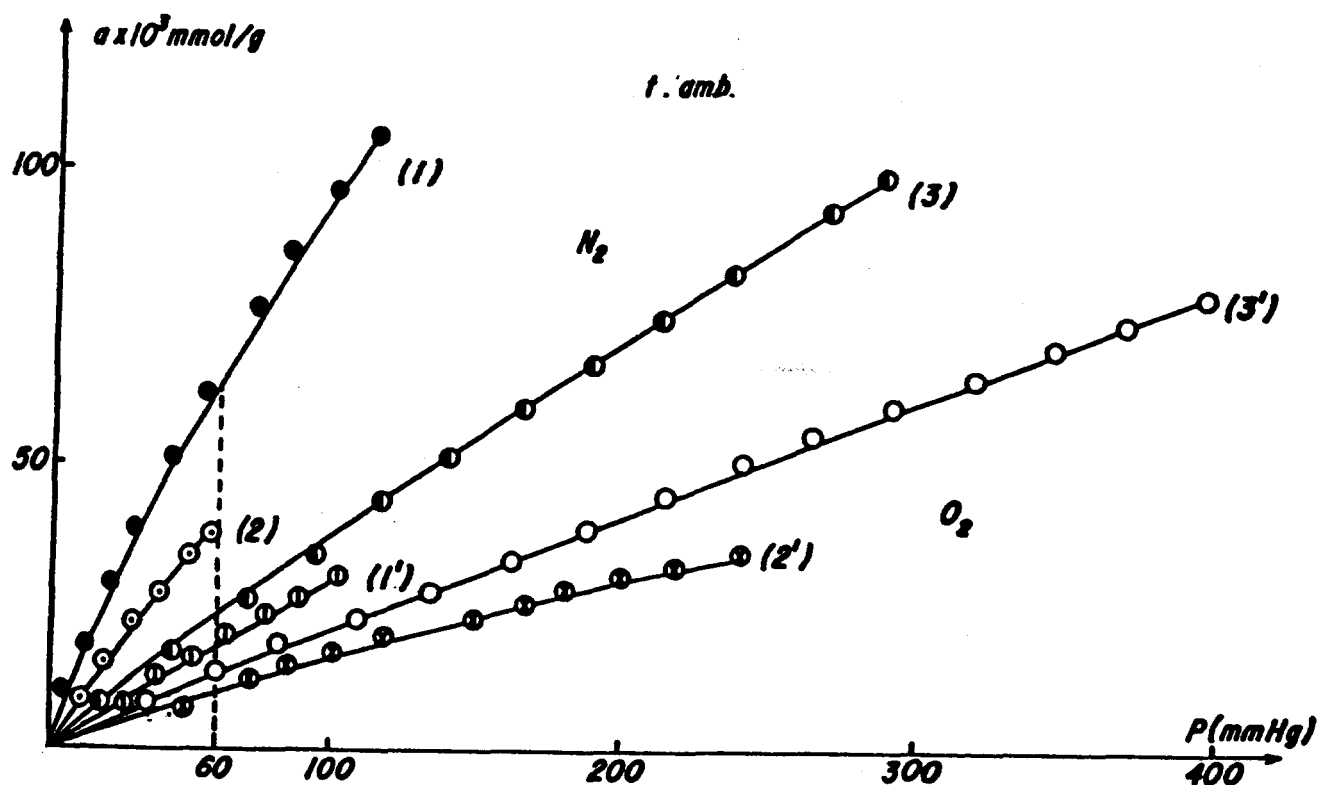


Fig. 6 Isotermas de adsorción de O_2 y N_2 .

N_2 : ZNMI (1), *ZNMI (2), ZAPS (3).

O_2 : ZNMI (1'), *ZNMI (2'), ZAPS (3').

Tabla IV. Adsorción ($\mu\text{mol/g}$) de O_2 y N_2 .

$p = 60 \text{ mmHg}$; temp. ambiente,

Zeolita	N_2	O_2	$\Delta a = a(\text{N}_2) - a(\text{O}_2)$
ZNMI	65	18.5	46.5
*ZNMI	39	10.5	28.5
ZAPS	22	13.0	9.0

IV.1.2. Calores isostéricos de adsorción de N_2 y O_2 .

En las figs. 7 y 8 se dan los valores que adquieren los calores isostéricos de adsorción (Q_{iso}) de N_2 y O_2 , en función de la cantidad adsorbida (a).

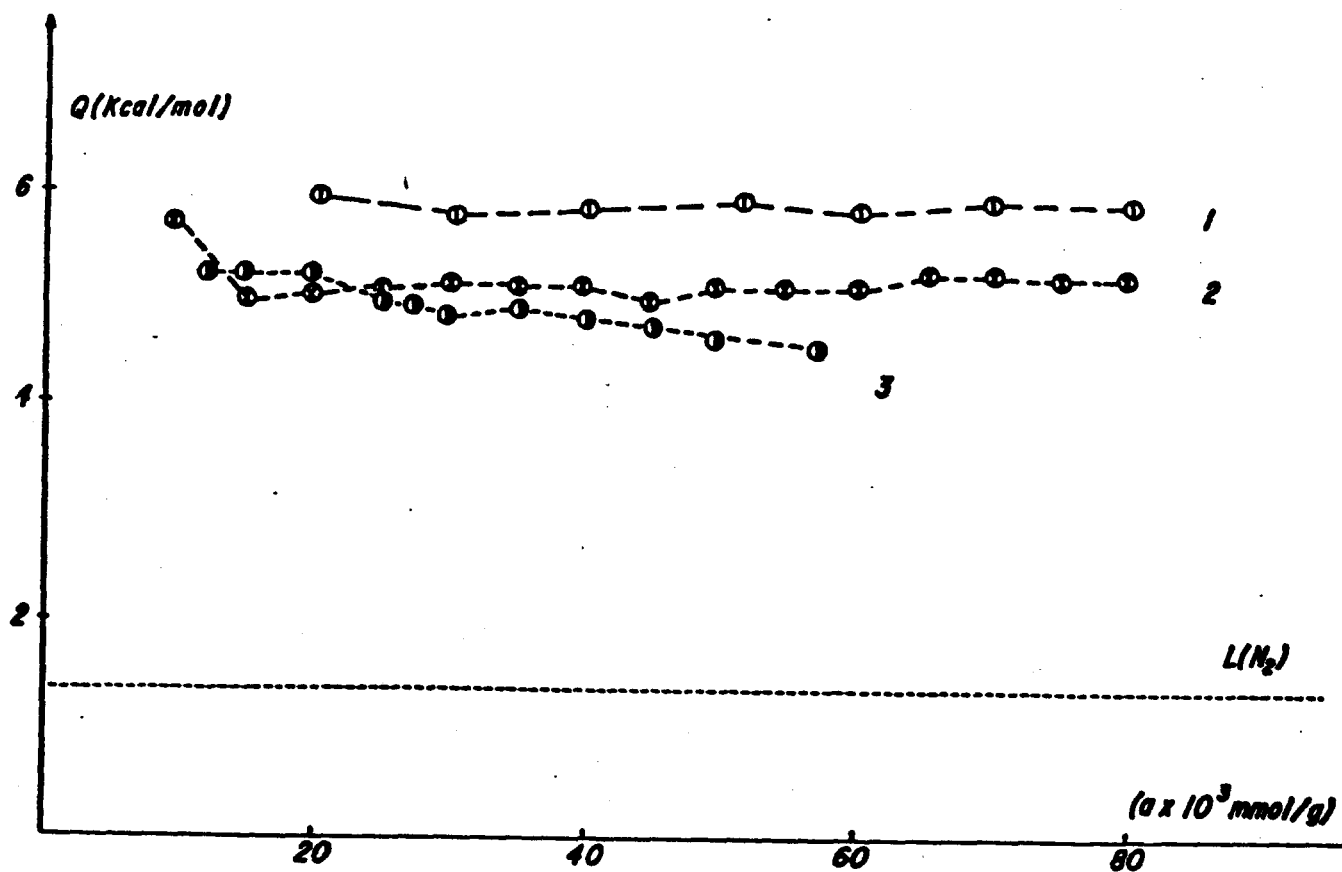


Fig. 7 Calores isostéricos de adsorción de N_2 ; ZNMI (1), ZAPS (2)
*ZNMI (3).

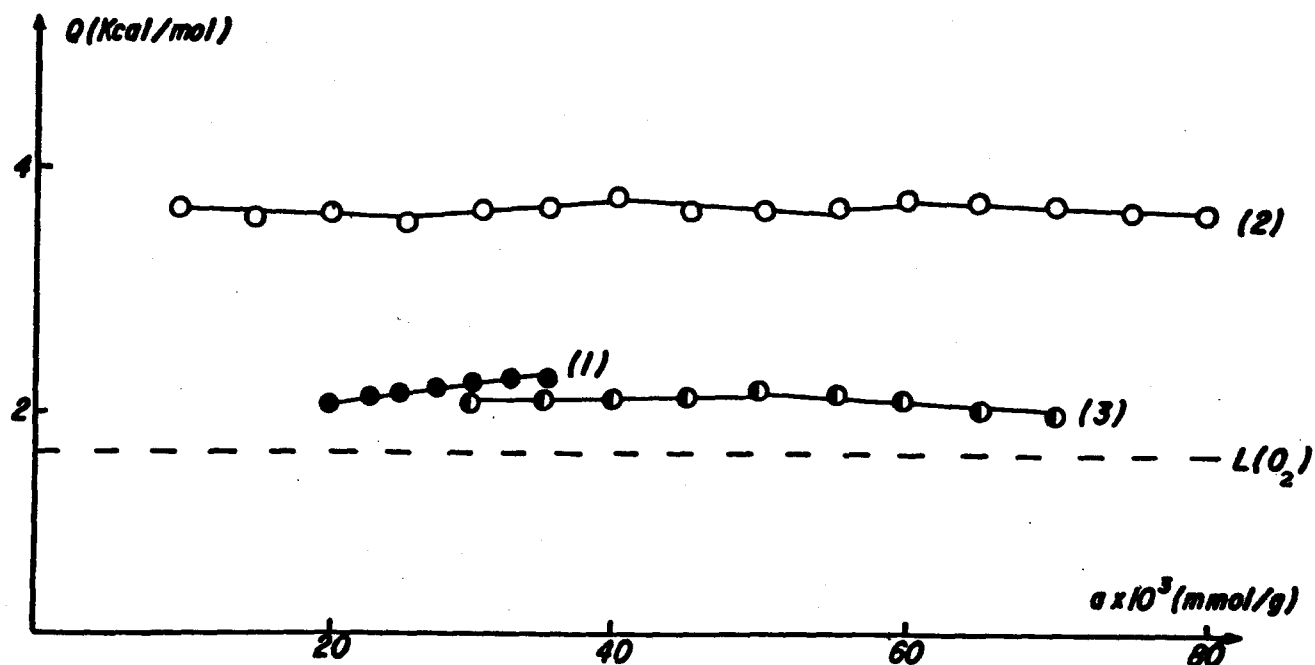


Fig. 8 Calores isostéricos de adsorción de O_2 ; ZNMI (1), ZAPS (2)
*ZNMI (3).

De estos resultados se deduce que el calor isostérico de adsorción prácticamente no depende de la cantidad de sustancia adsorbida. En la tabla V se dan los valores promedios de los calores isostéricos de adsorción para el N_2 y O_2 respectivamente.

Tabla V. Calores isostéricos de adsorción (Kcal/mol)

Zeolita	N_2	O_2	$\Delta Q_{1 \rightarrow 0}$
ZNMI	5.85	2.18	3.67
*ZNMI	4.86	2.10	2.76
ZAPS	5.1	3.74	1.37

De los resultados reportados en las tablas IV y V, se observa que entre la diferencia de las cantidades de sustancia adsorbida (Δa) y los calores isostéricos de adsorción ($\Delta Q_{1 \rightarrow 0}$), existe una secuencia perfectamente establecida: ZNMI > *ZNMI > ZAPS. De estos resultados se deduce que el N_2 se adsorbe

relativamente con mayor selectividad en el producto zeolítico natural ZNMI, que en los otros dos. Era de gran interés investigar el comportamiento de estos adsorbentes al ponerlos en contacto con una mezcla de N_2 y O_2 . Con esa finalidad se estudió el proceso de separación cromatográfica del aire atmosférico, fig. 9, estableciéndose que el poder de resolución (*R) disminuye en el orden $ZNMI > *ZNMI > ZAPS$. Así por ejemplo, a la velocidad del gas de arrastre $WHe = 30$ ml/min; (t.amb); *R = ZNMI (0.8); *ZNMI (0.4); ZAPS (0.05).

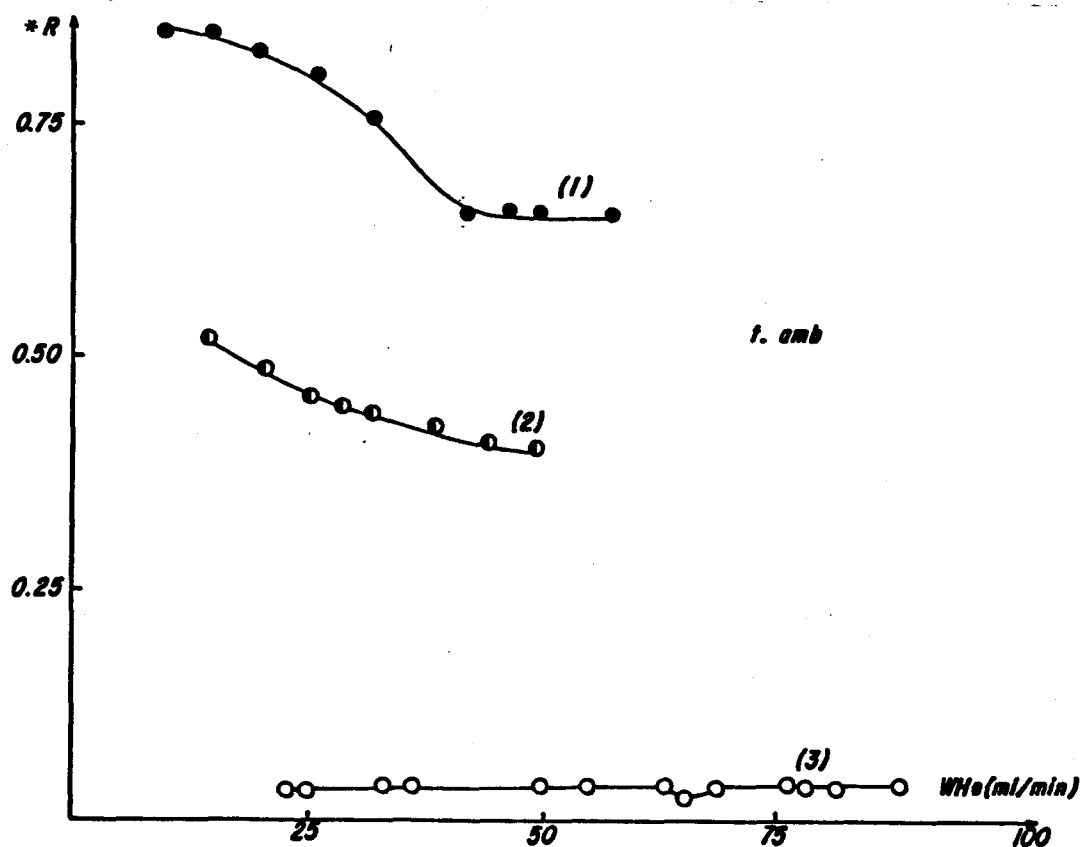


Fig. 9 Poder de resolución cromatográfica (*R) de los componentes del aire atmosférico (N_2 y O_2) en función de la velocidad del gas portador (WHe); ZNMI (1), *ZNMI(2) y ZAPS (3)

El aumento de *R al disminuir la WHe (curvas 1 y 2) se debe a que la contribución del cuadrupolo de la molécula N_2 en la energía total de interacción con el esqueleto aluminosilícico y los cationes de las zeolitas, es mucho mayor que la contribución del cuadrupolo de la molécula de O_2 . Este efecto conduce a una mayor

retención de N_2 , y por lo tanto, a una separación cada vez mejor al disminuir la velocidad del gas de arrastre. El hecho de que $*R$ no dependa de la velocidad del gas portador, para la zeolita natural ZAPS, es muy probable que obedezca a la interacción relativamente fuerte del O_2 con determinados centros de adsorción del sólido.

Con el fin de proporcionar una interpretación complementaria a las propiedades cromatográficas de separación de los gases del aire, es necesario tomar en cuenta las diferencias de las estructuras porosas de ZNMI, $*ZNMI$ y ZAPS. El diámetro de las ventanas de entrada a la microporosidad de ZNMI y $*ZNMI$ adquieren valores entre 3.5-3.8 Å (clinoptilolita-mordenita) en tanto que para ZAPS (erionita) dicho parámetro está en el orden de 3.7-5.2 Å. Esto hace que la mejor resolución cromatográfica del aire en ZNMI y $*ZNMI$ pueda deberse a que las moléculas de N_2 (3.64 Å) penetren moderadamente debido a las interacciones específicas que manifiestan estos adsorbentes y retardan la penetración de las moléculas de O_2 (3.46 Å) a la estructura microporosa. Este efecto no se observa para el caso de ZAPS, debido a que el N_2 penetra libremente a la microporosidad de este sólido.

IV.1.3. Adsorción de CO_2 en zeolitas naturales.

La interacción específica del cuadrupolo de la molécula de CO_2 con los cationes fijados en ciertas posiciones de la estructura cristalina de las zeolitas, determina que el CO_2 , que se encuentra como impureza en mezcla con otras sustancias de menor cuadrupolo (N_2 , O_2), se adsorba selectivamente. En base a esta propiedad, fueron diseñados nuevos esquemas tecnológicos y rehabilitados los obsoletos, para la purificación de gases a nivel industrial. Así por ejemplo, tradicionalmente la eliminación del CO_2 del aire atmosférico, en las plantas de obtención de O_2 o N_2 por métodos de rectificación, se lleva a cabo por medio de grandes cantidades de sosa cáustica. Actualmente, la retención de CO_2 del aire se verifica en zeolitas sintéticas (CaA, NaX, CaX), simplificando el esquema tecnológico. Además el uso de zeolitas permite la

eliminación de la humedad del aire. Es decir en un solo adsorbedor se lleva a cabo la retención simultanea del CO_2 y H_2O (48).

El estudio del fenómeno de la adsorción de CO_2 en zeolitas por el método de la cromatografía de gases se complica debido al efecto de la interacción fuerte de las moléculas de este gas con este tipo de sólidos. Fué encontrado que el proceso de adsorción es totalmente reversible sólo a $t > 100^\circ\text{C}$. En el intervalo de temperaturas, desde la ambiente 25°C hasta 90°C , los picos de elución fueron tan asimétricos que prácticamente era imposible llevar a cabo su integración.

En las figuras 10, 11 y 12 se dan los resultados de la adsorción del CO_2 , N_2 y O_2 en las zeolitas naturales ZNMI, *ZNMII y ZAPS. Como se observa, el CO_2 , se adsorbe selectivamente, respecto a los gases principales del aire atmosférico. Estos resultados indican, que algunos de los adsorbentes estudiados pueden ser utilizados para la eliminación del CO_2 del aire.

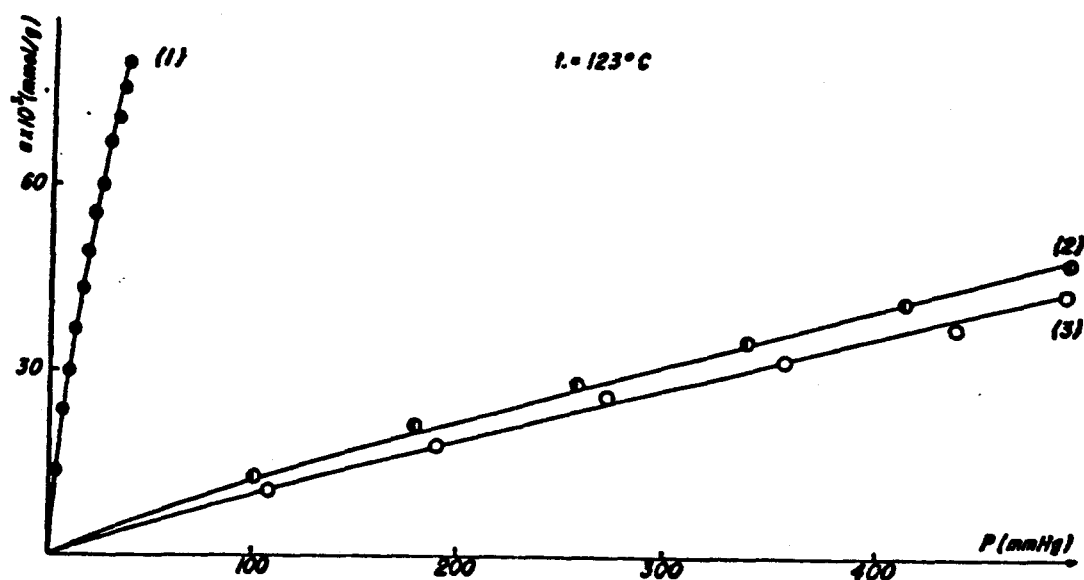


Fig. 10 Isotermas de adsorción de CO_2 (1), N_2 (2) y O_2 (3) en la muestra ZAPS

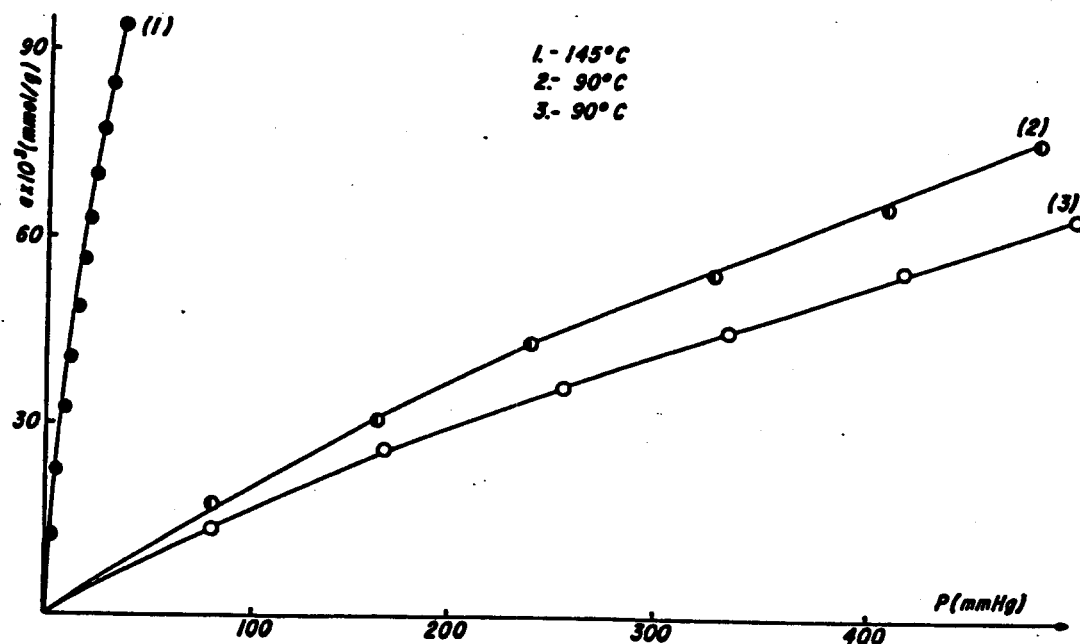


Fig. 11 Isothermas de adsorción de CO_2 (1), N_2 (2) y O_2 (3) en la muestra ZNHI

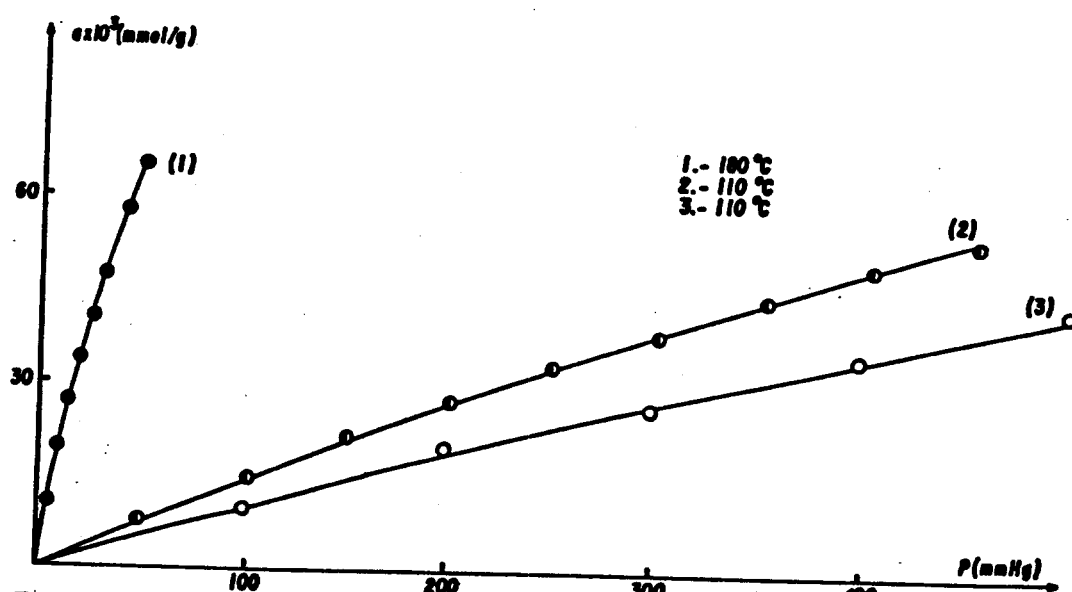


Fig. 12 Isothermas de adsorción de CO_2 (1), N_2 (2), y O_2 (3) en la muestra *ZNHII

IV.1.4 Calores isostéricos de adsorción del CO₂.

Con el fin de establecer qué zeolita adsorbe con mayor selectividad al CO₂ se encontraron los calores isostéricos de adsorción de este gas y se compararon con los obtenidos para el N₂ y O₂. Estos resultados se muestran en las figuras 13, 14 y 15, se observa que la zeolita natural ZAPS adsorbe con mayor fuerza a este gas, que ZNMI y *ZNMII. Comparando la diferencia de los calores isostéricos de adsorción ($a = 40 \times 10^{-3}$ mmol/g) de este gas con los del N₂ se establece una disminución en el orden ZAPS > *ZNMII > ZNMI, y respecto al O₂ dicha diferencia es la misma para las tres zeolitas naturales. De estos resultados se deduce, que para aquellos casos en los cuales se requiera la eliminación de CO₂ en mezcla con N₂ es recomendable utilizar el adsorbente ZAPS, en tanto que para la retención de CO₂ en mezcla con O₂ pueden ser aplicadas, prácticamente con igual efectividad, las tres zeolitas naturales.

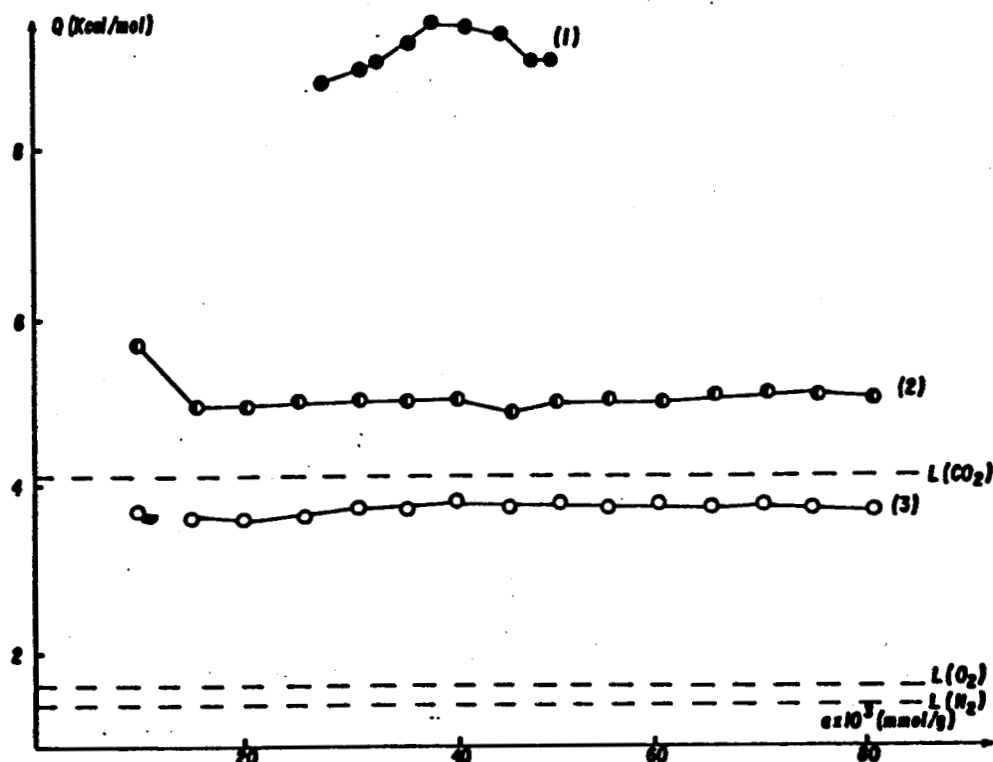


Fig. 13 Calores isostéricos de adsorción de CO₂ (1), N₂ (2), O₂ (3) en la muestra ZAPS

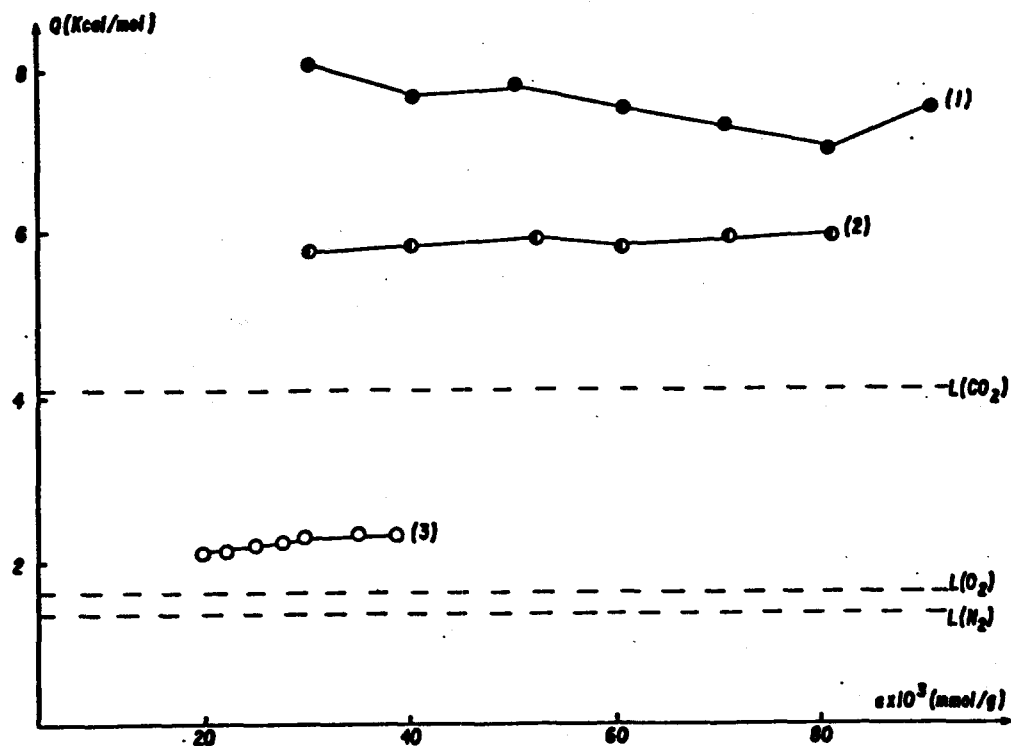


Fig. 14 Calores isostéricos de adsorción de CO_2 (1), N_2 (2) O_2 (3) en la muestra ZNMI.

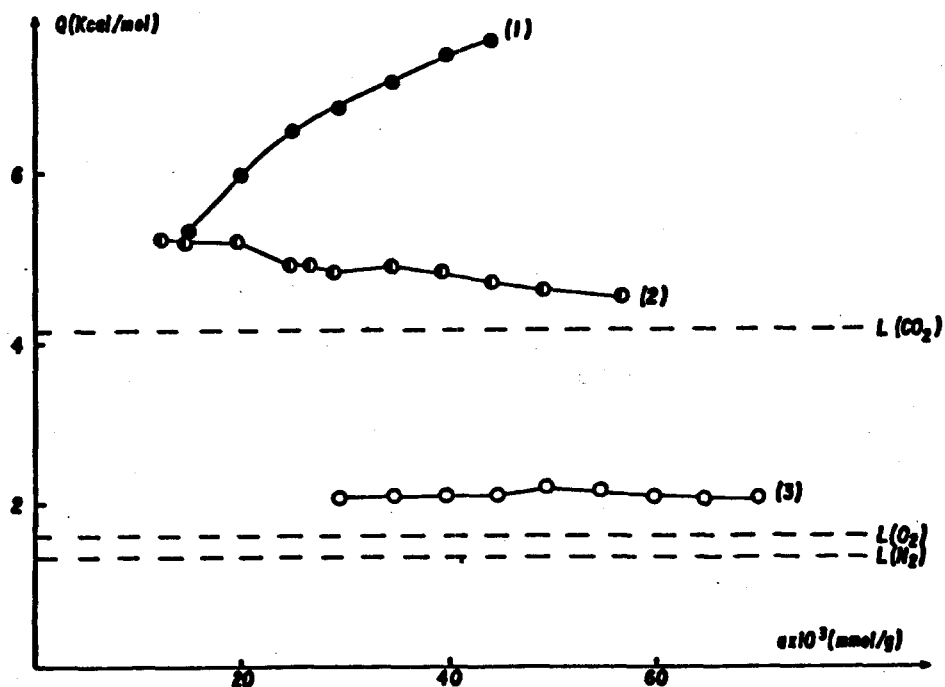


Fig. 15 Calores isostéricos de adsorción de CO_2 (1), N_2 (2) y O_2 (3) en la muestra *ZNMI.

En la tabla VI se puede observar la composición química (%), determinada por absorción atómica, y la superficie específica (m^2/g) determinada por el método de BET de los adsorbentes estudiados.

Tabla VI Composición química (%) y superficie específica (m^2/g).

Adte.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	S
ZAPS	59.65	11.17	2.40	0.60	0.85	3.80	4.55	365
ZNMII	65.35	12.93	2.61	2.40	----	4.60	2.70	70
ZNMI	-	-	-	-	-	-	-	92
*ZNMII	-	-	-	-	-	-	-	106
ZCAS	64.92	6.16	2.55	4.90	6.80	-	0.55	27
ZNOI	69.91	10.94	0.20	0.70	0.20	2.8	3.80	37

Es necesario indicar que por dificultades de tipo técnico aún no contamos con los datos de la composición química de ZNMI y *ZNMII. Este último adsorbente fue obtenido por tratamiento químico previo con HCl del adsorbente ZNMII.

En la fig. 16 están representados los calores isostéricos de adsorción del CO₂ en ZAPS (1), ZNMI (2), *ZNMII (3) y ZNMII (4). Las diferencias suficientemente marcadas de los valores que adquieren las energías de adsorción de este gas, están relacionadas con las propiedades físicas y químicas de estas zeolitas naturales. Así por ejemplo, en base a la composición química de ZAPS y ZNMII se puede dar una explicación del comportamiento de las curvas 1 y 4 (fig. 16). Es muy probable que la adsorción de CO₂ obedezca a la interacción específica de las moléculas de este gas con el campo eléctrico que crean los cationes de Na⁺ y K⁺. En ambas zeolitas el contenido de estos es alto, 8.35 (ZAPS) y 7.35 (ZNMII). Sin embargo, el contenido de Ca²⁺ en ZNMII es en 4 veces superior al de ZAPS, 2.4 y 0.6 respectivamente. Los bajos valores de los calores isostéricos de adsorción para ZNMII tal vez se deba a que la participación de los cationes Na⁺ y K⁺ en el proceso esta limitada por la presencia de Ca²⁺ en las ventanas de entrada, dificultando

la penetración de las moléculas de CO_2 . El análisis por flamometría de las aguas de lavado, obtenidas en el tratamiento con HCl de ZNMII, reflejó una eliminación predominante de cationes Ca^{2+} . Con el fin de verificar esta suposición anterior fueron obtenidos los calores isostéricos de adsorción del CO_2 en *ZNMII, obteniéndose la curva 3 (fig. 16). Es decir, el tratamiento ácido hace que las ventanas de entrada se desbloqueen, provocando el aumento del grado de participación de Na^+ y K^+ en el proceso de adsorción. La eliminación de Ca^{2+} condujo también a un aumento de la superficie específica del adsorbente (tabla VI).

El máximo de la curva 1 no es determinante, ya que la variación de los calores isostéricos de adsorción observada se encuentra aproximadamente en el límite del error experimental (0.6 Kcal/mol). El aumento de los calores de adsorción en *ZNMII y ZNMII obedece a interacciones entre las propias moléculas del adsorbato. A pesar de que desconocemos la composición química de ZNMI, el comportamiento de la curva 2 (fig. 16) nos induce a suponer que el contenido de Na^+ y K^+ es mayor que el contenido de Ca^{2+} . Será necesario, posteriormente, llevar a cabo modificaciones químicas de las zeolitas ZAPS, ZNMI y ZNMII por medio de la introducción de los cationes de Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , etc. (intercambio iónico) con el fin de establecer que cationes, participan predominantemente en el proceso de adsorción del CO_2 , y cual es su relación óptima.

Se estudió, asimismo, la adsorción de CO_2 en otras dos zeolitas naturales (clinoptilolitas), clasificadas como ZCAS y ZNOI. La composición química (%) y su superficie específica (m^2/g) de estos adsorbentes se encuentran en la tabla VI.

Los puntos experimentales para las muestras ZCAS y ZNOI están reportados en la fig. 17. De estos resultados, se observa que entre mayor es el contenido de K^+ y Na^+ y menor el de Ca^{2+} el calor isostérico de adsorción se incrementa marcadamente.

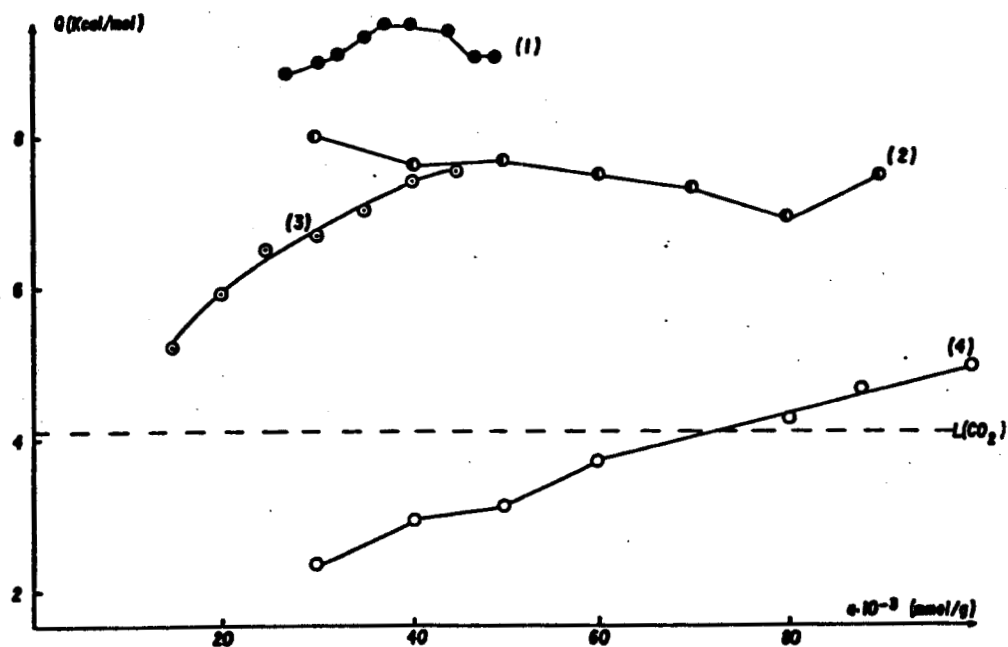


Fig. 16 Calores isostéricos de adsorción del CO_2 en ZAPS(1), ZNMI(2), *ZNMI(3) y ZNMI(4).

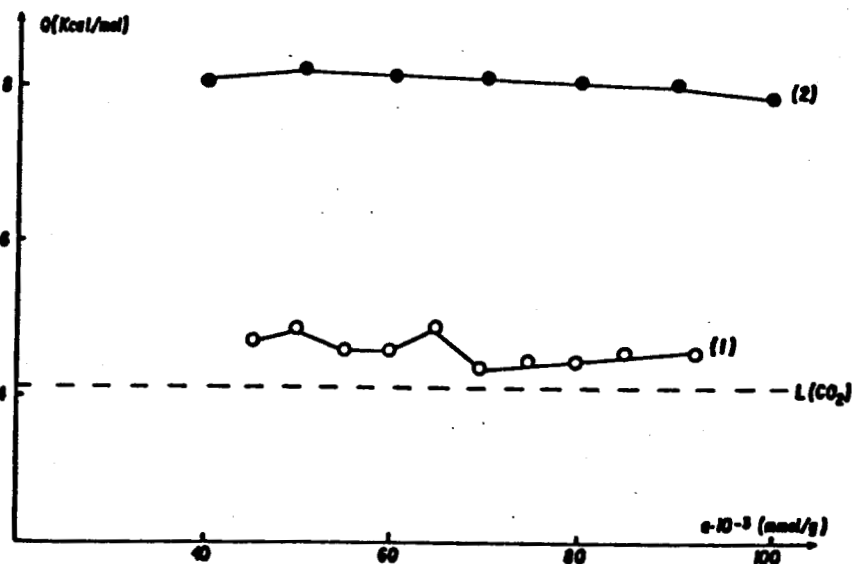


Fig. 17 Calores isostéricos de adsorción de CO_2 en las muestras ZCAS (1) y ZNOI (2).

IV.1.5. Influencia de la preadsorción del CO₂ en la separación cromatográfica de los gases del aire en zeolitas naturales.

La preadsorción de sustancias en adsorbentes que poseen propiedades adsorptivas muy significativas (zeolitas naturales y sintéticas), es una técnica de investigación muy útil para modificar dichas propiedades, y a través de estas modificaciones, estudiar los mecanismos aproximados del proceso de adsorción de distintos adsorbatos (49).

Debido a la gran capacidad que presenta la zeolita natural ZAPS en estudio, de adsorber selectivamente el CO₂ en mezcla con O₂ y N₂, era muy importante, desde el punto de vista científico-tecnológico, investigar la influencia de la preadsorción del CO₂ en el proceso de separación cromatográfica de los gases del aire. En base a investigaciones previas se estableció, que este adsorbente (ZAPS) es incapaz de separar los gases del aire, si se utiliza como gas de arrastre al CO₂. El aire introducido al flujo de este gas sale instantáneamente de la columna, detectándose sólo un pico cromatográfico. Una vez establecido este hecho, se procedió al estudio detallado de la influencia de la preadsorción del CO₂ en la separación cromatográfica del aire. Con ese fin se inició la introducción de este gas, a través de la válvula dosificadora. Se introdujo la primera porción de este gas en la columna ($L_c = 80.5$ cm, $\phi = 1/4"$, cantidad de adsorbente = 9.3435g malla 80, $W_{He} = 30.4$ ml/min) y consecutivamente se hizo una inyección de aire (3ml), observándose que los tiempos de retención iniciales $(tr)_{O_2} = 121$ y $(tr)_{N_2} = 219$ seg. permanecieron invariables. Posteriormente se introdujo otra porción de CO₂ (la segunda inyección), e inmediatamente después se realizó una segunda inyección de aire, estableciéndose una reproducibilidad total de los tiempos de retención. Como resultado de estos experimentos se encontró que hasta la inyección No 5 los cromatogramas eran idénticos. Es decir la preadsorción de 15 ml (0.071 mmol/g, NTP) no influyó en el proceso de separación del aire atmosférico. Los resultados arriba

descritos pueden ser explicados desde dos puntos de vista: a). Las moléculas de CO_2 por ser más pequeñas que las de N_2 y O_2 , pueden penetrar a la ultramicroporosidad de los adsorbentes, los cuales son inaccesibles para los otros gases. b).- Los centros de adsorción que ocupan las moléculas de CO_2 son distintos a los centros que ocupan las moléculas de N_2 y O_2 .

En base a estos resultados es prácticamente imposible afirmar cual de los dos aspectos es el predominante. Lo más probable es que ambos puedan llevarse a cabo simultáneamente. El aumento de la cantidad de CO_2 preadsorbida influyó en los tiempos de retención. Estos resultados se muestran en la fig. 18. De esta figura se observa que al aumentar la cantidad de CO_2 preadsorbida, los tiempos de retención del N_2 y O_2 disminuyen registrándose cada vez el acercamiento de los picos cromatográficos. La separación del aire se perdió totalmente cuando se preadsorbió la cantidad de 3.61 mmol/g (756 ml). El hecho de que la disminución de los tiempos de retención del N_2 sea más rápida que la del O_2 , obedece a que el CO_2 se adsorbe preferentemente en aquellos centros de adsorción que ocupaba el N_2 .

El estudio de la preadsorción de CO_2 es muy importante, ya que este gas es uno de los componentes del aire atmosférico. Los resultados aquí presentados pueden ser utilizados para fines prácticos. Es decir que estos nos sirven para hacer un cálculo muy interesante: se indicó anteriormente que 15 ml de CO_2 preadsorbidos, prácticamente no influyen en el proceso de separación del aire atmosférico (tómese en cuenta que el aire se tomó directamente de la atmósfera). Considerando que el aire desecado contiene 0.03 % (en volumen) de CO_2 , la desactivación del adsorbente se iniciará cuando se introduzca la cantidad de 50000 ml de aire (16,666.6 inyecciones), y el adsorbente (9.34 g) se desactivará totalmente cuando se introduzca a la columna cromatográfica la cantidad de 2'520,000 ml de aire ($\approx$ 840 000 inyecciones ! de 3 ml c/u). Es decir que la investigación de la preadsorción de CO_2 en ZAPS nos brinda la posibilidad de predecir el período de vida del adsorbente. Tomando en cuenta que para el

registro de un cromatograma (una inyección de aire) se necesita utilizar aproximadamente 5 min., para que se inicie la desactivación (16,666.6 inyecciones) es necesario consecutivamente cada 5 min., utilizar 57.8 días (173.6 días laborables, 8 hs. c/u) y por lo tanto, la desactivación total se logrará sólo a los 2916.6 días de trabajo constante. Con el fin de dar una interpretación más completa del proceso de desactivación de este adsorbente, es necesario llevar a cabo investigaciones sobre la influencia de la humedad permanente del aire atmosférico ya que los vapores de H_2O pueden alterar el proceso de adsorción tanto del O_2 y N_2 así como del CO_2 .

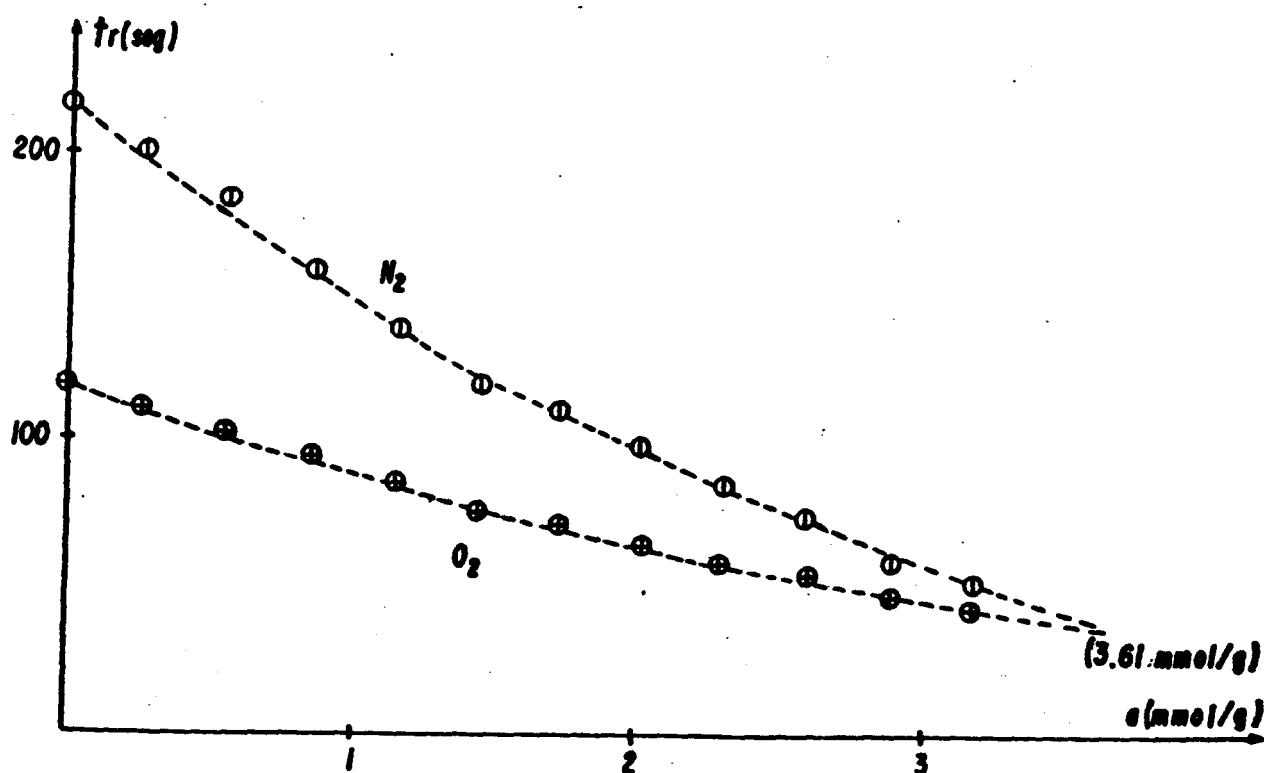


Fig. 18 Preadsorción del CO_2 en la separación de los gases del aire (malla = 80; 3.61 mmol/g de CO_2 preadsorbido en ZAPS; $L_c = 80.5$ cm)

Se investigó la influencia de la preadsorción de CO_2 utilizando otra columna cuya longitud fue de 50 cm ($\phi = 1/4"$). En las figuras 19, 20 y 21 se presentan los resultados para las mallas

80, 60 y 40 respectivamente. En estas se incluyen, asimismo, los valores de los tiempos de retención del N_2 y O_2 cuando el adsorbente se empacó en una columna de mayor longitud ($L_c = 80.5$ cm; $\phi = 1/4"$). En todos los casos, las condiciones de pretratamientos fueron iguales y los cromatogramas fueron registrados a la misma velocidad del gas de arrastre ($W_{He} = 30$ ml/min). Se estableció que para las dos columnas de distinta longitud empacadas con el adsorbente con un número de malla diferente, la preadsorción del CO_2 presenta mayor influencia en los tiempos de retención del N_2 , que en los del O_2 .

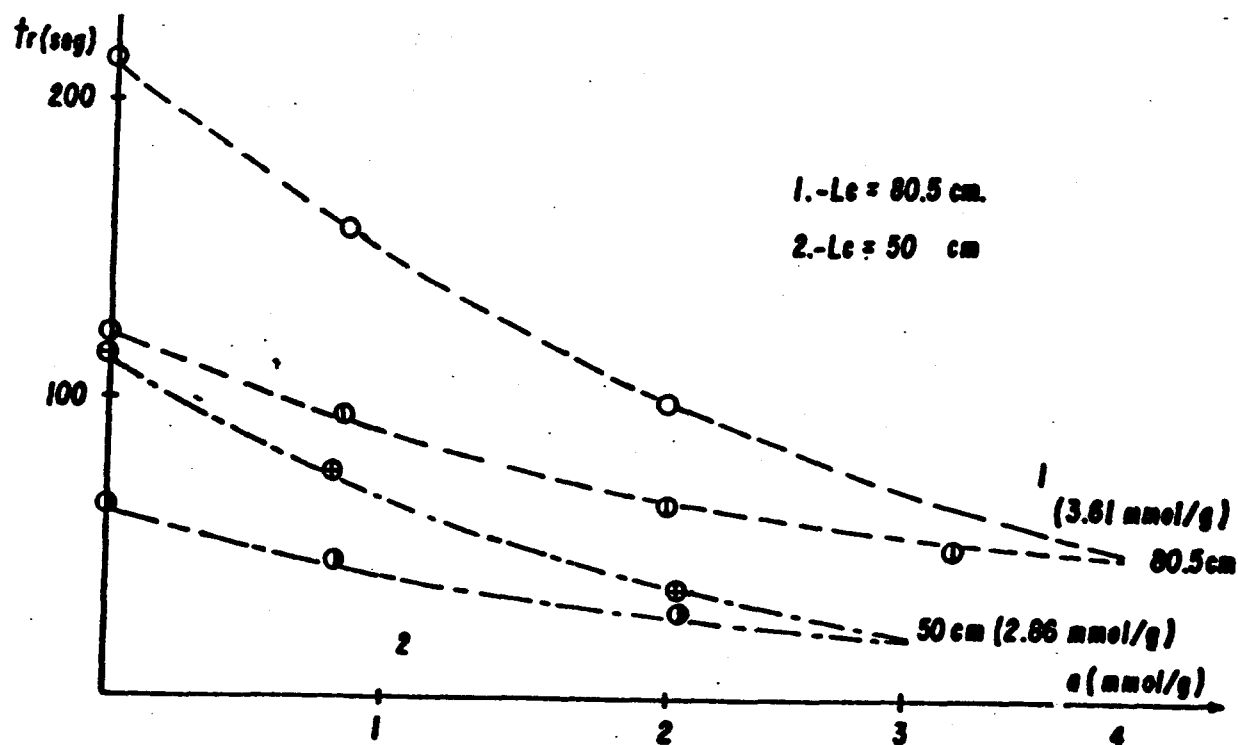


Fig. 19 Preadsorción del CO_2 en la separación de los gases del aire en 2 columnas de diferente longitud; malla 80.

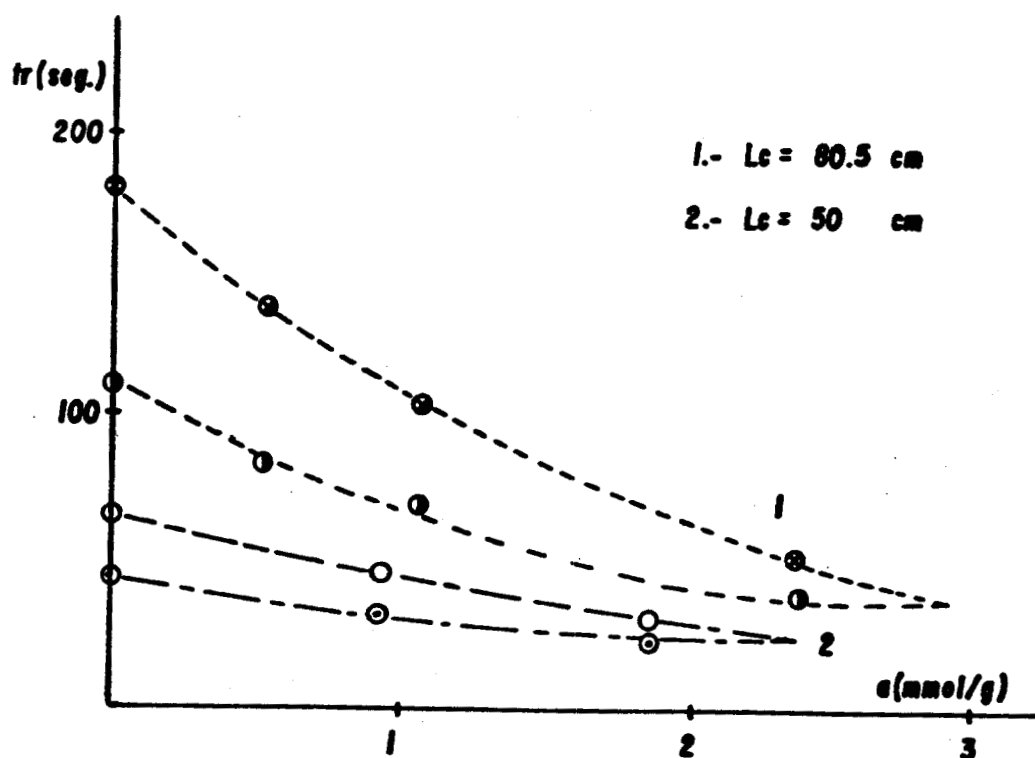


Fig. 20 PreadSORCIÓN del CO_2 en la separación de los componentes del aire en 2 columnas de diferente longitud; malla 60.

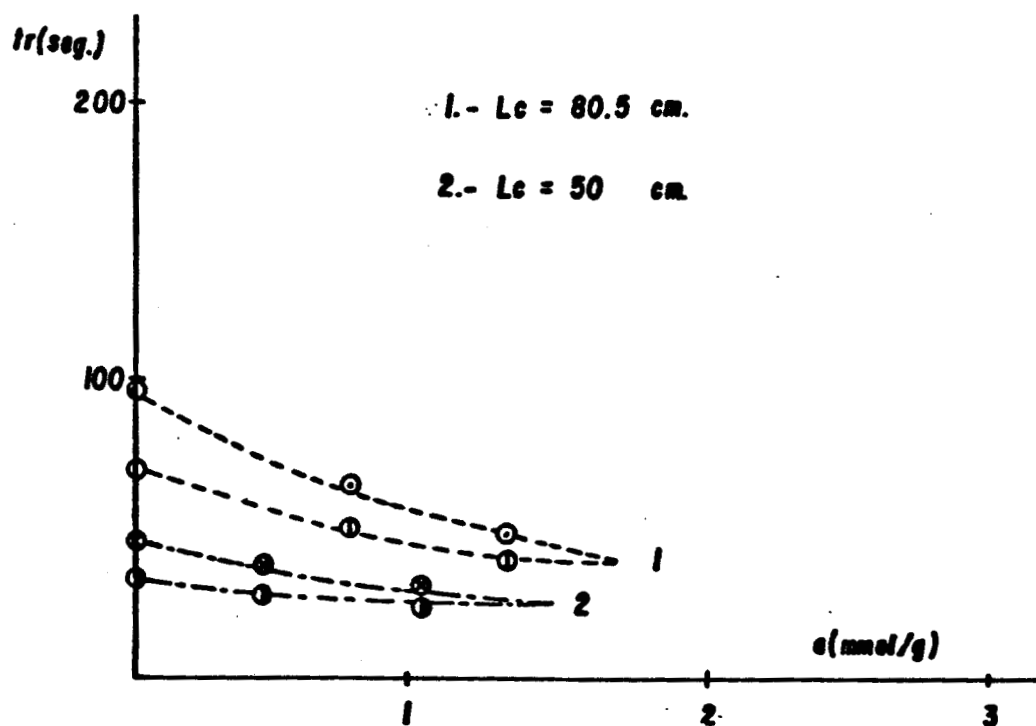


Fig. 21 PreadSORCIÓN del CO_2 en la separación de los gases del aire en 2 columnas con diferente longitud; malla 40.

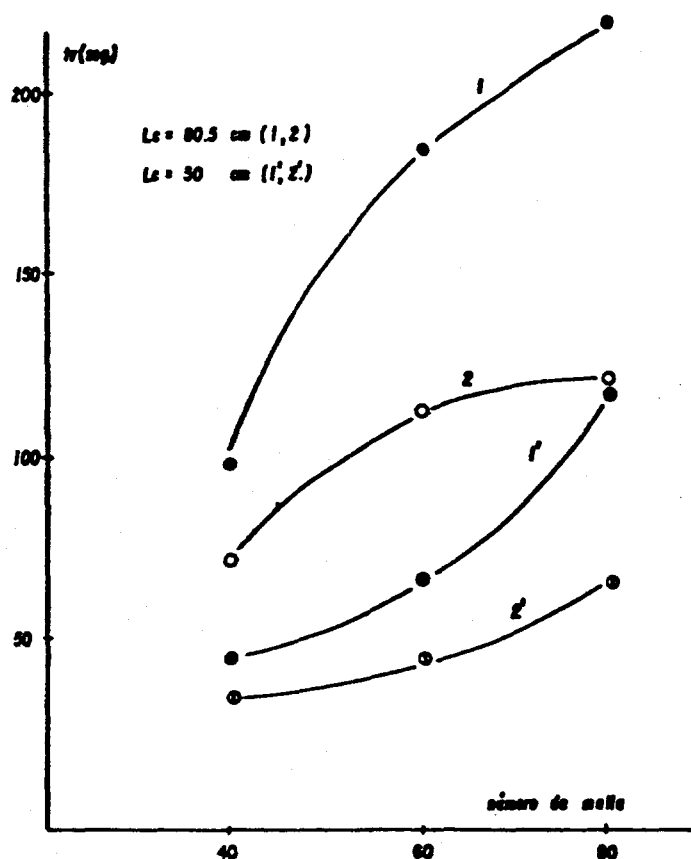


Fig. 22 Tiempos de retención (t_r) en función del número de malla para 2 columnas diferentes.

En la fig. anterior (fig.22) se encuentran reportados los tiempos de retención (t_r) del N_2 y O_2 en función del número de malla para 2 columnas de distinta longitud ($L_c = 80.5, 50 \text{ cm}$) y del mismo diámetro ($\phi = 1/4''$). La velocidad del gas de arrastre, y la cantidad de aire inyectado en todos los casos fue siempre de 30 ml/min. y 3 ml, respectivamente. De estos resultados se deduce que la separación de los gases del aire en ambas columnas es mejor cuando se utiliza el número de malla 80, y que en la columna de 80.5 cm. de longitud, el proceso de separación cromatográfica se efectúa con mayor selectividad.

Al pasar del número de malla 80 al 60 la disminución de los tiempos de retención de ambos gases es más drástica para la columna de $L_c = 50 \text{ cm}$, que para la de $L_c = 80.5 \text{ cm}$ y, al pasar de la malla 60 a la 40, se observa todo lo contrario (véase tabla VIII). El primer caso ($80 \Rightarrow 60$) puede obedecer a que la columna de 50 cm fue sobrecargada de aire y el segundo efecto ($60 \Rightarrow 40$)

se debe a una disminución brusca de los centros de adsorción disponibles, afectando ésta en mayor grado a la columna de $L_c = 80.5\text{cm}$.

Se estableció que la cantidad necesaria de CO_2 preadsorbida, para alcanzar la desactivación total de la zeolita natural ZAPS en el proceso de separación de los gases del aire, disminuye al aumentar el tamaño de partícula. Estos resultados se presentan en la fig. 23. Era de esperarse que al aumentar el tamaño de partícula se obtuvieran esos resultados, ya que en ese orden puede disminuir la accesibilidad de los centros de adsorción. Sin embargo el hecho de que la cantidad de CO_2 preadsorbida dependa de la longitud de la columna es probable que obedezca a una distribución más uniforme de las moléculas de CO_2 en columnas de mayor longitud. Para el No de malla 40 la cantidad de CO_2 preadsorbida prácticamente no dependió de la longitud, lo cual indica que las moléculas de CO_2 se distribuyen uniformemente en todo el adsorbente.

Tabla VIII Tiempo de retención en función del # de malla
WHe = 30 ml/min.

# de malla	80	60	Δt_r	60	40	Δt_r
gas						
N_2	219	185	34	185	100	85
$L_c = 80.5\text{ cm}$						
O_2	123	115	8	115	75	40
N_2	119	68	51	68	47	21
$L_c = 50\text{ cm}$						
O_2	66	47	19	47	36	11

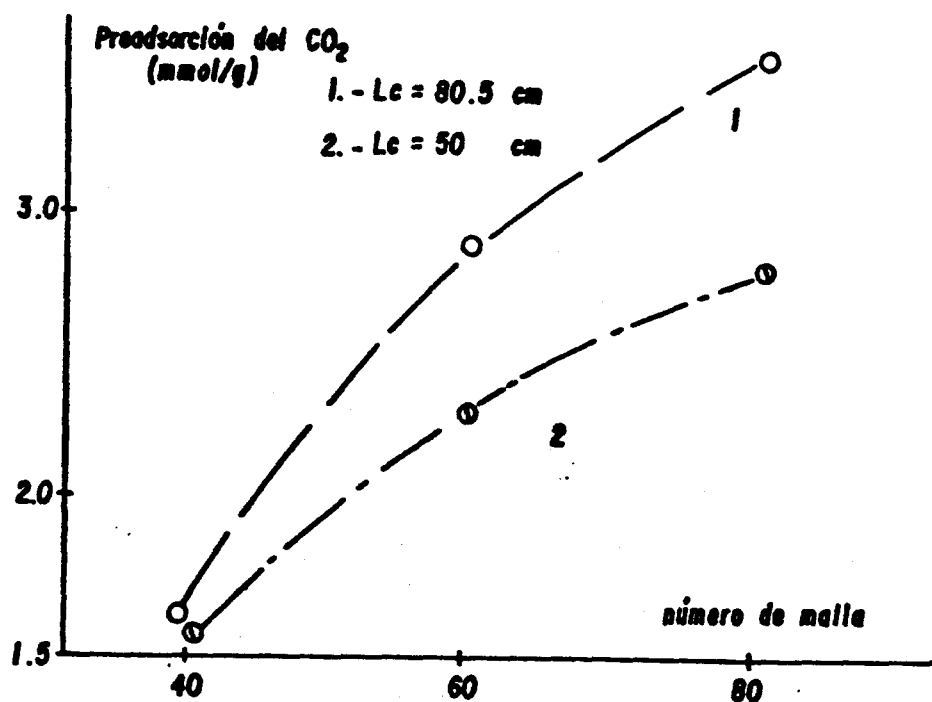


Fig. 23 Desactivación del adsorbente en el proceso de separación de los gases del aire

En (50) se indica que el O_2 juega el papel de inhibidor del proceso de adsorción del N_2 y se planteó la necesidad de investigar la influencia de la preadsorción del CO_2 en la adsorción del N_2 y O_2 en estado puro.

Estos resultados se muestran en la fig. 24. Se observa claramente que al aumentar la cantidad de CO_2 preadsorbida, los tiempos de retención del N_2 disminuyen en forma más brusca que los de O_2 . A partir de la cantidad de 3.1 mmol/g de CO_2 preadsorbida, los tiempos de retención de ambos gases permanecen constantes.

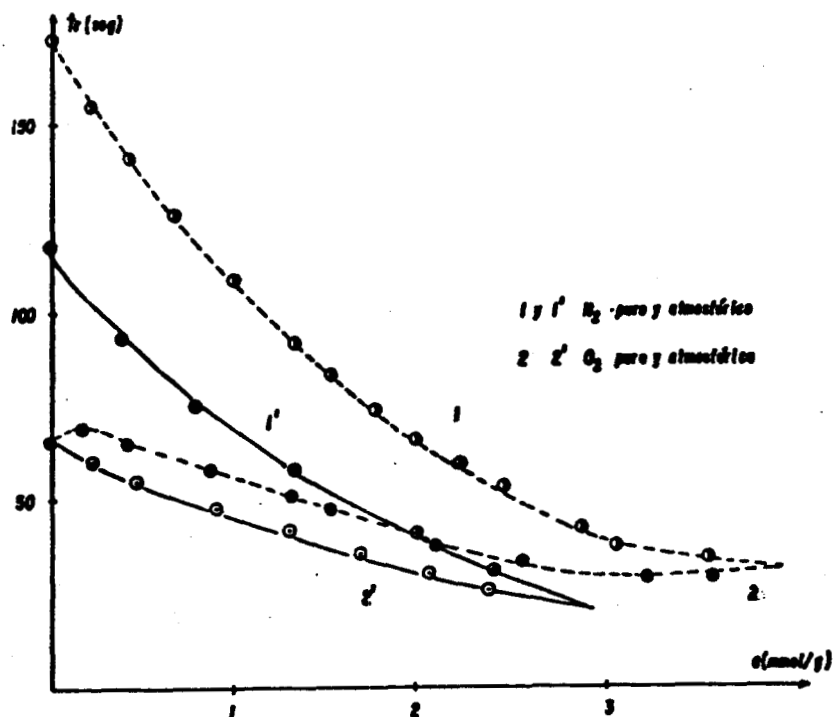


Fig. 24 Influencia de la preadsorción del CO_2 en los tiempos de retención (t_r) del N_2 y O_2 , en estado puro y atmosférico.

Comparando los t_r de ambos gases, cuando se introduce aire atmosférico, se deduce que dicha disminución para el N_2 es de 81 % y para el O_2 es de 66 %. Estos últimos cálculos se hicieron en base a la diferencia de los t_r iniciales y el tiempo correspondiente al momento donde desaparece la separación cromatográfica del aire. De estos resultados se deduce que la preadsorción de CO_2 influye en mayor proporción en la adsorción del N_2 , estando este gas en estado puro o en mezcla con el O_2 (aire).

La diferencia entre el grado de disminución de los t_r del O_2 en estado puro y en mezcla (aire) puede deberse al pequeño aumento que sufre el t_r del O_2 puro en el intervalo de 0-0.2 mmol/g de CO_2 . Este efecto probablemente obedezca a una alteración de los centros vecinos provocada por la adsorción de las moléculas de CO_2 es decir, existe la posibilidad de una inducción que conduzca al aumento del potencial de adsorción en determinados sitios activos para el O_2 .

IV.1.6. Enriquecimiento del aire atmosférico en O₂.

Se describen resultados experimentales de la investigación de la capacidad de adsorción que presentan las zeolitas naturales ZAPS y ZNMII, de aumentar el contenido de O₂ en el aire atmosférico, todo esto en el sistema diseñado y construido para tal fin (sistema de enriquecimiento, fig. 25). El primer experimento consistió en lo siguiente: se empacó el adsorbente ZAPS en una columna ($L_c = 35$ cm; $\phi = 3$ cm; malla 20-40; 134 g) y se sometió a calentamiento en flujo de He a 350°C durante 3 hs. El proceso de enfriamiento de la columna se llevó en atmósfera de este gas. Una vez alcanzada la temperatura ambiente, se comunicó aire a través de una válvula de regulación fina a una velocidad de 15 ml/min e inmediatamente se midió la composición del aire a la salida de la columna. La fase de análisis de la columna cromatográfica fue también la zeolita natural ZAPS (WHe = 30 ml/min). Los resultados obtenidos de esta experiencia están dados en la fig. 26.

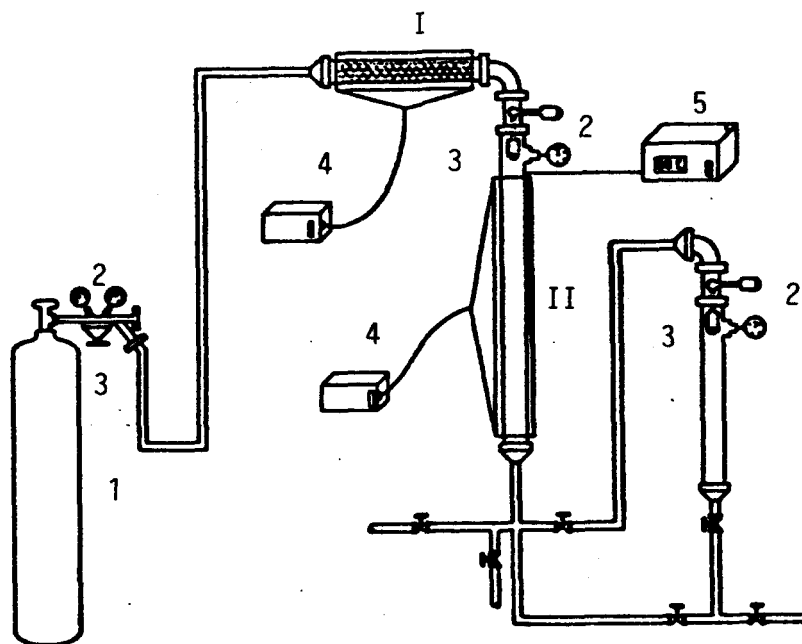


Fig. 25 Sistema de enriquecimiento: I. desecador; II. columna de enriquecimiento; III. depósito; 1. tanque de aire; 2. válvulas; 3. manómetros; 4. regulador de voltaje y 5. termómetro

fluye de la columna solamente N_2 .

Es necesario hacer notar, que los primeros 3 puntos de la etapa de comunicación de aire (primer cuadro de la fig. 26) fueron obtenidos aún cuando el He no había sido desalojado de la columna totalmente, es decir, en el inicio del proceso, el O_2 salía diluido con el He. Es por eso, que la detección del pico de O_2 se tuvo que realizar a sensibilidades altas (atenuación = 4) del catarómetro, lo cual indica que las cantidades reales de O_2 eran bajas. Lo mismo sucedía al término del análisis de la fase de adsorción (segundo cuadro de la fig. 26) al comunicar He como gas de purga.

De los resultados anteriormente descritos se deduce, que al inicio del proceso el adsorbente retiene selectivamente al N_2 y, posteriormente, en la medida que se van ocupando los centros de adsorción, dicha selectividad disminuye. Sin embargo esta última no desaparece ya que en el estado estacionario la composición de la mezcla de O_2 y N_2 no corresponde a la del aire atmosférico. Con el fin de verificar la reproducibilidad de los resultados arriba descritos, una vez concluido el proceso de eliminación de los gases adsorbidos con flujo de He, se inició la segunda serie de comunicación de aire a la misma velocidad de flujo. Se estableció una pérdida bastante marcada de la capacidad del adsorbente de retener al N_2 , la desactivación puede obedecer a la adsorción de humedad, ya que el aire fue comunicado directamente de la atmósfera a la columna. Tal vez hubiera sido necesario desecar previamente el aire. Se logró restablecer, en un 90 %, la actividad del sólido solo llevando a cabo preactivaciones a temperaturas superiores a los 200 °C.

Es necesario subrayar, que los resultados anteriormente descritos tienen gran importancia desde el punto de vista científico, ya que en procesos tecnológicos de producción a nivel industrial no es costeable utilizar He, ni tampoco en cada ciclo estar realizando calentamientos y enfriamientos. No obstante será necesario continuar estas investigaciones en forma detallada y profunda, dado que el sistema utilizado representa un modelo adecuado para el estudio de la cinética del proceso de adsorción de

mezclas de gases en régimen de flujo. Con el fin de estudiar el comportamiento de ZAPS en el proceso de enriquecimiento, se puso en contacto esta zeolita natural con el aire previamente purificado a presiones superiores a la atmosférica.

La columna del sistema se empacó con ZAPS (malla 60-80, 63.79 g.) y se sometió a tratamientos térmicos previos (250 °C) durante 3 hs en flujo de He. Una vez alcanzada la temperatura ambiente se comunicó aire (primera carga) a una presión de 3 Kg/cm² con un tiempo de contacto = 1 min. Posteriormente la presión se hizo disminuir bruscamente, recolectando el gas en un depósito complementario (II), previamente evacuado. Se utilizó como fase de análisis la zeolita natural *ZNMII. En la fig. 27 se muestra el cromatograma (2) del gas que sale de la columna.

Con fines de comparación, en esta misma figura, se incluye asimismo, el cromatograma correspondiente al aire atmosférico. Como se observa, existe una gran diferencia entre los cromatogramas del aire normal y el gas que sale de la columna. Fue establecido que la composición del O₂ en este gas es de 52.95 %, es decir, se obtuvo aire enriquecido en O₂. Se hizo una segunda carga de aire (3 Kg/cm², tiempo de contacto = 1 min) a la columna (II) previamente evacuada, observándose un contenido de O₂ = 45.5 %. Esta composición se mantuvo constante al realizar la tercera, cuarta, etc., cargas. La disminución del grado de enriquecimiento indica, que después de la primera carga se lleva a cabo una homogenización energética de los centros de adsorción, es decir que en el adsorbente virgen (recientemente activado) existen sitios altamente activos en los cuales se adsorben moléculas de N₂ irreversiblemente. Es poco probable que este efecto esté relacionado con factores difusionales ya que la efectividad del proceso de enriquecimiento no depende del tiempo de contacto en el intervalo de 1-4 min.

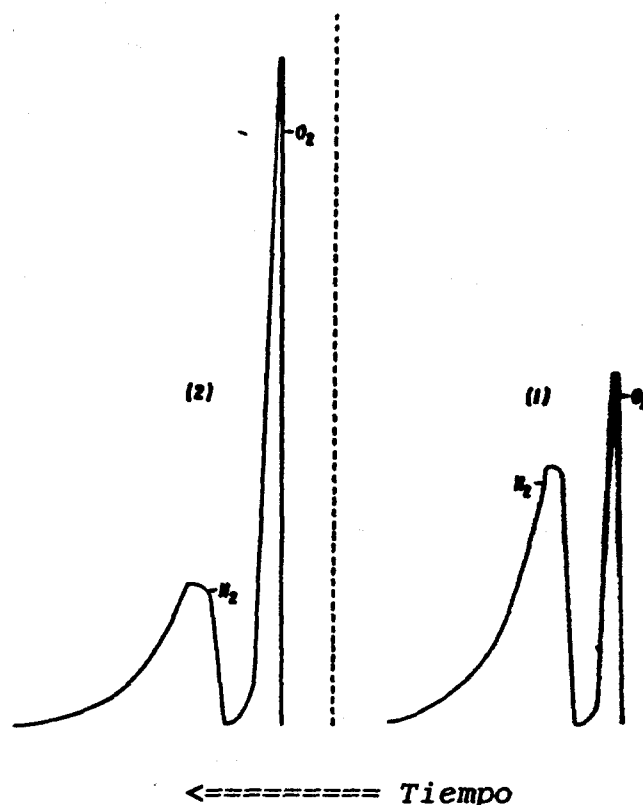


Fig. 27 Cromatograma del aire: 1).- atmosférico, 2).- enriquecido de O_2 .

Fue establecido, que si el aire en la columna separadora no es eliminado al vacío, el poder de enriquecimiento decae bruscamente (25 %).

Con el fin de evaluar la productividad específica del adsorbente, se midieron las cantidades de aire inicial y del aire enriquecido en O_2 al 45 %. La primera fue de 430 ml y la segunda de 115 ml para 63.79 g de adsorbente. Por lo tanto la productividad específica = 1.80 ml/g y el aprovechamiento real del aire inicial = 27 %.

Se estableció que al aumentar la presión inicial hasta 3.5 Kg/cm² la efectividad de enriquecimiento disminuye obteniéndose un contenido de O_2 = 40 %. Este resultado es probable que obedezca a una sobrecarga del volumen total del adsorbente. Para presiones iniciales inferiores a 3 Kg/cm², el grado de enriquecimiento permaneció prácticamente invariable, sin embargo la productividad

específica disminuye considerablemente. El aumento de presión por arriba de los 3 Kg/cm^2 hace que la productividad aumente y el grado de enriquecimiento disminuye. De los resultados aquí descritos se deduce que la presión inicial óptima del aire en la columna, a la temperatura de preactivación (250°C) = 3 Kg/cm^2 .

Se investigó, asimismo, la influencia de la temperatura de preactivación en el grado de enriquecimiento. Estos resultados se muestran en la tabla IX.

Tabla IX Enriquecimiento del aire atmosférico en función de la temperatura de preactivación; Adsorbente = ZAPS, malla = 60-80 tiempo de contacto = 1 min, tiempo de pretratamiento = 3 hs

$t^\circ\text{C}$	250	300	400
$\text{O}_2(\%)$	52.9	55.5	50.6

De la tabla IX se deduce, que no es necesario preactivar el adsorbente a temperaturas superiores a los 300°C , ya que a estas temperaturas el grado de enriquecimiento no provoca un aumento de la efectividad, sino todo lo contrario, una disminución de esta propiedad.

En la tabla X se presentan los resultados del grado de enriquecimiento en función del número de malla. La temperatura de preactivación fue siempre igual a 250°C .

Tabla X Enriquecimiento del aire en función del número de malla ZAPS, tiempo de contacto = 1 min.

# de malla	20-40	40-60	60-80
$\text{O}_2(\%)$	41.3	42.7	52.9

De los resultados de esta tabla se observa, que el aumento del No. de malla (disminución del tamaño de partícula) provoca un incremento en el grado de enriquecimiento, siendo éste mucho más marcado al pasar de la malla $80 \Rightarrow 60$. Esto último puede obedecer a que por factores de tipo difusional, el equilibrio de adsorción al trabajar con tamaño de partícula grande no logra establecerse.

Los tratamientos previos del adsorbente ZAPS con HCl (reflujo) provocó una disminución del grado de enriquecimiento del aire en O₂ respecto al obtenido con el adsorbente natural (sin tratamiento ácido), sin embargo la concentración del N₂ en el aire se incrementó a bajas presiones. Estos resultados se muestran en la tabla XI.

La disminución de la efectividad del adsorbente en el proceso de enriquecimiento del aire en O₂ puede obedecer a que durante el tratamiento con HCl la concentración de los centros en los cuales se adsorbían las moléculas de N₂ es menor que la correspondiente al adsorbente sin pretratamiento químico.

Tabla XI. Contenido (%) de O₂ y N₂ en el "aire" ZAPS, temp. de preactivación = 300 °C, tiempo de contacto = 1 min, malla 60-80, presión inicial = 3 Kg/cm².

Gas	A d s o r b e n t e	
	Natural	Modificado
O ₂	55.5	43.3
N ₂	85.0	93.0

De acuerdo a investigaciones anteriores, el pretratamiento con HCl provoca una disminución del volumen de microporo (W_0) y un aumento del volumen total de poro ($V\Sigma$). A esto último puede ser que obedezca el hecho de que el enriquecimiento del aire en N₂ aumente, de la zeolita natural ZAPS a la modificada con HCl (51).

Era interesante aclarar el comportamiento de este adsorbente natural en el proceso de enriquecimiento para el caso de la utilización de partículas con tamaños superiores al de la malla 20-40, pretratadas a temperaturas mayores a los 400 °C y a grandes tiempos de contacto. Con esa finalidad se empacó la columna con partículas de la zeolita ZAPS, cuyos tamaños fueron en 2-3 veces mayores que el correspondiente a la malla 20-40. La preactivación se llevó a cabo en dos etapas: 175 y 500 °C durante 18 y 1 hora respectivamente. Posteriormente se comunicó aire a la columna hasta alcanzar la presión de 2.75 Kg/cm². Se dió un tiempo de contacto =

19.5 hs, luego se hizo disminuir lentamente la presión en el sistema, observándose que las primeras porciones del gas que salía de la columna presentaban un alto contenido de O_2 ya que oscilaba entre 92 y 97 %. Cuando la presión disminuyó hasta aproximadamente 0.5 Kg/cm^2 , el gas contenía un 98% de N_2 . Estos resultados pueden obedecer a dos factores: 1).- purificación total del adsorbente; 2).- establecimiento del equilibrio de adsorción en forma completa. Debido a que desde el punto de vista de producción, este proceso no es rentable (19.5 hs de tiempo de contacto), se realizaron consecuentemente una serie de cargas de aire, pero con tiempos de contacto razonables (1.5 min) de producción, observándose una disminución brusca del contenido de O_2 en el gas de salida (aprox. 50%).

En la parte IV.1.1 de este trabajo se describió en detalle la capacidad que presenta la zeolita natural ZNMII de separar cromatográficamente los gases principales del aire atmosférico. Era, hasta cierto punto lógico, que este adsorbente presentara esta propiedad en columnas sin gas de arrastre. Con esta finalidad este sólido se empacó en una columna metálica (malla 60-80), cuyas características fueron idénticas a las descritas para el adsorbente ZAPS, y se preactivó a 400°C durante 3 hs. Una vez alcanzada la temperatura ambiente se comunicó aire hasta una presión inicial = 3 Kg/cm^2 e inmediatamente se inició la disminución de la presión en forma lenta. Se estableció, que en las primeras porciones del gas de elución, el N_2 se encontraba en mayor proporción que el O_2 (87.7 % = N_2 ; 12.5 % = O_2) en cambio, cuando la presión en la columna disminuyó hasta 1.3 Kg/cm^2 , la composición del aire fué: 27 % = O_2 ; 73 % = N_2 . Este contenido de O_2 se mantuvo hasta la presión de 0.3 Kg/cm^2 . Este hecho de que al principio se obtenga aire enriquecido en N_2 , se debe a que las moléculas de O_2 penetran libremente a la microporosidad del sólido, mientras que las de N_2 lo hacen con dificultad. Es decir, para este tiempo de contacto (3.5 seg) se encuentra mayor cantidad de O_2 en la microporosidad, provocada por las dificultades estéricas de penetración de las moléculas de N_2 . Es necesario hacer notar, que

para tiempos de contacto superiores a los 10 seg no se observó el enriquecimiento inicial del aire en N_2 , obteniéndose el aire con un contenido de O_2 mayor al del aire atmosférico (27 %).

Se estudio, asimismo, la efectividad de este adsorbente, previamente modificado con HCl, estableciéndose que: a).- no existe el enriquecimiento inicial del aire en N_2 ; b).- el enriquecimiento del aire en O_2 aumentó hasta 37 % (27 % para ZNMII sin tratamiento químico previo). Estos resultados indican, que como consecuencia del tratamiento químico con HCl, fueron eliminados ciertos cationes de las ventanas de entrada que conducen hacia la microporosidad, permitiendo, por tanto, la penetración instantánea de las moléculas de N_2 .

IV.1.7. Separación cromatográfica del aire atmosférico en ZNMII modificada con HCl.

En la fig. 28, se muestra el cromatograma de la separación del N_2 y del O_2 , a partir del aire atmosférico, en la zeolita ZNMII pretratada con HCl a temperatura ambiente. Con fines de comparación se incluye el cromatograma obtenido con la zeolita natural ZNMII sin tratamiento químico previo (52).

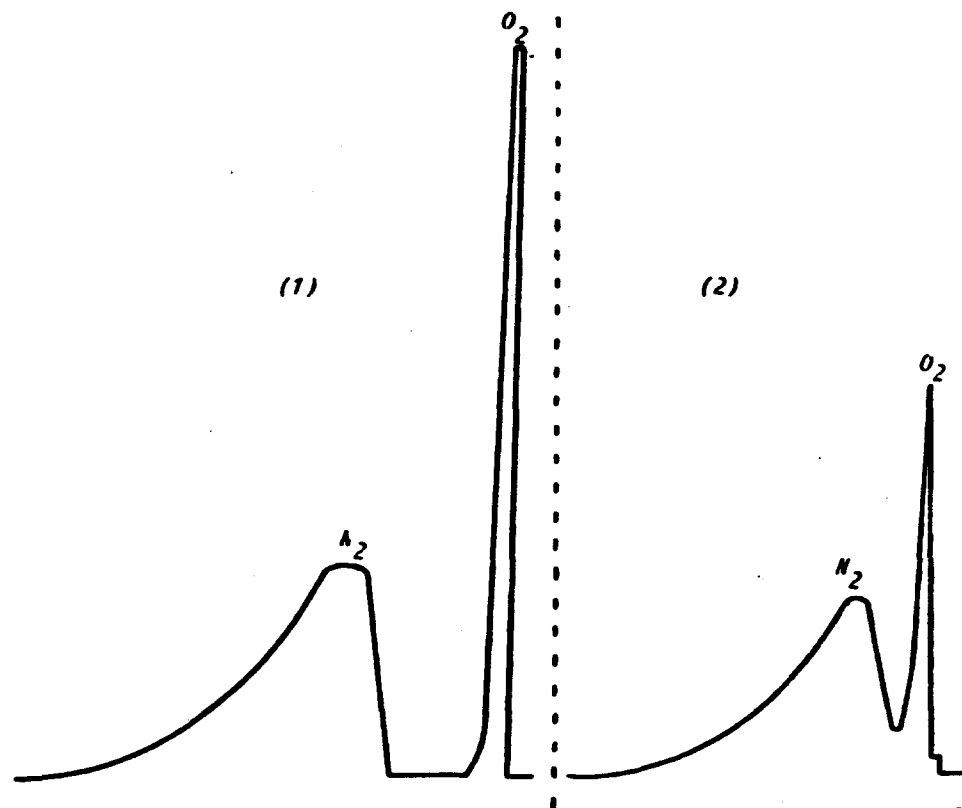


Fig. 28 Propiedades cromatográficas de la zeolita natural ZNMII
 1.-modificada químicamente, $t_r(O_2) = 55 \text{ s}$, $t_r(N_2) = 284 \text{ s}$;
 2.-natural, $t_r(O_2) = 40 \text{ s}$, $t_r(N_2) = 142 \text{ s}$.; temp. ambiente
 $W_H = 30 \text{ ml/min}$.

Las condiciones de preactivación térmica fueron: (380°C , 3 hs). Se observan diferencias muy marcadas entre estos dos cromatogramas: a).- la zeolita premodificada químicamente permitió el registro de la línea base entre ambos picos; b).- el tiempo de retención del O_2 aumentó en 37 %, al pasar de la zeolita natural a

la modificada, en tanto que el del N_2 lo hizo en un 100 %; c).- el coeficiente de separación (R) aumentó de 1.36 (natural) a 2.6 (modificado). De esta manera, el tratamiento químico previo favoreció la efectividad de separación. Estos resultados pueden obedecer a que durante el tratamiento químico se están eliminando cationes que se encuentran en las ventanas de entrada, así como material no-zeolítico, permitiendo la penetración de una mayor cantidad de moléculas de N_2 a la microporosidad y, por lo tanto, aumentando el grado de participación de los microporos en el proceso de adsorción. Es necesario hacer notar, que la asimetría del pico de N_2 , observada para la zeolita natural, no mejoró al pretratarla con HCl . Esto último puede obedecer a que el tratamiento ácido prácticamente no influyó en el proceso de difusión de este gas en los microporos, es decir, el efecto estérico sigue existiendo aún cuando fué aumentado el diámetro de las ventanas de entrada. Por otro lado, se planteó la necesidad de investigar el comportamiento del adsorbente ZNMII, en el proceso de separación, al pretratarse con soluciones de HCl a concentraciones mayores. En la tabla XII se presentan los resultados obtenidos de este estudio.

Tabla XII Influencia de la $[HCl]$ en los tr del O_2 , N_2 y poder de resolución (R)

$[HCl]$	O_2	N_2	R
0.0	40	142	1.36
0.05	55	284	2.60
0.20	55	180	2.59
0.50	54	175	2.40
1.0	54	148	2.16
2.00	44	109	2.00
3.00	40	80	1.52
5.00	36	65	1.15

De esta tabla se observa, que al aumentar la concentración en el intervalo de 0.05 $\Rightarrow$ 1.00, el tiempo de retención del O_2 permanece prácticamente constante y para mayores concentraciones disminuye. En cambio, el tiempo de retención del N_2 decrece considerablemente al aumentar la concentración de 0.05 hasta 5 N. En la fig.29 se dan los cromatogramas del proceso de separación de los gases del aire a distintas concentraciones de HCl.

Se estableció que el aumento de la concentración provoca una mejoría en la simetría del correspondiente al N_2 , es decir las colas se hacen cada vez más cortas y la altura del pico aumenta. En lo que respecta a la simetría del pico del O_2 , se observó que ésta no depende de las condiciones del pretratamiento químico. Se encontró, asimismo, que para $N < 2$ se logra dibujar la línea base entre ambos picos, es decir, hasta estas concentraciones la separación es completa. En la fig. 30 se presenta gráficamente la variación de los tiempos de retención del N_2 y O_2 , así como del coeficiente de separación (R) en función de la concentración del ácido.

Asimismo, se determinaron las cantidades de Na^+ , K^+ y Ca^{2+} en las aguas de lavado por flamometría, estos resultados están dados en la tabla XIII.

Tabla XIII Análisis de las aguas de lavado (p.p.m.)
(Flamometría)

Normalidad	C a t i ó n			
	Na^+	K^+	Ca^{+2}	ΣM^+
0.05	83.0	68.0	1200	1351
0.50	63.0	198.0	1500	1761
1.00	71.5	244.0	1500	1815.5
2.00	64.5	266.0	2000	2330.5
3.00	60.5	262.0	2000	2322.5
5.00	51.0	192.0	1000	1243.0

De esta tabla se observa, que el Ca^{+2} se elimina en mayor proporción que los Na^+ y los K^+ , estableciéndose la secuencia $\text{Ca}^{+2} > \text{K}^+ > \text{Na}^+$. Sin embargo, para $N = 0.05$ se encontró que: $\text{Ca}^{+2} > \text{Na}^+ > \text{K}^+$. Estos resultados pueden obedecer a que los Na^+ y K^+ ocupan posiciones en la estructura de la zeolita poco accesibles y los Ca^{+2} se encuentran en las ventanas de entrada que conducen a la microporosidad, por lo que son extraídos del sólido con mayor facilidad. Al aumentar la concentración, se eliminan cada vez mayores cantidades de Ca^{+2} , conduciendo de esa manera a que las cantidades de K^+ aumenten.

Para $N > 2$, se establece que la cantidad total de cationes desalojados tiende a disminuir, y a $N = 5$ alcanza un valor cercano a la de $0.05 N$. Esto es hasta cierto punto ilógico. Sin embargo de los cromatogramas de la fig. 29 se observa que precisamente para las concentraciones de HCl 3 y 5 N, la separación de los gases del aire comienza a ser incompleta (no sale la línea base entre pico y pico), por lo que la disminución del grado de desalojamiento de los cationes (Na^+ , K^+ y Ca^{+2}) tal vez está relacionada con la realización del proceso de desaluminización parcial de la zeolita.

De los resultados hasta aquí descritos, se concluye que el aumento de la concentración de HCl influye marcadamente en los tiempos de retención del N_2 y muy levemente en los del O_2 . Esto indica que al poner en contacto el aire atmosférico con la zeolita natural el proceso de penetración de las moléculas de N_2 esta limitado por efectos de tipo estérico, y que el O_2 (diámetro crítico = $3.4 \text{ \AA}$) se difunde en la microporosidad libremente. Considerando que el diámetro crítico de la molécula de $\text{N}_2 = 3.7 \text{ \AA}$ se puede asegurar que el diámetro de las ventanas de entrada en los microporos de ZNMII es de ese orden.

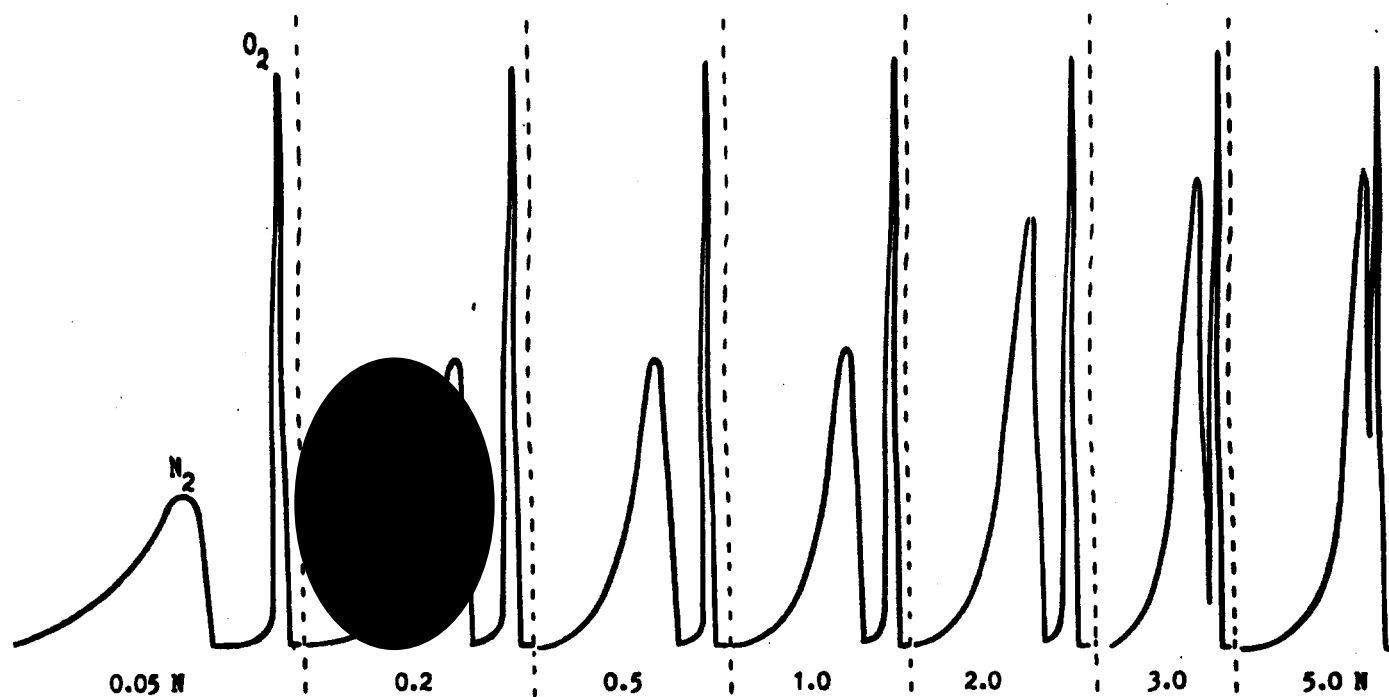


Fig. 29 Cromatogramas de la separación del aire en función de la conc. de HCl; temp. ambiente; WHe = 30 ml/min.

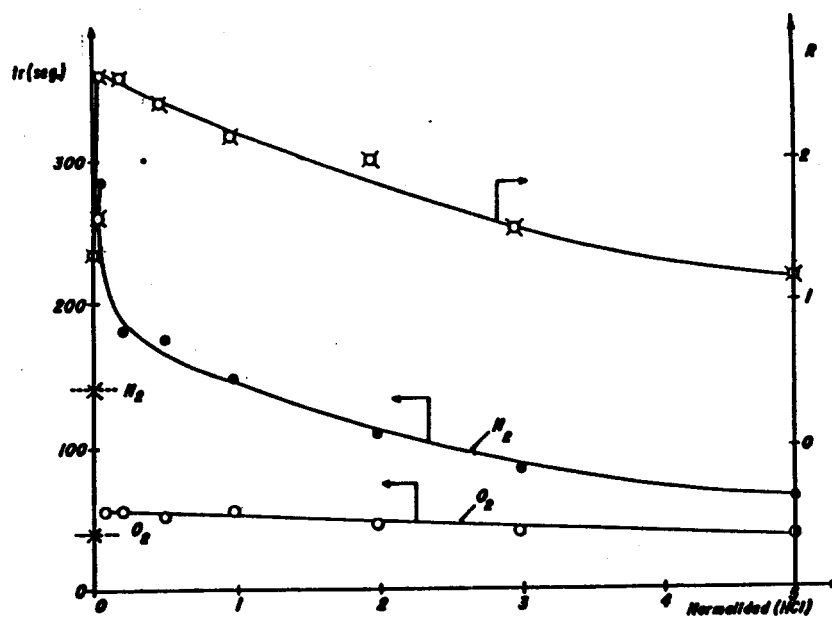


Fig. 30 Tiempos de retención (t_r) y coeficiente de separación (R) en función de la conc. de HCl; WHe = 30 ml/min; temp. ambiente.

IV.1.8. Influencia de los pretratamientos con soluciones de KCl y CaCl₂ de ZNMII en la separación cromatográfica del aire atmosférico.

El contacto de las soluciones de KCl y CaCl₂, a temperatura ambiente, se llevó a cabo en la zeolita previamente tratada con HCl a distintas concentraciones. En la tabla XIV se presentan los resultados de la influencia de los pretratamientos de la muestra con soluciones de KCL.

*Tabla XIV Tiempos de retención (t_r) y poder de resolución (R) en función de la $[HCl(N)] = I$, $[KCl(N)] = II$
WHe = 30 ml/min.*

	N	O ₂	N ₂	*R
I	0.5	54	175	2.40
II	0.5	71	282	2.66
I	1.0	54	148	2.16
II	1.0	54	124	2.46
I	2.0	44	109	2.00
II	2.0	60	140	2.51

De esta tabla se deduce que el pretratamiento con soluciones de KCl provocó un aumento en el coeficiente de separación, respecto al obtenido con HCl. La simetría del pico de N₂ mejora considerablemente con el tratamiento con KCl. En la fig. 31 están reportados, en calidad de ejemplo, los cromatogramas al pretratar el adsorbente con soluciones al 1 N de HCl y KCl.

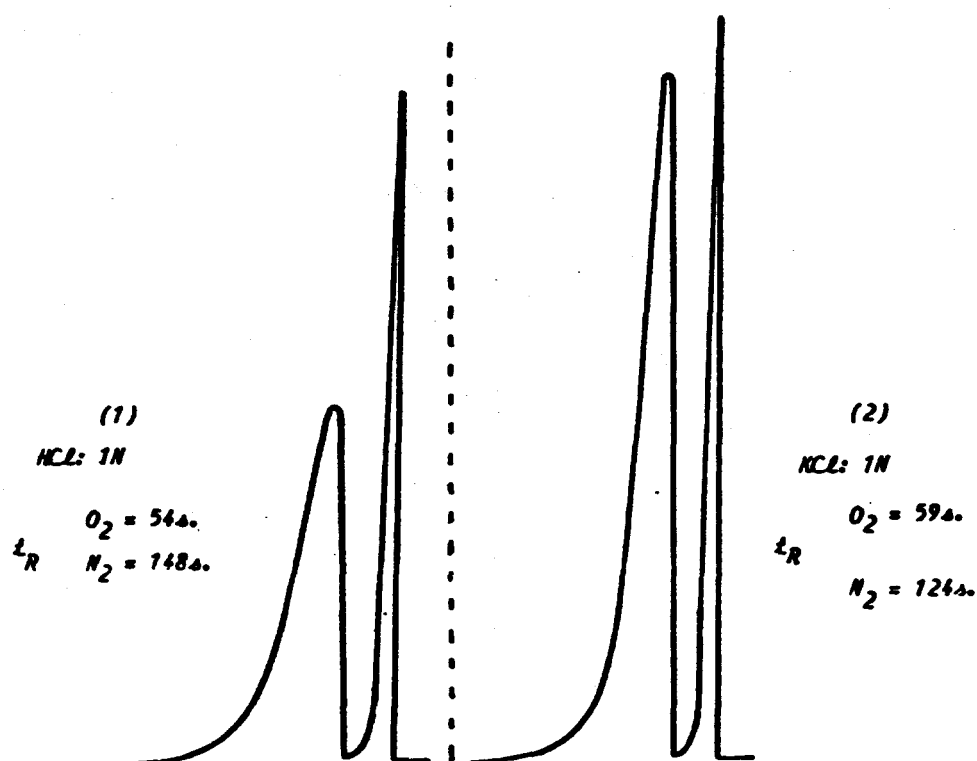


Fig. 31 Influencia de la premodificación con KCl (1N) en la separación del aire, $WHe = 30$ ml/min

Los resultados obtenidos (tabla XV) indican que la premodificación del sólido con soluciones de $CaCl_2$ conduce a disminuciones considerables del poder de resolución. Se observa, además, que esta premodificación influye en los tiempos de retención del N_2 en forma más marcada, que en los del O_2 . Es necesario indicar, que para la concentración de 0.05 N la separación cromatográfica es perfecta. Sin embargo para la concentración de 1 N de $CaCl_2$ la línea base entre ambos picos no logra establecerse (fig. 32).

Tabla XV Tiempo de retención (t_r) y poder de resolución (R) en función de la $[HCl(N)] = I$ y $[CaCl_2(N)] = II$
WHe = 30 ml/min

	N	O ₂	N ₂	R
I	0.05	55	284	2.6
II	0.05	56	181	1.8
I	1.0	54	148	2.16
II	1.0	48	107	1.31

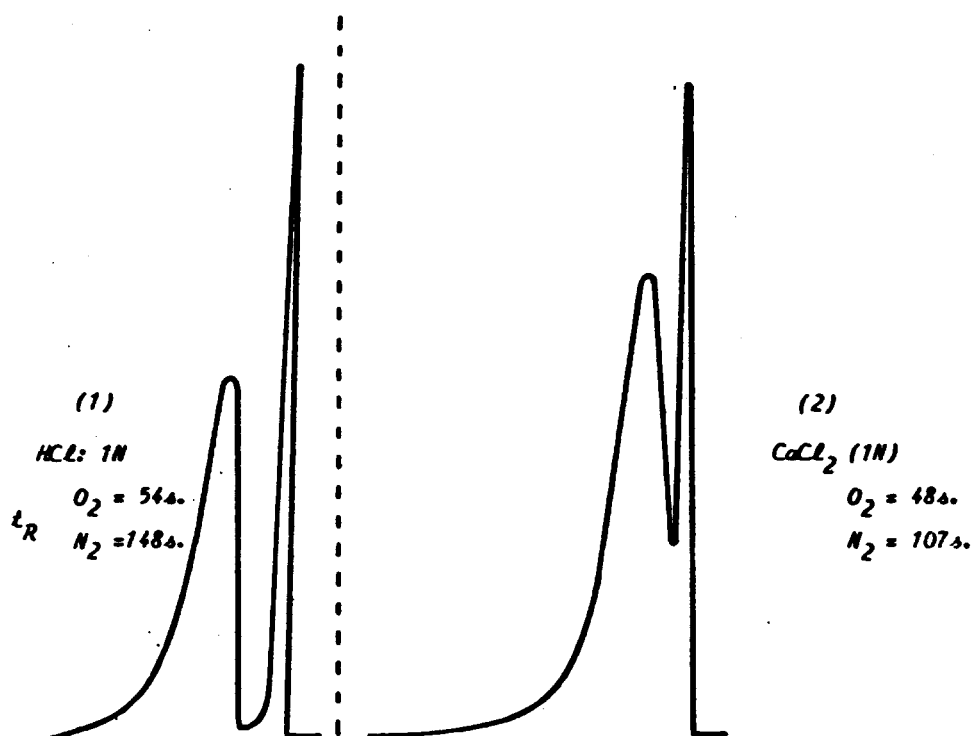


Fig. 32 Influencia de la premodificación con $CaCl_2$ (1N) en la separación del aire; WHe = 30 ml/min

Estos resultados están en concordancia con todo lo expuesto en el inicio del presente capítulo. Es decir, la eliminación de Ca^{+2} , por medio de los tratamientos con HCl, mejora substancialmente la separación (ver fig 29 y tabla XIII), mientras

que al depositar Ca^{+2} se observa el fenómeno opuesto. El valor de R para el adsorbente natural, sin tratamiento químico previo (tabla XII) prácticamente coincide con el del adsorbente modificado con CaCl_2 al 1N (tabla XV).

IV.1.9. Propiedades cromatográficas del adsorbente ZNMII en el proceso de separación de mezclas ($\text{Ar-O}_2\text{-N}_2$)

Debido a que fué establecida una pequeña desviación de la línea base previa al pico de O_2 (fig. 28, cromatograma núm. 2) y que podría obedecer a la detección de Ar atmosférico, se prepararon mezclas $\text{Ar-O}_2\text{-N}_2$. Los resultados del estudio cromatográfico se dan en la tabla XVI y fig 33.

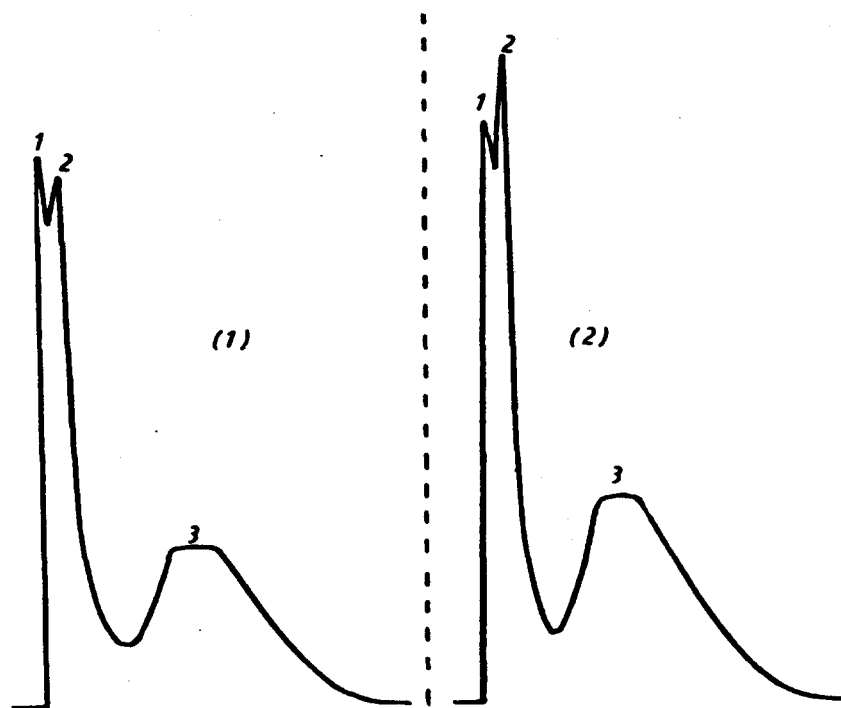


Fig. 33 Cromatogramas del proceso de separación $\text{Ar-O}_2\text{-N}_2$

Tabla XVI Separación cromatográfica de mezclas Ar-O₂-N₂ (% en vol.) en ZNMII (sin pretratamiento químico)

WHe = 30 ml/min, temp. ambiente.

Mezclas	%	t _r	cromatograma (#)
Ar	16	27	
O ₂	24	42	1
N ₂	60	173	
Ar	20	26	
O ₂	16	40	2
N ₂	64	155	

En base a la gran asimetría del pico de N₂ y al hecho de que el Ar salga antes que el O₂ se puede asegurar que el adsorbente ZNMII contiene en su estructura poros muy finos (microporos), cuyos diámetros se encuentran en el intervalo de 3.5-3.7 Å. Por lo tanto, se puede decir que este adsorbente natural ZNMII es una zeolita natural ultramicroporosa. Debido a la existencia de microporos con estos diámetros se hizo la suposición de que ZNMII podría representar una mezcla de mordenita-clinoptilolita (52). Los estudios posteriores de la composición química (tabla VI) y del espectro de Rayos X (tabla II) de la muestra, reflejaron que ZNMII contiene un alto porcentaje de clinoptilolita.

Con el fin de verificar la existencia de microporos era necesario determinar las cantidades de N₂ y O₂ adsorbidas en ZNMII. En la fig. 34 se presentan las isothermas de adsorción obtenidas por el método volumétrico a la temperatura normal de ebullición del N₂ líquido. De esta figura se observa que la cantidad adsorbida de O₂ es más de dos veces superior a la del N₂. Así por ejemplo para la presión de equilibrio de 100 mmHg se establece que: a(O₂) = 2 mmol/g; a(N₂) = 0.85 mmol/g. Esta propiedad es típica de la zeolita sintética 4A. Por lo tanto, estos resultados representan un argumento más a la aseveración de que las ventanas de entrada a la

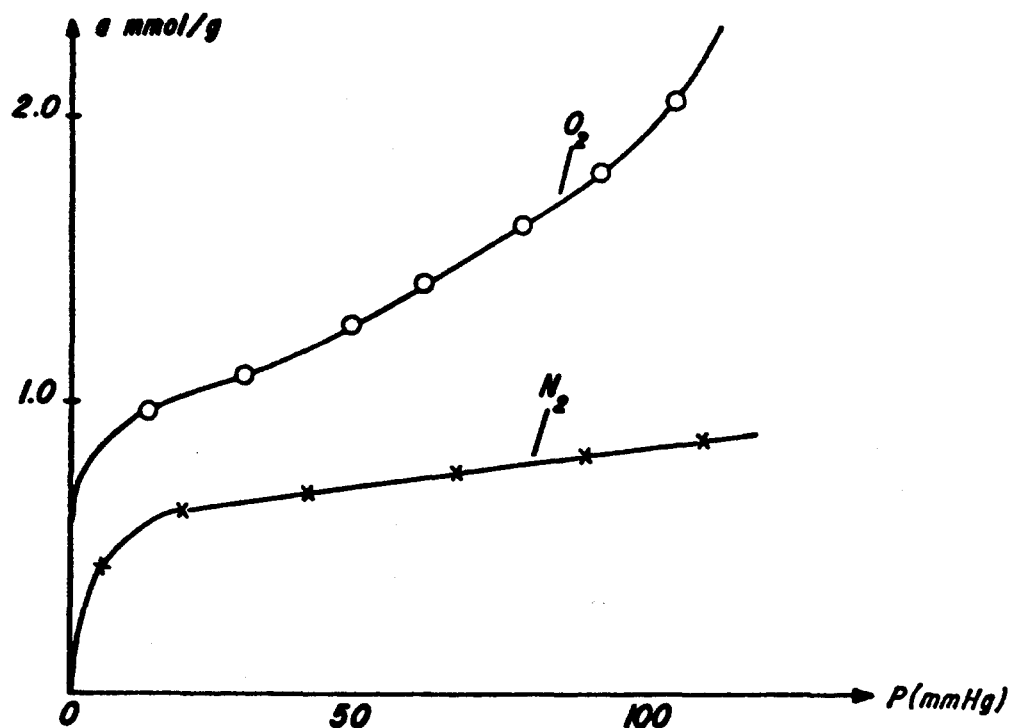


Fig. 34 Isothermas de adsorción de O_2 y N_2 en la muestra ZNMII; (sist. volumétrico); $T = 77^\circ K$.

red microporosa poseen diámetros $< 4\text{\AA}$.

Como se indicó anteriormente, el aumento de la efectividad de separación de los gases del aire (O_2, N_2) al pretratar el adsorbente con soluciones de HCl obedece el ensanchamiento de las ventanas de entrada, provocado por la eliminación preferente de los Ca^{+2} . Esta eliminación tendría que provocar un aumento de la cantidad de N_2 adsorbido. Con esa finalidad se obtuvieron las isothermas de adsorción de N_2 (sistema volumétrico) a su temperatura de ebullición, en la zeolita natural y modificada químicamente con HCl (ver fig 48, más adelante).

Es necesario subrayar que debido al ensanchamiento de las ventanas de entrada, la separación del Ar en mezcla con O_2 y N_2 ya no se lleva a cabo. Esto puede obedecer al hecho de que las moléculas de Ar logran penetrar la microporosidad saliendo junto con las moléculas de O_2 . Por otro lado, se menciona que la zeolita intercambiada con K^+ tampoco separa al Ar en mezcla con O_2 y N_2 . Sin embargo, al poner en contacto la zeolita con soluciones de

CaCl_2 se logra detectar el pico de Ar en mezcla con estos gases, es decir, se presenta de nuevo la propiedad de la zeolita original (sin tratamiento químico previo). De esta manera se demuestra que los Ca^{+2} son los responsables del tamaño de las ventanas de entrada a la microporosidad de la zeolita.

Las variaciones de las propiedades de separación de la mezcla Ar- O_2 - N_2 al poner en contacto el sólido con soluciones de KCl y CaCl_2 nos obligan a estudiar en forma detallada la influencia del grado de intercambio iónico en el efecto de tamiz molecular de la zeolita ZNMII. Es decir, se tendrá que juzgar, por medio del proceso de intercambio iónico, la composición química y la estructura porosa óptima de la zeolita en cuestión.

IV.1.10 Separación cromatográfica de mezclas Ar- O_2 en ZNMII.

Debido a la gran importancia práctica que representa la separación de estos gases, se estudió detalladamente este proceso en régimen cromatográfico.

En la fig 35 se muestran los cromatogramas de la separación de dos mezclas Ar- O_2 (con diferente % de Ar). Comparando los resultados anteriores con los de la fig 33 se observa una influencia marcada de la presencia de N_2 en el proceso de separación de Ar y O_2 . En la tabla XVII se dan las características cromatográficas de esta separación en ausencia y presencia de N_2 en la mezcla gaseosa. En primer término, se ve claramente un aumento en los tiempos de retención del Ar y O_2 de la mezcla, en la cual no existe N_2 . La presencia de este último conduce a que la diferencia de los tiempos de retención disminuya prácticamente a la mitad, reduciendo en esa proporción la efectividad de la separación cromatográfica de Ar- O_2 . Se observa, asimismo, que la presencia de N_2 afecta en mayor grado el tiempo de retención del O_2 que al del Ar: $\Delta t_r(\text{Ar}) = 19 \text{ s}$; $\Delta t_r(\text{O}_2) = 35 \text{ s}$. Estos resultados obedecen a que las moléculas de N_2 penetran a la microporosidad, reduciendo el grado de participación de determinados centros de adsorción en el proceso de separación del O_2 . En lo que respecta al Ar es necesario indicar, que la presencia

de N_2 influye en menor grado en su tiempo de retención, ya que las moléculas de este gas se difunden por la mesoporosidad del sólido. Incluso suponiendo, que las moléculas de Ar penetran a los microporos, el efecto de la adsorción competitiva del N_2 , provocada por su cuadrupolo, sería mucho mayor que el que pudiera presentar la molécula de Ar.

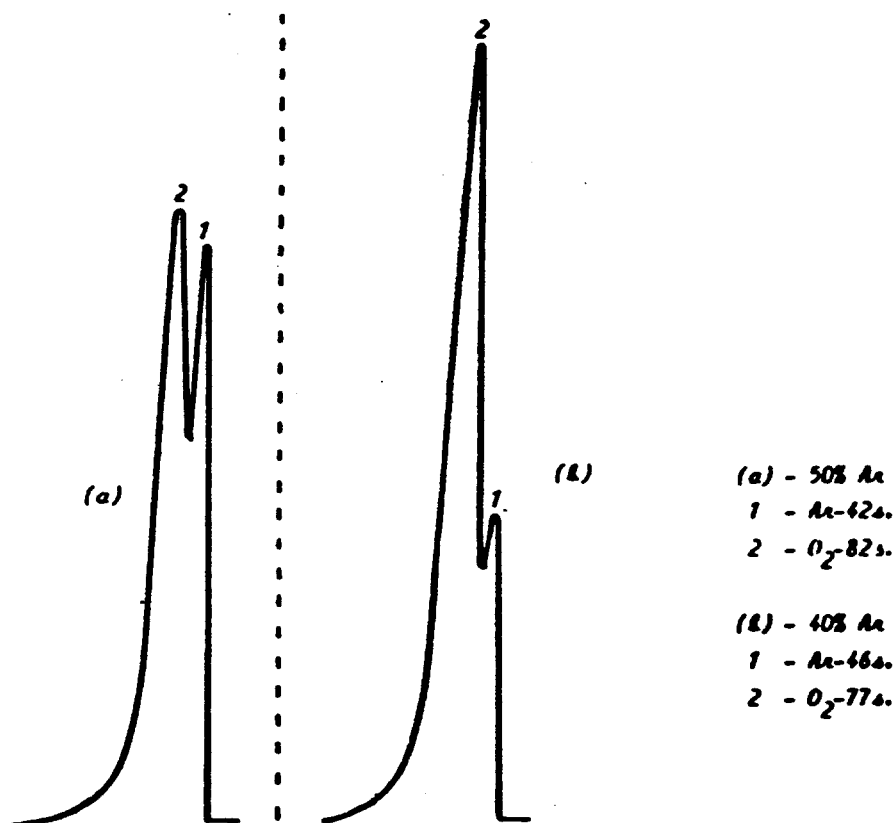


Fig 35 Cromatogramas del proceso de separación de mezclas Ar- O_2 , temp. ambiente, WHe = 30 ml/min

Asimismo, en las figuras 36 y 37 se citan los cromatogramas del proceso de separación de las mezclas Ar- O_2 en función de la velocidad del gas de arrastre, la tabla XVIII da las características cromatográficas.

Tabla XVII Datos comparativos del proceso de separación de la mezcla Ar-O₂, temp. ambiente, WHe = 30 ml/min

Composición de la mezcla gaseosa (% en vol.)		Diferencia relativa O ₂ -N ₂	t _r (s)	Δt _r (s)
40	Ar	20	46	31
60	O ₂		77	
0	N ₂	30	--	15
16	Ar		27	
24	O ₂		42	
60	N ₂			

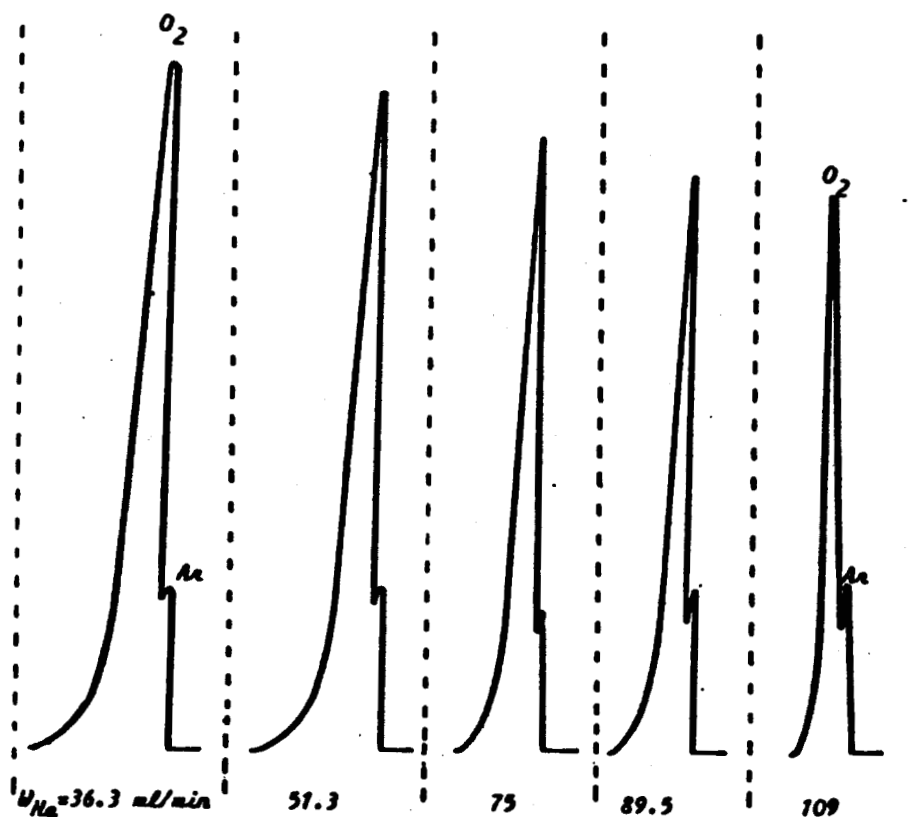


Fig. 36 Separación cromatográfica de Ar-O₂ en función de la velocidad del gas de arrastre, Ar = 18.8 (% en vol.)

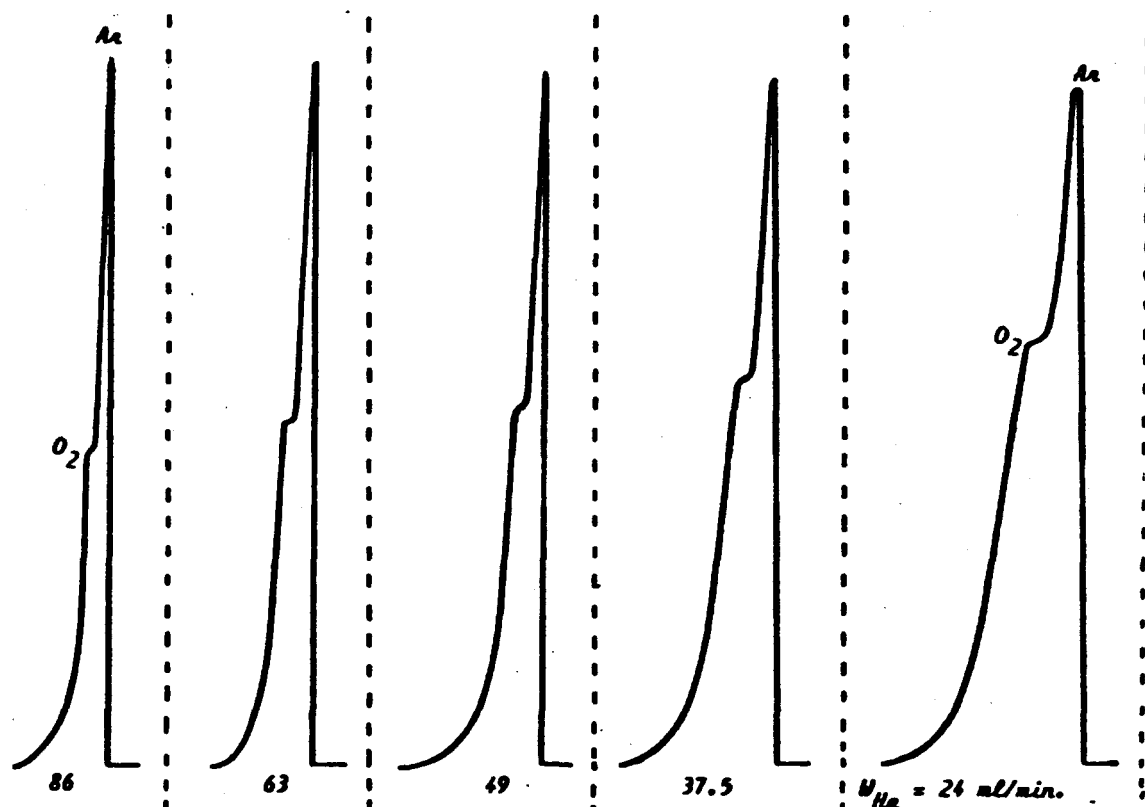


Fig. 37 Separación cromatográfica de Ar-O₂ en función de la velocidad del gas de arrastre, Ar = 77.5 (% en vol), temp. ambiente.

De los resultados de estas tablas se deduce que el aumento de la velocidad del gas de arrastre disminuye en forma más marcada para el tiempo de retención del Ar que el del O₂. Así por ejemplo, al aumentar la velocidad del gas portador de 36.3 a 109 ml/min (tabla XVIII) el tiempo de retención del Ar disminuye de 35 a 10.4 s, es decir, disminuyó en 3.3 veces. El tiempo de retención del O₂, en este intervalo de la velocidad del gas de arrastre, disminuyó en 2.6 veces. Asimismo, se investigó el proceso de separación de estos gases para mezclas de composiciones intermedias a las que se refieren la tabla XVIII. Los resultados obtenidos se muestran en las figs: 38, 39, 40.

Tabla XVIII Tiempos de retención (t_r) en función de la velocidad del gas de arrastre, temp. ambiente.

		WHe = ml / min			
Gas (% en vol.)	36.3	51.3	75	89.5	109.0
Ar (18.2)	35.0	24.5	16	13.15	10.4
O ₂ (81.8)	52.0	38.1	26.4	23.3	19.5
	24.0	37.5	49.0	63.0	86.0
Ar (77.5)	45.0	27.5	20.0	16.5	11.5
O ₂ (22.5)	78.0	52.0	40.0	32.0	24.0
	28.9	47.0	75.0	96.0	
Ar (59.2)	41.5	23.0	14.0	11.0	
O ₂ (40.8)	80.0	49.0	32.0	26.0	

El estudio de las propiedades de la separación cromatográfica de Ar-O₂ reflejó que el aumento de la velocidad del gas de arrastre provoca una definición más precisa de los picos cromatográficos, conduciendo a un incremento de la efectividad de separación. Para todas las composiciones de la mezcla se detecta una mayor influencia de la velocidad del gas de arrastre en el tiempo de retención del Ar, que en el del O₂. Este hecho obedece a que las moléculas de Ar se difunden por la superficie externa del sólido (meso y macroporos) y las de O₂ penetran y se difunden en los microporos. Es por esto, que a velocidades altas del gas de arrastre se lleva a cabo la separación de Ar-O₂ con mejor eficiencia.

Se realizaron experimentos especiales con el fin establecer el comportamiento de la zeolita en el proceso de separación Ar-O₂ a una temperatura inferior a la ambiente. En la fig 38 se presenta una serie de cromatogramas de la separación de

la mezcla en función de la velocidad del gas de arrastre. El aumento de la velocidad del gas de arrastre provoca que los picos cada vez se hagan más angostos lo cual conduce a un mejoramiento en la eficiencia cromatográfica. En la fig 39 se muestran las curvas de la disminución del tiempo de retención del O_2 y del Ar al aumentar la velocidad del gas de arrastre a las temperaturas de $2^\circ C$ (curvas 1, 2) y ambiente (curvas 2, 4). Es muy importante observar que la función $t_r = f(WHe)$ para el Ar prácticamente no depende de la temperatura, registrándose una pequeña divergencia sólo a velocidades del gas de arrastre bajas (< 50 ml/min). Sin embargo, para el caso del O_2 el factor temperatura influye marcadamente en el comportamiento de dicha función.

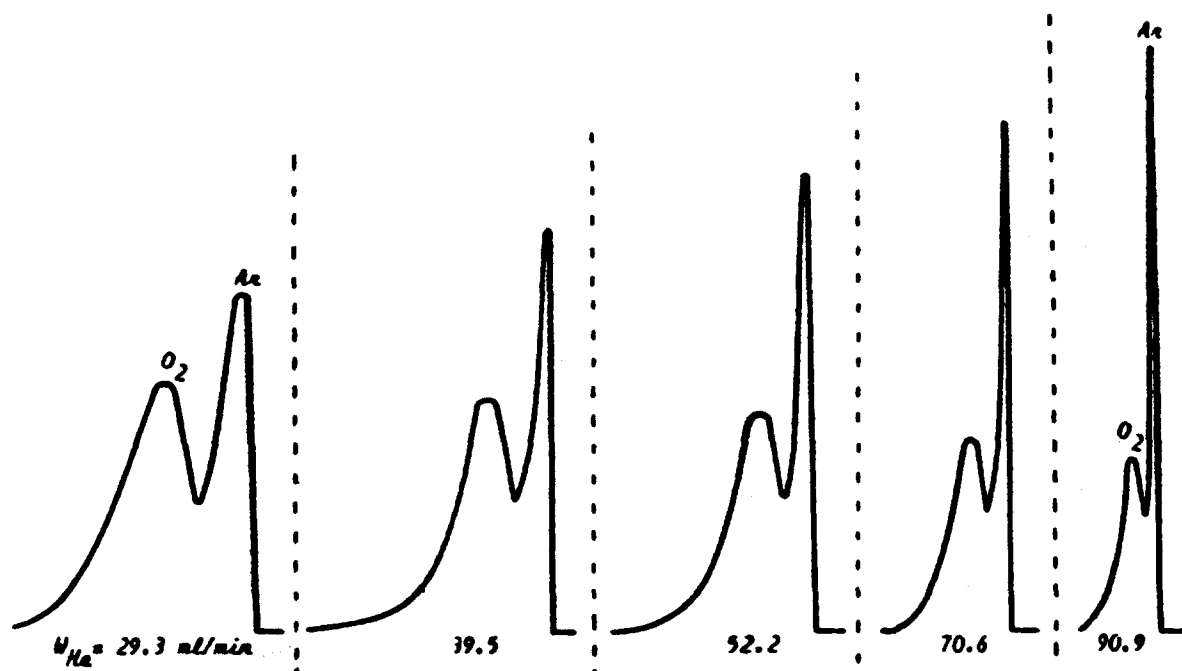


Fig 38 Separación cromatográfica de Ar- O_2 en función de la velocidad del gas de arrastre, Ar = 48(% en vol), temp. = $2^\circ C$

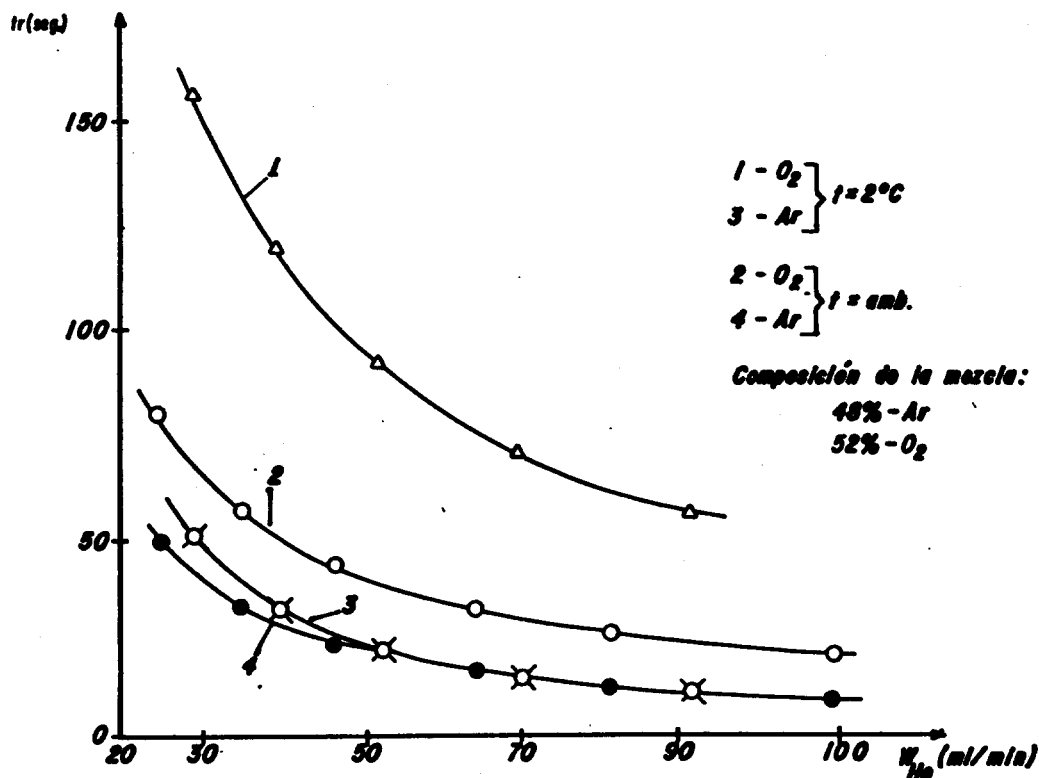


Fig 39 Tiempos de retención (t_r) en función de la velocidad del gas de arrastre y de la temperatura de la columna

El comportamiento de las curvas 3 y 4 indican que el proceso de difusión de las moléculas de Ar no es de tipo activado. En base a los tiempos de retención de estos gases ($t = 2^\circ C$, curvas 1 y 3, fig. 39) en el intervalo de $W_{He} = 29-91$ ml/min, se calculó la disminución relativa del tiempo de retención del Ar y O_2 , obteniéndose que para el Ar dicha disminución = 77 % y para el $O_2 = 64$ %. Por lo tanto, una vez más se demuestra que el O_2 se difunde por los microporos y el Ar lo hace por los meso y macroporos de la zeolita natural. En base a los resultados de la fig. 39 fueron calculados los criterios de separación (K) y selectividad (K_s) cromatográficas a dos temperaturas. De los resultados que se presentan en la fig. 40, se observa que la efectividad cromatográfica se ve favorecida substancialmente por la disminución de la temperatura (de la ambiente hasta $2^\circ C$). El aumento de la velocidad del gas de arrastre provoca un incremento de ambos criterios, siendo mucho más marcado este para

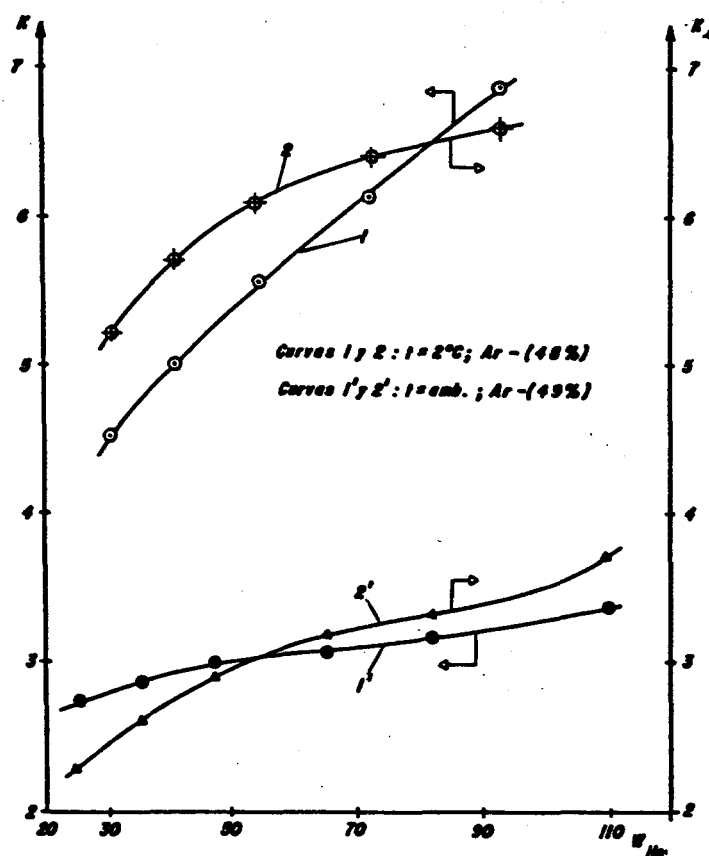


Fig. 40 Criterios de separación (K) y selectividad (K_s) cromatográficas de la mezcla Ar-O₂ en función de la temperatura y de la velocidad del gas de arrastre

la temperatura de 2°C (curvas 1 y 2)

Estos resultados obedecen a que la disminución de la temperatura conduce relativamente a una retención mayor del O₂, provocada por el aporte de las fuerzas de adsorción en el proceso de elución de las moléculas de este gas a través de los microporos. Siguiendo este razonamiento, es muy probable que la efectividad de separación cromatográfica aumentaría considerablemente al disminuir aún más la temperatura de la columna.

De los resultados anteriores se deduce, que para llevar a cabo una mejor separación de estos gases en ZNMII es necesario trabajar a valores altos de la velocidad del gas de arrastre y a temperaturas bajas. En la fig. 41 se muestra la variación de K en función de la velocidad del gas de arrastre y de la composición de la mezcla gaseosa Ar-O₂ (temp. ambiente).

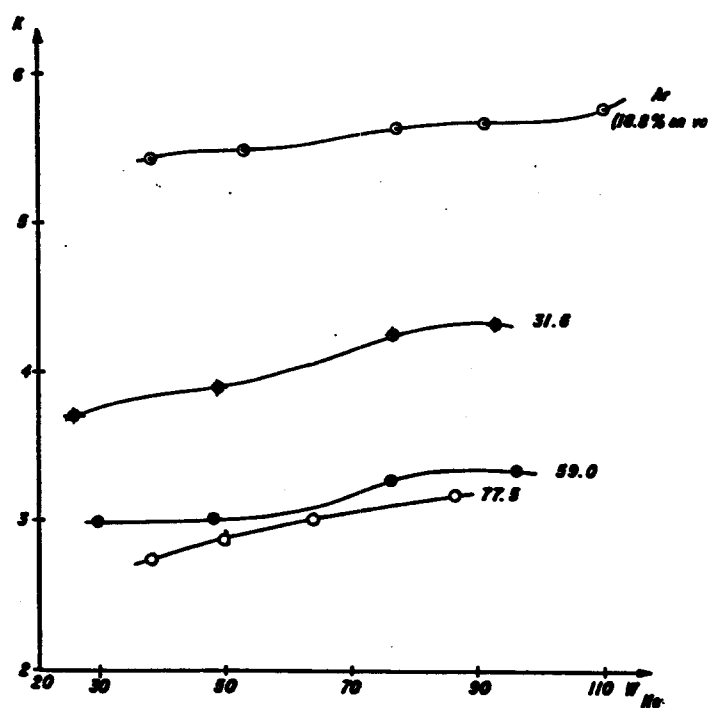


Fig 41 Variación de K en función del gas de arrastre y de la composición de la mezcla $Ar-O_2$

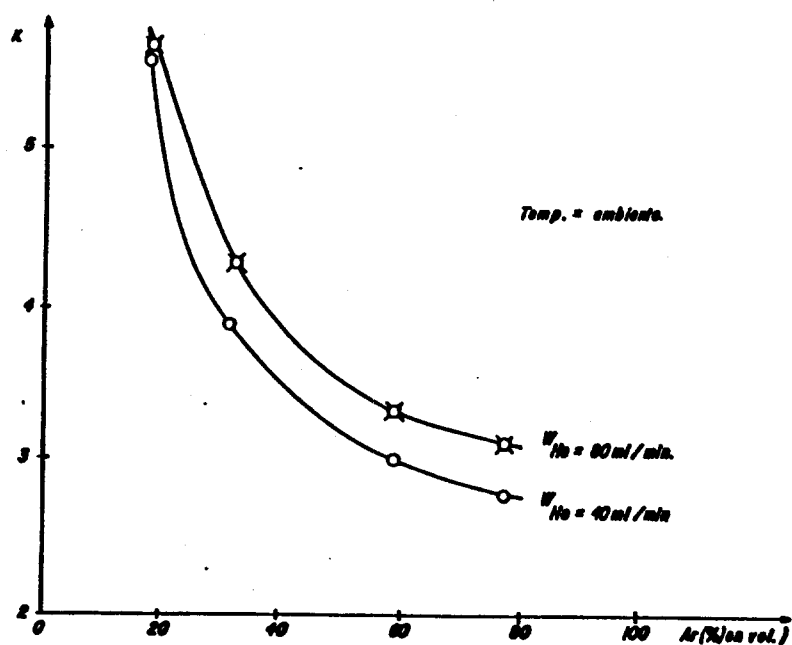


Fig 42 Variación de K en función de la composición de la mezcla $Ar-O_2$ y de la velocidad del gas de arrastre

El aumento del contenido de Ar en la mezcla conduce a una caída bastante brusca en K , observándose que este efecto es mucho más marcado a bajas velocidades del gas de arrastre (ver fig 42). Al aumentar el contenido de Ar, la separación cromatográfica cada vez se hace más difícil, es decir, la detección del pico de O_2 se lleva a cabo en forma confiable. Se estableció que el contenido mínimo detectable del O_2 se encuentra entre 10-15 %. El problema puede ser resuelto aumentando la sensibilidad del detector , o bien, utilizando Ar como gas de arrastre . En este último caso el pico de Ar desaparece y sólo se dibujará el pico de las huellas de O_2 .

IV.2. Superficies específicas

IV.2.1 Zeolita natural ZAPS.

La isoterma 1, de la fig 43 fué obtenida cuando la muestra se pretrató a temperatura ambiente durante 6 horas y a un vacío de 6×10^{-4} mmHg, y la isoterma 2 fué obtenida a una temperatura de 300°C durante 6 horas y a un vacío de 2×10^{-4} mmHg. Ambas isotermas fueron totalmente reversibles. La diferencia esencial entre estas dos isotermas, consiste en que la isoterma 2 presenta un salto muy brusco a $P/P_s < 1.22 \times 10^{-2}$ mmHg, además que se observa una saturación (plato) en un amplio intervalo de P/P_s ($1.22 \times 10^{-2} - 3.43 \times 10^{-1}$ mmHg). Este tipo de isotermas es típico para adsorbentes que contienen en su estructura una gran cantidad de poros muy finos (microporos), para los cuales es válido todo lo expuesto en el apartado (II.3).

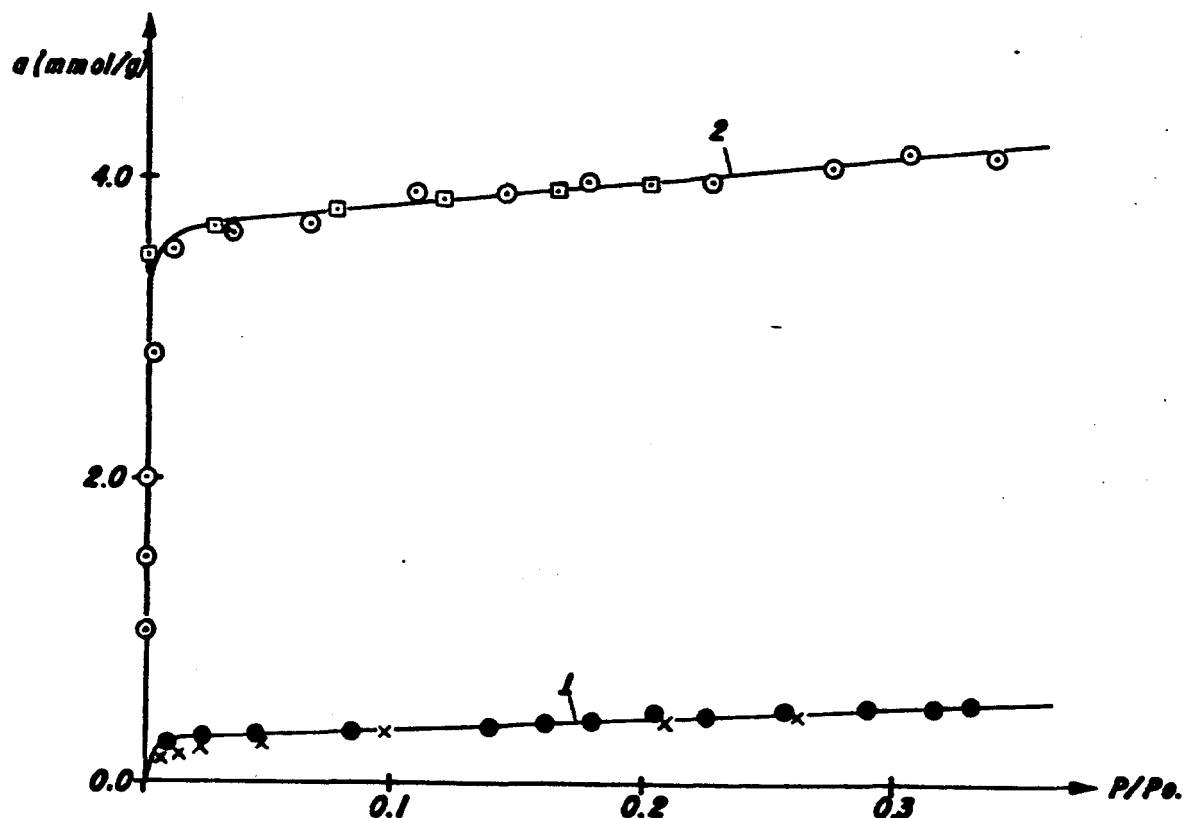


Fig 43 Isotermas de adsorción de Na_2 en ZAPS:

1.- sin tratamiento térmico, 2.- con tratamiento térmico

Los resultados de este estudio están dados en la tabla XIX, la ecuación líneal de BET se cumplió en el intervalo de $P/P_0 = 1.17 \times 10^{-3} - 0.111$ mmHg, estas isotermas, también fueron descritas de manera satisfactoria por la ecuación de Langmuir en todo el intervalo de presiones de equilibrio estudiado. Si se comparan los valores obtenidos de las constantes C para las isotermas 1 y 2 se puede ver que, el calor neto de adsorción se duplicó al tratar la muestra a 300°C y la superficie específica fué aumentada en 11 veces. Estos resultados indican que con el pretratamiento inicial (isoterma 1) se logra eliminar el agua de los poros grandes (o de la superficie externa), más no de los microporos.

En base al tipo de isoterma que presenta este sólido (tipo I), se aplicó la teoría del llenado volumétrico de los microporos, basándonos en ésto, los puntos de la isoterma 2, fig. 43, fueron tratados por la ec. (II.23) obteniéndose una línea recta cuando $n = 1$, los valores que se obtuvieron en este estudio están dados en dados en la tabla XX.

Tabla XIX Influencia del tratamiento térmico en la adsorción de N_2 en ZAPS, $T = 77^\circ\text{K}$

Isoterma	temp.	vacío	t	a_m	S	C	ΔH
#	$^\circ\text{C}$	mmHg	hrs	mmol/g	m^2/g		Kcal/mol
1	25	4.5×10^{-4}	6	0.366	35.7	108.76	2.0293
2	300	2.5×10^{-4}	6	3.37	378.8	5962.80	2.6239
2	---	---	--	*4.04	394.0	-----	-----
2	----	----	--	**4.646	453.1	-----	-----

* Langmuir; ** Langmuir (más 15 % de pérdida en peso)

Tabla XX Adsorción de N_2 en ZAPS, transformada de Dubinin

Isoterma	a_0	W_0	E	$\alpha \times 10^2$
#	mmol/g	cm^3/g	Kcal/mol	$^\circ\text{K}^{-1}$
2	4.39	0.152	2.714	2

La variación del calor neto de adsorción (q) en función de la cantidad de sustancia adsorbida (a) se encontró por medio de la ecuación: (53)

$$q = A + [\alpha TE/n][\ln a_0/a]^{(1/n)-1} \quad \dots (IV.1)$$

y el cálculo de la entropía molar diferencial (ΔS) se efectuó por la ecuación:

$$\Delta S = - [\alpha E/n][\ln a_0/a]^{(1/n)-1} \quad \dots (IV.2)$$

En nuestro caso, la teoría de la ocupación volumétrica de los microporos se cumplió satisfactoriamente cuando $n = 1$, por lo que las ecuaciones IV.1 y IV.2 se simplifican:

$$q = A + \alpha TE \quad \dots (IV.3)$$

$$\Delta S = - \alpha E \quad \dots (IV.4)$$

Las propiedades físico-químicas del N_2 que se utilizan para el cálculo de α (ver ecuación III.2), son:

$$\rho_0 = 0.8622 \text{ g/cm}^3 \quad \rho_{cr} = 0.311 \text{ g/cm}^3$$

$$T_0 = 77 \text{ } ^\circ\text{K} \quad T_{cr} = 126.2 \text{ } ^\circ\text{K} \quad (54)$$

En la fig 44 se muestra la variación del calor neto de adsorción (q) en función de la cantidad de sustancia adsorbida (a). El punto x corresponde a la cantidad máxima a_m encontrada por la ecuación de BET. De la fig 44 se observa que para grados de cobertura $\theta = a/a_m < 1$, el calor neto de adsorción prácticamente permanece constante y para valores de $\theta > 1$ disminuye bruscamente.

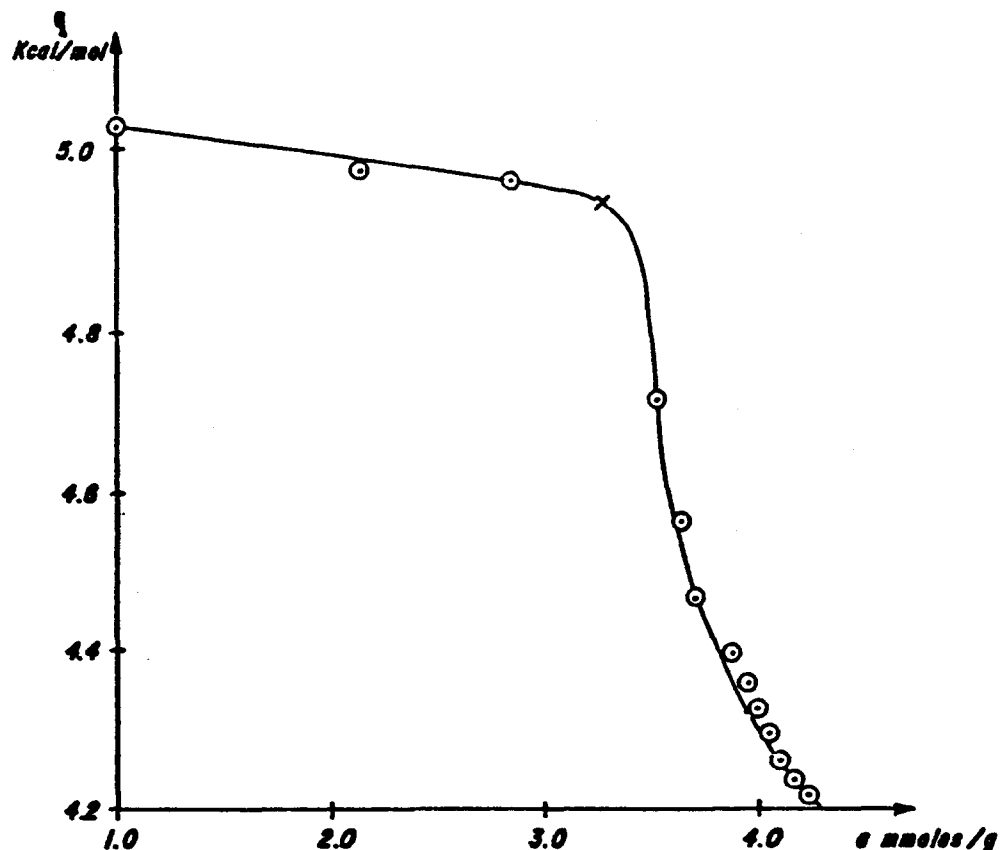


Fig 44 Variación del calor neto de adsorción (q) en función de la cantidad de sustancia adsorbida en ZAPS.

La constancia de q (fig 44) en la zona de la isoterma a $a < a_m$ indica que las moléculas de N_2 se adsorben en centros insaturados energéticamente homogéneos y a partir de $a > a_m$ se lleva a cabo la ocupación volumétrica instantánea de los microporos, conduciendo a la disminución brusca del calor neto de adsorción.

IV.2.2 Zeolita natural ZNOI

En (55) se menciona que esta muestra natural tiene un alto grado de cristalinidad, la cual corresponde a la presencia de clinoptilolita. En la fig. 45 se encuentran los resultados del estudio de la adsorción de N_2 en esta muestra.

Las isothermas 1 y 2 se obtuvieron cuando el adsorbente se pretrató a temperatura ambiente y a 350°C durante 3 hrs con un vacío de 3×10^{-4} respectivamente. La isoterma *3 corresponde a

la muestra que fue previamente modificada con HCl y sometida a las mismas condiciones que la isoterma 2. Puede observarse de la fig. 45 que las dos isotermas iniciales, en base a su forma (tipo II) se sometieron satisfactoriamente ecuación de BET en todo el intervalo de P/P_0 , y la isoterma *3 se estudió en base a la teoría de Langmuir. Estos resultados están dados en la tabla XXII.

Tabla XXII Influencia del tratamiento térmico en la adsorción de N_2 en ZNOI; $T = 77^\circ K$; vacío = 3×10^{-4} ; $t = 3$ hrs.

Isoterma	temp.	a_m	S	C	ΔH
#	$^\circ C$	mmol/g	m^2/g		Kcal/mol
1	25	0.3104	30.27	53.6	1.9242
2	350	0.3882	37.37	52.95	1.9224
*3	350	0.5900	57.66	-----	-----

De estos resultados puede observarse que, aún cuando la capacidad de adsorción aumenta, con el pretratamiento químico y térmico, ésta es << que la que presenta la zeolita natural ZAPS, esto es debido a que el W_0 (volumen de microporo) de la muestra ZAPS es mucho mayor que el W_0 de la muestra ZNOI acidificada (isoterma *3).

De manera similar que con la muestra ZAPS, la isoterma *3 (HZNOI) es de tipo I, por lo que se le aplicó la teoría del llenado volumétrico de los microporos, los resultados de este estudio están reportados en la tabla XXIII.

Tabla XXIII Adsorción de N_2 en HZNOI, transformada de Dubinin

Isoterma	a_0	W_0	E	$\alpha \times 10^2$
#	mmol/g	cm^3/g	Kcal/mol	$^\circ K^{-1}$
*3	0.626	0.0217	0.9757	2

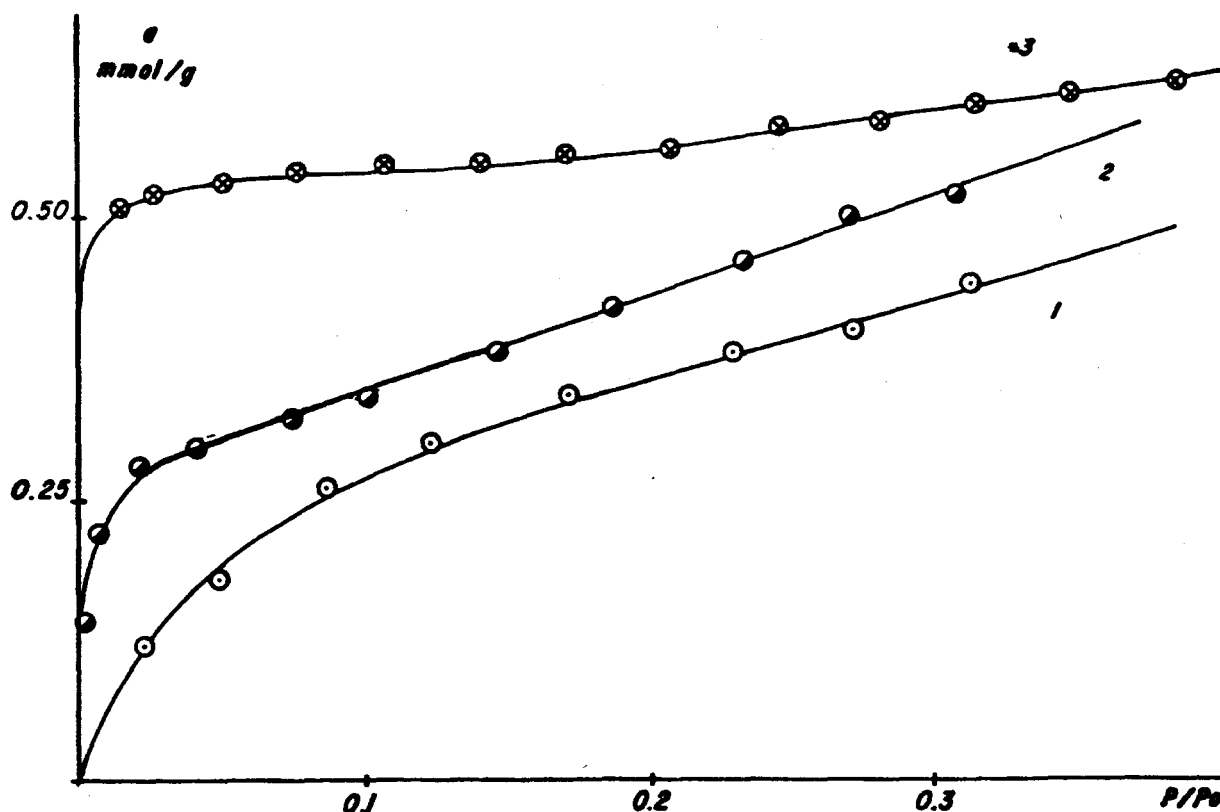


Fig. 45 Isothermas de adsorción de N_2 en ZNOI; 1.- sin tratamiento térmico, 2.- con tratamiento térmico, *3.-con tratamiento térmico y químico (HZNOI).

Asimismo, en la fig 46 se muestra la variación del calor neto de adsorción (q) en función de la cantidad de substancia adsorbida (a) en los microporos. El punto x corresponde a la a_m determinado por la ecuación de BET. De esta figura se observa que para $a < a_m$ se lleva a cabo una disminución paulatina de q , indicando que las moléculas de N_2 se están adsorbiendo en centros de adsorción diferentes (heterogéneos) y para valores de $a > a_m$, q permanece constante prácticamente, debido a que la adsorción de N_2 se lleva a cabo en centros de adsorción prácticamente similares (homogéneos). Es necesario mencionar que la muestra pretratada térmica y químicamente separa cromatográficamente los gases principales del aire atmosférico, debido a que estos pretratamientos provocan el desalojo de material no-zeolítico que estaban obstruyendo las ventanas de entrada que conducen a la microporosidad, permitiendo la participación de los M^+ en el

proceso de adsorción.

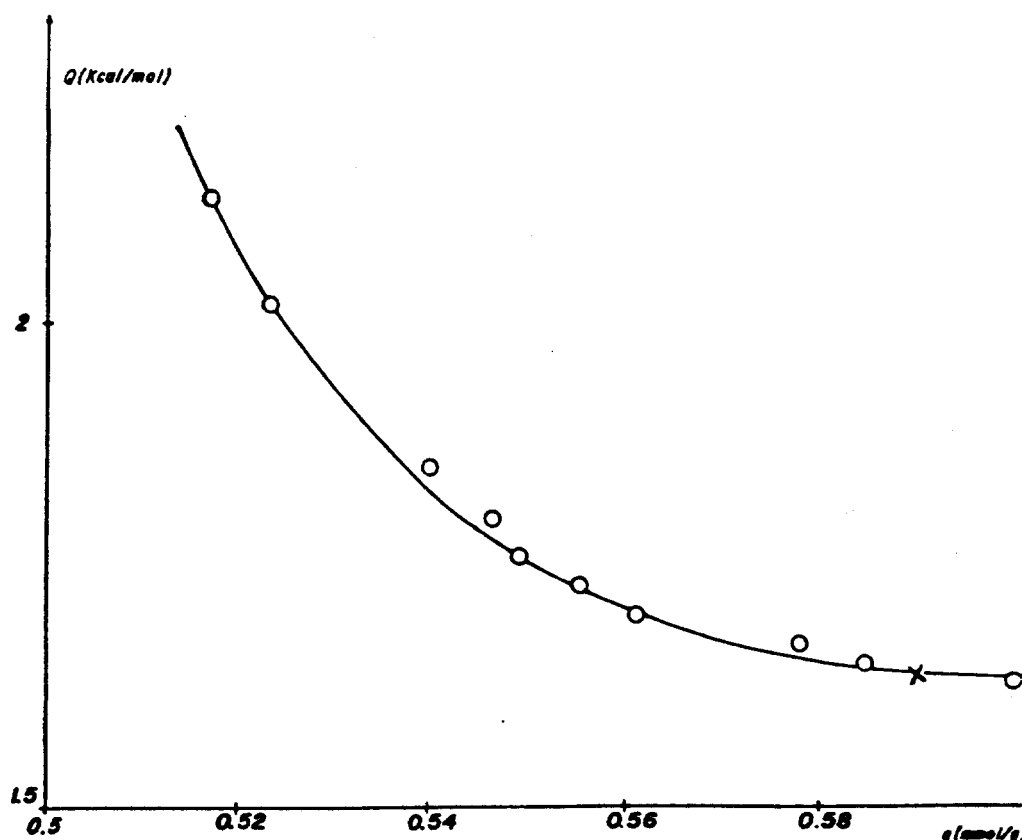


Fig. 46 Variación del calor neto de adsorción (q) en función de la cantidad de sustancia adsorbida (a) en HZNOI.

IV.2.3. Zeolita natural ZNMI

En la fig. 47 se encuentran las isotermas de adsorción de N_2 en esta zeolita natural. Estas isotermas fueron obtenidas a un vacío de ($\approx 6 \times 10^{-4}$ mmHg) y el tiempo de pretratamiento térmico fue similar para las tres isotermas (3 hrs), la isoterma 1 se obtuvo cuando el adsorbente se pretrató a temperatura ambiente, la isoterma 2 a 300°C y la isoterma 3 a 350°C , los resultados de este estudio están dados en la tabla XXIV.

Tabla XXIV Influencia del tratamiento térmico en la adsorción de N₂ en ZNMI, T = 77° K; vacío = 6×10^{-4} ; 3 hrs.

Isoterma #	temp °C	a _m mmol/g	S m ² /g	C	ΔH Kcal/mol
1	25	0.947	91.81	4.90	1.569
2	300	1.270	123.90	104.7	2.023
3	350	2.684	261.80	----	-----

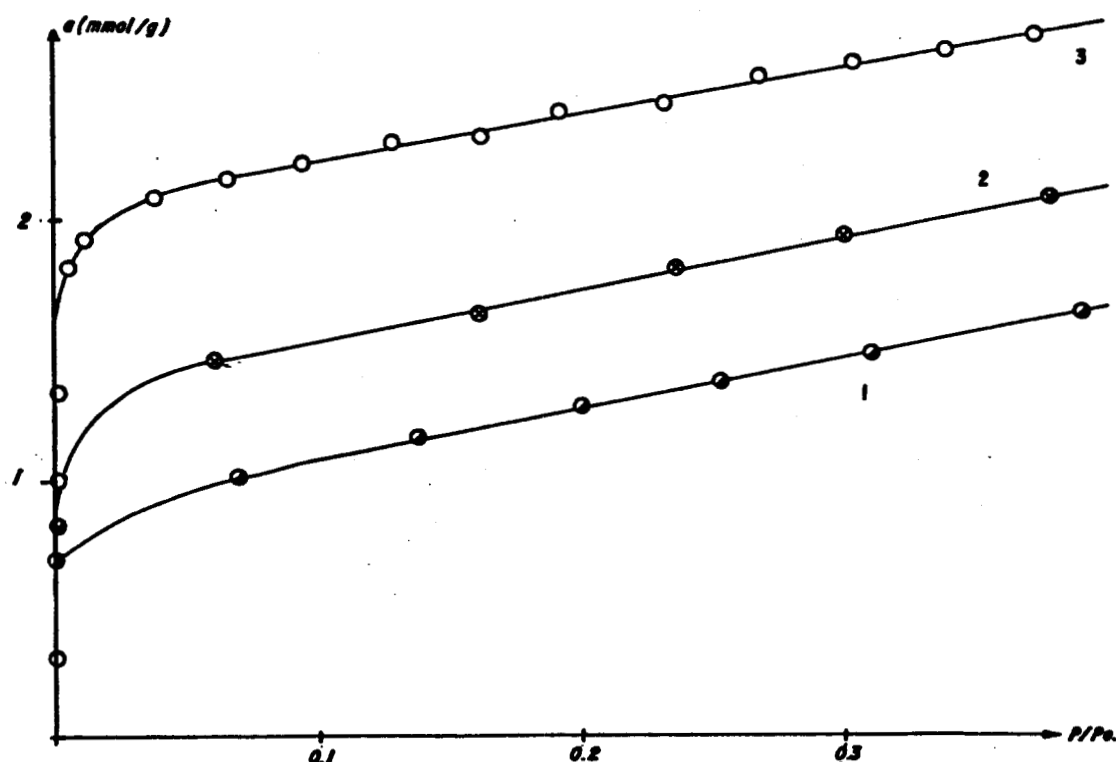


Fig 47 Isotermas de adsorción de N₂ en ZNMI

1.- sin tratamiento térmico, 2.- con tratamiento térmico
3.- con tratamiento térmico (*).

Puede observarse, de la fig 47, isoterma 2, que el aumento en la temperatura de pretratamiento (300 °C) provoca un aumento en la capacidad de adsorción en 1.34 veces respecto a la isoterma 1, asimismo, este adsorbente al ser sometido a tratamientos térmicos más severos su capacidad de adsorción se ve incrementada

en 2.11 veces respecto a la isoterma 2. Las tres isotermas obtenidas experimentalmente muestran un comportamiento similar en el intervalo de $P/P_0 = 0.02-0.35$. Las isotermas 1 y 2 fueron descritas de manera aceptable por la ecuación de BET y la isoterma 3 se estudió en base a la ecuación de Langmuir.

De la fig 47 se pueden observar características muy marcadas entre estas 3 isotermas, es decir, el aumento de la temperatura de pretratamiento provoca un incremento, bastante considerable, en la capacidad de adsorción de N_2 en esta zeolita. Debido a que este tratamiento provoca que ciertas impurezas que están bloqueando las ventanas de entrada hacia la microporosidad sean eliminadas, lográndose con ésto que las ventanas de entrada queden accesibles para la posterior penetración e interacción del N_2 hacia la microporosidad de este sólido.

IV.2.4 Zeolita natural ZNMII.

En la fig. 48 se encuentran los resultados del estudio de la adsorción de N_2 en esta zeolita natural. La isoterma 1 se obtuvo cuando el sólido se pretrató térmicamente a $300^\circ C$ durante tres hrs. Por su parte las isotermas 2 y 3 se obtuvieron cuando el adsorbente se pretrató químicamente con HCl; la isoterma 2 se obtuvo con tratamientos térmicos de $300^\circ C$ durante 3 hrs y la isoterma 3 se obtuvo con tratamiento térmicos de $350^\circ C$ durante 4 hrs, el vacío fue prácticamente el mismo para las tres muestras (3×10^{-4} mmHg). Los resultados de este estudio están dados en la tabla XXV.

Tabla XXV Influencia del tratamiento térmico en la adsorción de N_2 en ZNMII, $T = 77^\circ K$; vacío = 3×10^{-4} mmHg.

Isoterma	temp.	t	a _m	S	C	ΔH
#	$^\circ C$	hrs	mmol/g	m^2/g		Kcal/mol
1	300	3	0.761	74	----	-----
*2	300	3	1.049	102	155	2.081
*3	350	4	1.054	113	134	2.060

Puede observarse de esta tabla que la influencia de los tratamientos ácidos y térmicos hace que la superficie específica aumente en 1.37 veces, posteriormente, cuando el adsorbente es sometido a tratamientos térmicos más severos, esta superficie aumenta en 1.52 veces. Este aumento puede explicarse, como en la muestra ZNOI, a que el tratamiento térmico hace que se desalojen cierto material no zeolítico, el cual impide la penetración del N_2 hacia la microporosidad y con el tratamiento químico con HCl este desalojo se lleva a cabo de manera más efectiva con el posterior aumento de accesibilidad de N_2 hacia la microporosidad del adsorbente, además de una mayor participación de los microporos, esto se ve reflejado en los valores que adquiere la superficie específica.

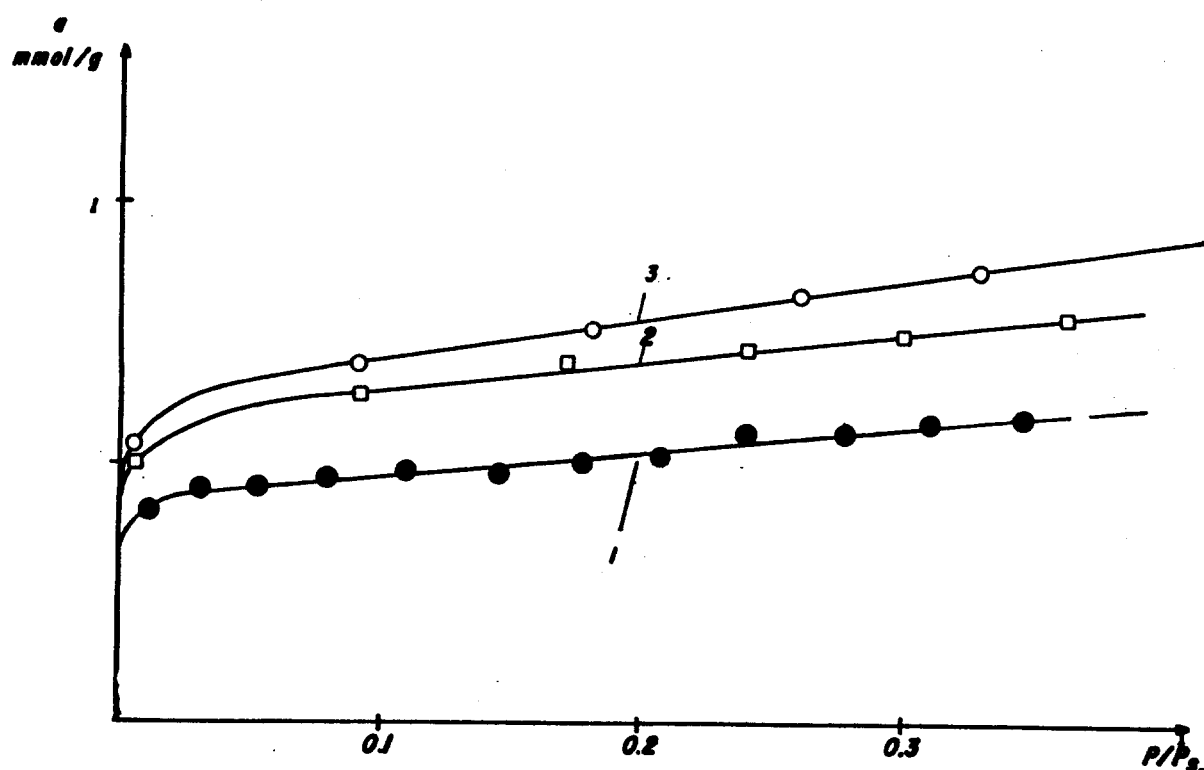


Fig. 48 Isotermas de adsorción de N_2 en la muestra ZNMII
 1.- con tratamiento térmico, 2.- con tratamiento térmico y ácido, 3.- * con tratamiento térmico y ácido.

A la isoterma 1, fig 48, se le aplicó la teoría del llenado volumétrico de los microporos, estos resultados están dados en la tabla XXVI.

Tabla XXVI Adsorción de N₂ en *ZNMII, transformada de Dubinin

Isoterma	a _o	W _o	E	$\alpha \times 10^2$
#	mmol/g	cm ³ /g	Kcal/mol	°K ⁻¹
1	0.748	0.0259	1.109	2

IV.3 Distribución del volumen de poro respecto a sus radios

IV.3.1 Zeolita natural ZAPS.

En la fig 43 (IV.2.1) se muestra la isoterma de adsorción del N₂ hasta una $P/P_0 = 0.34$ y fué totalmente reversible. La isoterma total ($P/P_0 = 0 - 0.99$) de esta zeolita natural se encuentra en la fig 49.

La característica típica de este adsorbente consiste en que la saturación (plato) se extiende hasta P/P_0 altas (≈ 0.93) y a partir de esta presión se observa un segundo aumento de la cantidad de sustancia adsorbida (a). Este tipo de isotermas es clásico para adsorbentes microporosos de estructura uniforme (zeolitas sintéticas). La saturación se debe a que el tamaño de los poros es tan pequeño que no puede formarse más de una capa de moléculas, es decir el "plato" de la isoterma corresponde a la formación de la monocapa. El segundo aumento se debe a que, una vez ocupados todos los microporos, el proceso de la adsorción se verifica en poros de mayor tamaño y/o en la superficie externa del adsorbente.

Por conceptos teóricos y experimentales era muy interesante investigar si la reversibilidad de la isoterma se seguía observando en la zona de saturación ($P/P_0 = 0.35-0.965$). Con esa finalidad, el proceso de desorción se inicio del punto 24 ($a = 5$ mmol/g; $P/P_0 = 0.93$) y los puntos de desorción (x)

coincidieron con los de adsorción ($\circ$). Posteriormente se efectuó la segunda serie de adsorción (Δ), observándose perfecta concordancia con la isoterma de adsorción de la 1ª serie ($\circ$), lo cual indica que no hay lazo de histéresis si la desorción se efectúa a partir del punto ($a = 5$ mmol/g; $P/P_0 = 0.965$). El aumento sucesivo de la presión de equilibrio > 0.93 . Como se indicó anteriormente, provocó un segundo aumento de la cantidad de substancia adsorbida, estableciéndose que a $P/P_0 = 0.995$ alcanzó un valor de 6.553 mmol/g. Sin embargo, cuando el proceso de la desorción (segunda serie, cuyos puntos están representados por $\bullet$) se verificó a partir del último punto de la segunda serie de desorción ($\bullet$), se observó un lazo de histéresis hasta $P/P_0 \approx 0.5$. Para presiones menores la isoterma presentó la propiedad de reversibilidad.

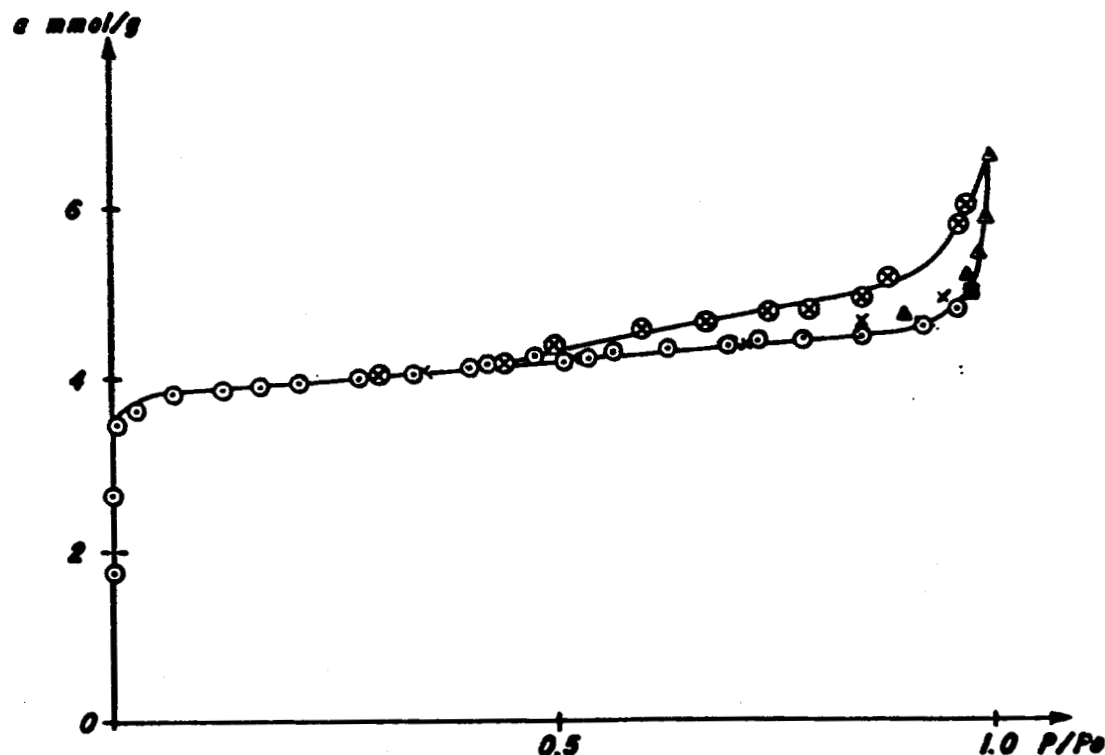


Fig 49 Isotherma de adsorción de N₂ en ZAPS

$\circ$. - puntos de la 1ª adsorción, $\times$. - puntos de la 1ª desorción
 Δ . - punto # 24 de la 1ª adsorción, Δ . - puntos de la 2ª adsorción, $\bullet$. - puntos de la 2ª desorción.

Los puntos de la isoterma donde se observa el lazo de histéresis fueron tratados por las ecuaciones (II.17 y II.18), con el fin de encontrar la distribución de los tamaños de los poros y el volumen total de poro ($V\Sigma$). Los resultados de este estudio están dados en la Fig. 50.

Como se puede observar de la Fig. 50, la curva de distribución de ZAPS presenta dos máximos característicos: uno correspondiente a poros con radios de 60 Å y otro considerablemente pronunciado, con radios de 23 Å. Estos resultados indican que el proceso de condensación capilar se lleva a cabo en los mesoporos presentes en la estructura del adsorbente.

Los cálculos del radio de poro (r) se efectuarón por la ecuación de Kelvin sin corregir el cambio del espesor de la capa adsorbida (17).

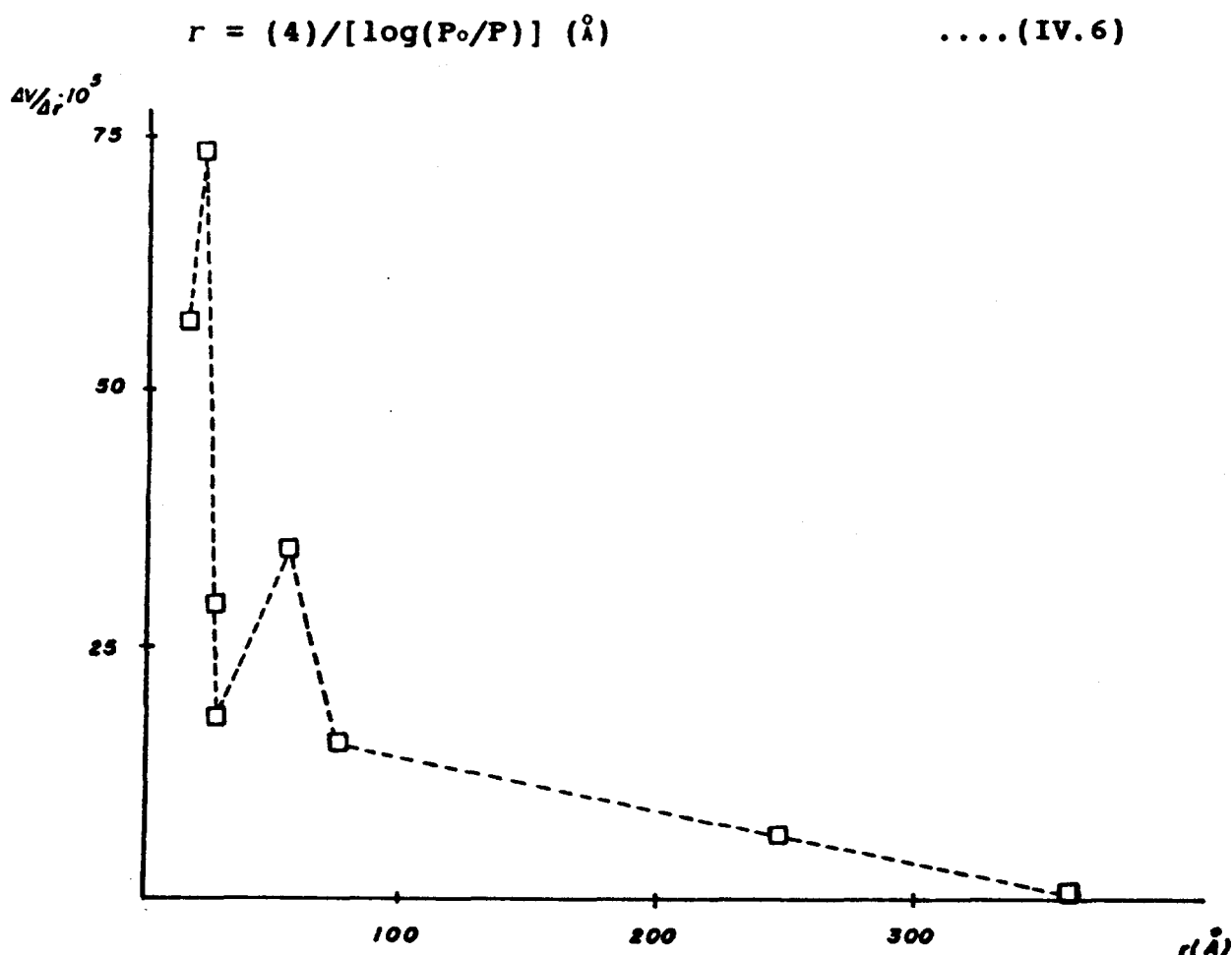


Fig 50 Curva de distribución de volumen de poro respecto a sus radios en ZAPS.

De acuerdo a la bibliografía, el volumen límite de los microporos (W_0) de la zeolita sintética 4A, $W_0 = 0.205 \text{ cm}^3/\text{g}$, lo cual indica que la zeolita natural ZAPS ($W_0 = 0.152 \text{ cm}^3/\text{g}$) contiene en su estructura 74 % de "cristalinidad" (58). Por otro lado, comparando el volumen total de poro de ZAPS ($V\Sigma = 6.553 \text{ mmol/g}$) ($34.68 \text{ cm}^3/\text{mol}$) = $0.227 \text{ cm}^3/\text{g}$, con su volumen de microporo ($W_0 = 0.152 \text{ cm}^3/\text{g}$) se deduce que la estructura de esta zeolita natural está compuesto por 67 % de microporos. Entre esta última comparación, con la 1ª (NaA) existe una divergencia del 7%, lo que representa una muy buena concordancia. El valor medio de los valores de cristalinidad (microporosidad) es de 70.5 % lo cual representa un grado de error de aproximadamente 3.5 %. Los resultados de este estudio están dados en la tabla XXVII.

Tabla XXVII Volumen total de poro ($V\Sigma$), volumen de los microporos (W_0) y % de microporosidad en ZAPS.

$V\Sigma$ cm^3/g	W_0 cm^3/g	microporosidad %
0.227	0.152	70.5

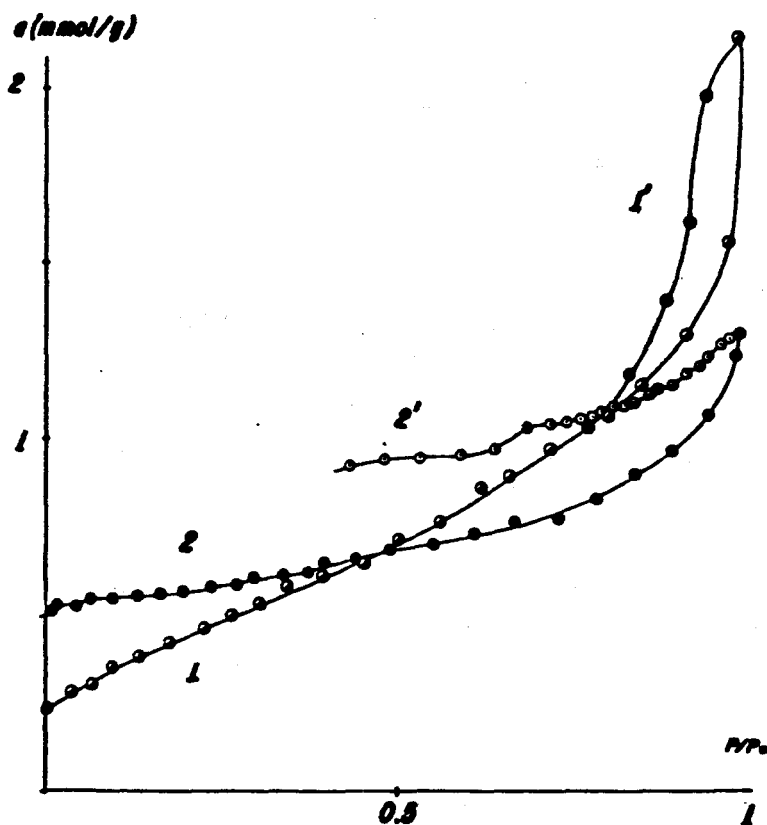
La presencia de microporosidad en la estructura de esta muestra fue comprobada asimismo, por el método de comparación propuesto por Lee y Newham (59). Este método consiste en que se encuentra la isoterma de adsorción de un adsorbente no poroso (isoterma 1 de la fig 43) y ésta (la de referencia) se compara con la isoterma de otro adsorbente X de naturaleza química semejante (isoterma 2), graficando la cantidad de sustancia adsorbida en el adsorbente X en función de la cantidad de sustancia adsorbida (a) en el adsorbente de referencia a una misma P/P_0 . El método considera que si esta función es representada por una línea recta y pasa por el origen, se puede entonces, asegurar que el adsorbente X no presenta microporosidad. Sin embargo, el hecho de que la extrapolación de esta recta intercepte al eje de las ordenadas, indica que el adsorbente contiene en su estructura microporos.

IV.3.2 Zeolita natural ZNOI.

En la fig 51 se encuentran las isothermas de adsorción del N_2 en las muestras ZNOI (1) y HZNOI (2), puede observarse que la isoterma 1 (ZNOI) es típica para adsorbentes mesoporosos (tipo II) y su comportamiento nos indica que en la zona cóncava de la parte inicial existe un alto contenido de mesoporos ($P/P_0 = 0 - 0.75$) y un volumen pequeño de microporos, el 2º aumento ($P/P_0 > 0.75$) en la parte final indica que se están ocupando poros de mayor tamaño que los anteriores (macroporos). A diferencia de la isoterma 1 (fig. 51), la isoterma 2 presenta una zona de saturación (plato) en el intervalo de $P/P_0 = 0-0.25$. La forma de la isoterma (tipo I) nos indica que existe un alto contenido de microporos, los cuales inicialmente no participaban en el proceso de adsorción al estar obstruidos por material no zeolítico (isoterma 1) y con el tratamiento químico a que fue sometido este sólido, se abrieron estos poros, obteniéndose este tipo de isoterma (tipo I) lo cual es característica para sólidos microporosos. La isoterma de desorción 1', se inició del punto ($a = 2.142 \text{ mmol/g}$; $P/P_0 = 0.99$) hasta ($a = 1.05 \text{ mmol/g}$; $P/P_0 = 0.76$). La forma del lazo de histéresis nos indica que existe un gran contenido de poros heterogéneamente distribuidos, así como los radios efectivos de sus entradas (60).

La isoterma de desorción 2', se inició en el punto ($a = 1.235 \text{ mmol/g}$; $P/P_0 = 0.98$) y no se cerró en todo el rango de presiones relativas estudiadas, de acuerdo al último punto experimental (0.80 mmol/g ; $P/P_0 = 0.35$) es muy probable que este efecto del lazo de histéresis bastante ancho se observe a P/P_0 muy bajas. La forma del lazo de histéresis puede obedecer a que las moléculas de N_2 penetran a través de capilares abiertos de forma cortada con paredes paralelas. Otro tipo de capilares que corresponde a este tipo de lazo de histéresis es el de los poros que tienen una forma como de botella con un cuerpo que presenta una gran amplitud. Es muy poco probable que el lazo de histéresis se deba a la destrucción o hinchamiento del adsorbente, debido a que la cantidad de N_2 adsorbido disminuye, siguiendo prácticamente la

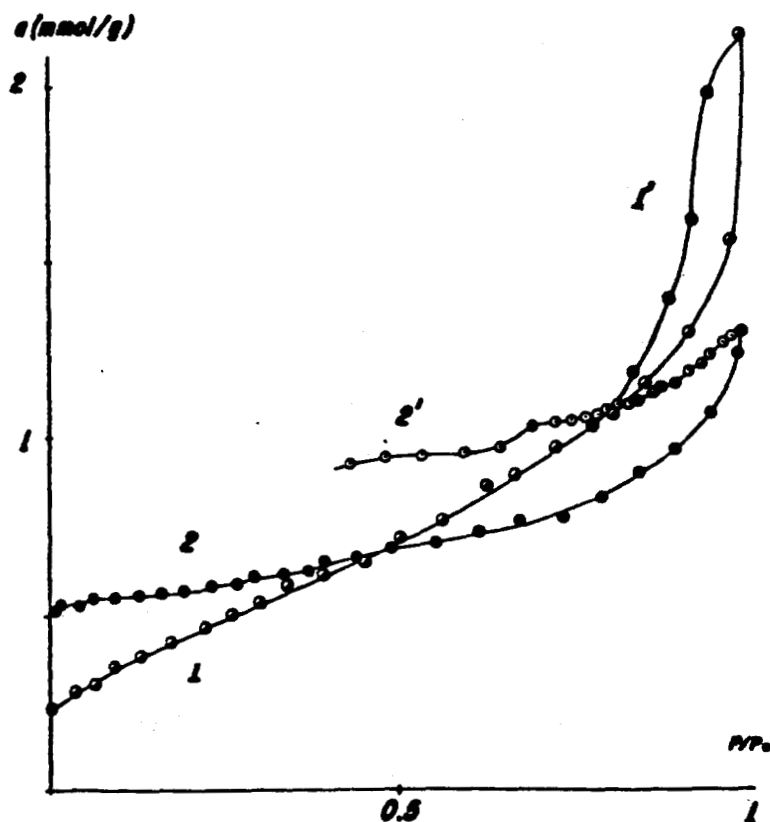
misma secuencia de la zona donde el proceso de la adsorción es reversible, (61,62).



**Fig 51 Isotermas de adsorción-desorción de N_2 en las muestras ZNOI (1) y HZNOI (2).
adsorción (1 y 2), desorción (1' y 2')**

En la fig 52. se puede observar la curva de distribución de ZNOI (1) y HZNOI (2). Se puede observar que la curva (1) presenta dos máximos: uno que corresponde a la zona de los mesoporos con radio $\approx 130 \text{ \AA}$ y el otro máximo con radios $\approx 45 \text{ \AA}$. En lo que respecta a la curva de distribución de HZNOI (2), se puede ver que los máximos están más pronunciados que los anteriores en $r \approx 20 \text{ \AA}$ se presenta un máximo claramente definido, el cual describe el valor medio de los radios de todos los capilares accesibles, además de que existen una serie de máximos en $r \approx 30, 40, 70$ y $100 \text{ \AA}$ pero estos no están tan pronunciados como el inicial ($r \approx 20 \text{ \AA}$).

misma secuencia de la zona donde el proceso de la adsorción es reversible, (61,62).



**Fig 51 Isothermas de adsorción-desorción de N_2 en las muestras ZNOI (1) y HZNOI (2).
adsorción (1 y 2), desorción (1' y 2')**

En la fig 52. se puede observar la curva de distribución de ZNOI (1) y HZNOI (2). Se puede observar que la curva (1) presenta dos máximos: uno que corresponde a la zona de los mesoporos con radio $\approx 130 \text{ \AA}$ y el otro máximo con radios $\approx 45 \text{ \AA}$. En lo que respecta a la curva de distribución de HZNOI (2), se puede ver que los máximos están más pronunciados que los anteriores en $r \approx 20 \text{ \AA}$ se presenta un máximo claramente definido, el cual describe el valor medio de los radios de todos los capilares accesibles, además de que existen una serie de máximos en $r \approx 30, 40, 70$ y $100 \text{ \AA}$ pero estos no están tan pronunciados como el inicial ($r \approx 20 \text{ \AA}$).

En la tabla XXVIII están dados los valores que adquieren el volumen total de poro ($V\Sigma$), el volumen de microporo (W_0) y el % de microporos en esta muestra.

Tabla XXVIII Volumen total de poro ($V\Sigma$), volumen de microporo (W_0) y % de microporosidad en ZNOI y en HZNOI (*).

$V\Sigma$	W_0	microporosidad
cm^3/g	cm^3/g	%
0.0742	-----	-----
* 0.0430	0.0217	50.1

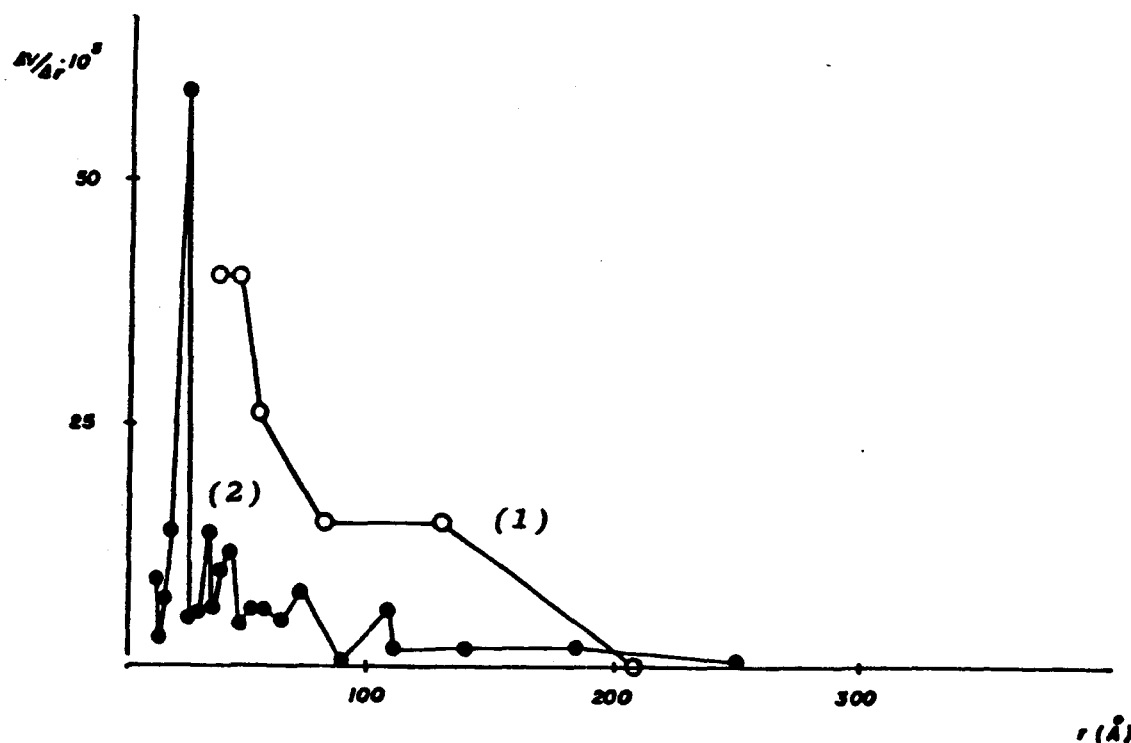


Fig 52 Curva de distribución en función de los radios (r) en la muestra ZNOI (1) y HZNOI (2).

IV.3.3 Zeolita natural ZNMI

En la fig 53 se encuentra la isoterma de adsorción de N_2 en esta muestra hasta una $P/P_0 = 0.98$. Puede observarse que en la isoterma de adsorción (1), existe un aumento brusco en la cantidad de sustancia adsorbida ($a \approx 2$ mmol/g) a bajas P/P_0 , y a medida que va aumentando la P/P_0 , aumenta paulatinamente la cantidad de sustancia adsorbida, no observándose una zona de saturación, posteriormente a $P/P_0 > 0.75$ se lleva a cabo un segundo aumento, no tan considerable como el inicial, ($a \approx 1.6$ mmol/g). Puede observarse que la isoterma es de tipo II

La isoterma de desorción (2) se inició en el punto ($a = 5.09$ mmol/g; $P/P_0 = 0.983$) y no fue reversible en todo el rango de P/P_0 estudiado (0-0.983), debido a que se está llevando a cabo una adsorción irreversible o de tipo activado del N_2 con los cationes de intercambio, los cuales están ubicados en las cavidades de la red de esta zeolita natural.

Así como en HZNOI, el tipo de lazo de histéresis nos indica que en la estructura de este adsorbente natural existe un contenido alto de poros los cuales pueden tener una forma laminar, otro tipo de poros que corresponde a este tipo de lazo de histéresis es el de los poros en forma como de botella con cuerpos que presentan una gran amplitud y que pueden estar abiertos en la parte de arriba o de abajo, o simplemente en la parte de arriba, pero los radios efectivos de sus entradas son iguales (61, 62).

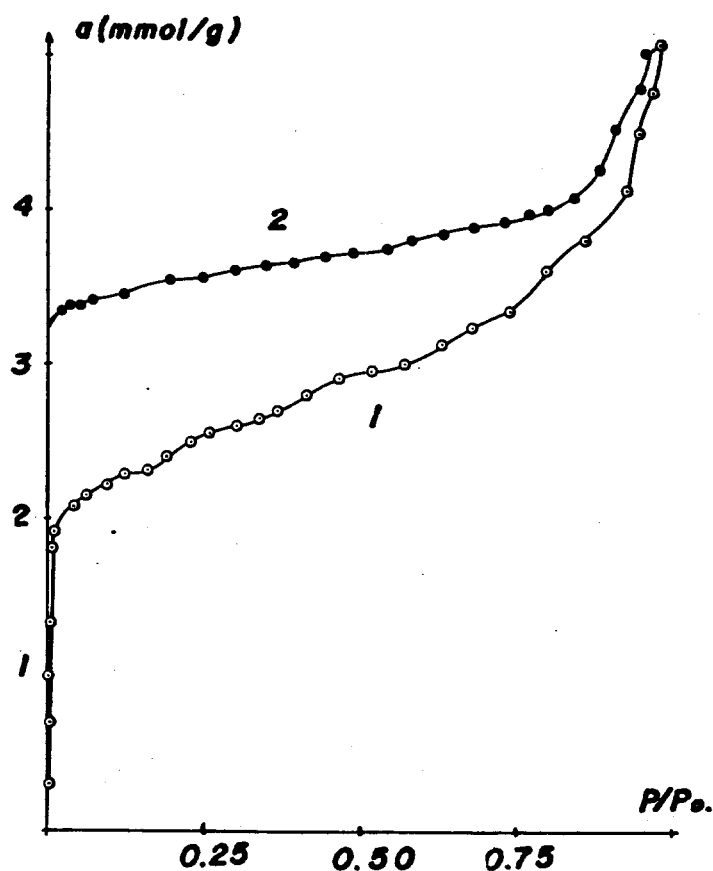


Fig. 53 Isotherma de adsorción-desorción de N_2 en la muestra ZNMI.
1.- adsorción, 2.- desorción.

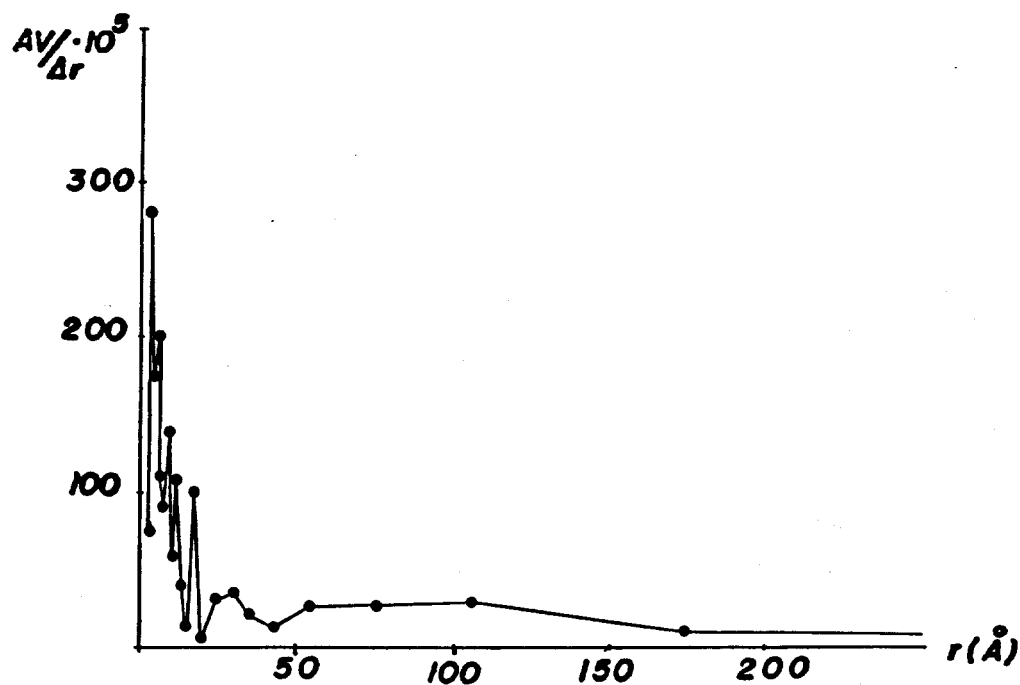


Fig. 54 Curva de distribución de volumen respecto a sus radios en la muestra ZNMI.

De esta fig. se puede observar que la curva de distribución de la muestra ZNMI presenta una serie de máximos plenamente definidos en $r \approx 4, 6, 9, 12$ y $17 \text{ \AA}$, pero no están tan pronunciados como el máximo inicial ($r \approx 4 \text{ \AA}$), sin embargo la teoría de la condensación capilar menciona que los $r < 15 \text{ \AA}$ no son representativos, debido a que en esta zona no es aplicable la ecuación de Kelvin-Thompson (63).

El volumen total de poro de esta muestra resultó ser, $V_{\Sigma} = 0.176 \text{ cm}^3/\text{g}$.

IV.3.4 Zeolita natural ZNMII.

La isoterma total de adsorción-desorción de esta zeolita natural (1) se encuentra en la fig. 55, asimismo, en esta misma figura, se puede observar la isoterma de esta muestra modificada con HCl (2).

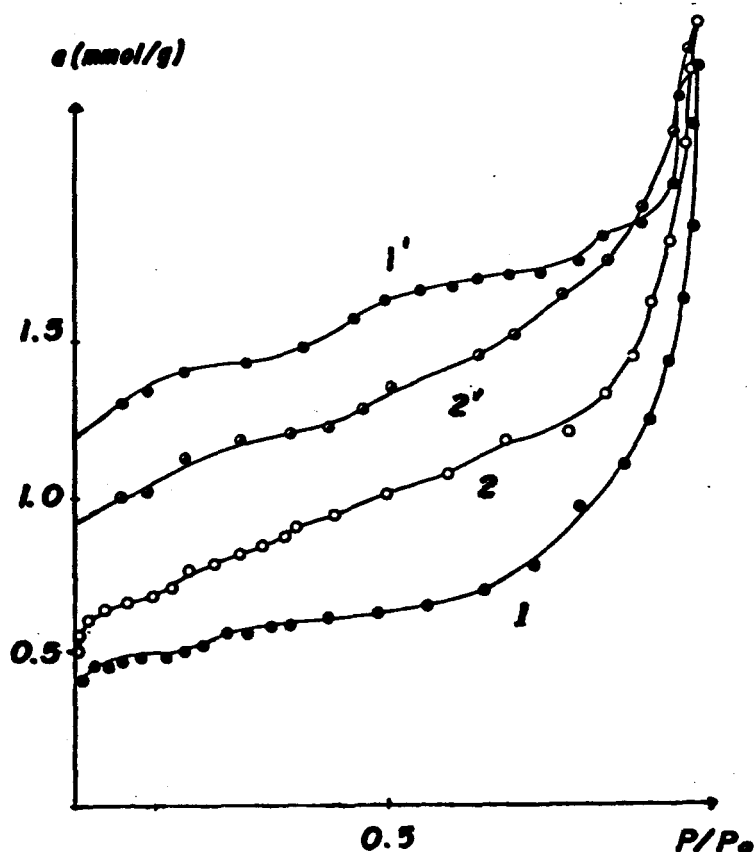


Fig. 55 Isothermas de adsorción-desorción de N_2 en ZNMII (1) y en HZNMII (2). adsorción (1 y 2), desorción (1' y 2')

De esta figura se observa claramente que la isoterma 1 (tipo I) presenta una zona de saturación hasta $P/P_0 = 0.5$, posteriormente a $P/P_0 > 0.5$, se observa un 2° aumento en la capacidad de adsorción, ocupándose poros de mayor tamaño que los anteriores y/o superficie externa del adsorbente. La isoterma de desorción (1') se inicio en el punto ($a = 2.38 \text{ mmol/g}$; $P/P_0 = 0.99$) y no fue reversible en todo el rango de P/P_0 estudiado, esto es debido, como con HZNOI y ZNMI, que se esta llevando a cabo una adsorción de tipo irreversible o de tipo activado del N_2 , debido a que quedan atrapadas una determinada cantidad de moléculas del adsorbato en estos poros y esto hace que la interacción específica del momento cuadrupolar de estas moléculas con el campo electrostático que generan los cationes los cuales están presentes, en gran cantidad, en la red porosa de estos aluminosilicatos altamente cristalinos sea muy fuerte. Es necesario indicar que con los tratamientos químicos a que fue sometido este sólido, esperabamos obtener una isoterma mejor definida que la isoterma 1, sin embargo, los resultados indican que se obtuvo una isoterma tipo II, cuando este sólido fue sometido a tratamiento ácido (2), aunque existe una mayor capacidad de adsorción en la muestra acidificada (HZNMII) respecto a la muestra natural (ZNMII). A medida que aumenta la P/P_0 , la cantidad de sustancia adsorbida aumenta y no se logra establecer la zona de saturación, posteriormente a $P/P_0 > 0.8$ se llevó a cabo un 2° aumento, lo cual nos indica que se está llevando a cabo la condensación capilar en poros de mayor tamaño que los anteriores (macroporos).

La curva de distribución (fig 56) para ZNMII (1) presenta dos máximos claramente definidos: uno en $r \approx 4 \text{ Å}$ y otro en $r \approx 9 \text{ Å}$ en lo que respecta a HZNMII (2), también presenta dos máximos claramente definidos, pero no tan pronunciados como en (1), uno en $r \approx 7 \text{ Å}$ y otro en $r \approx 15 \text{ Å}$. En la tabla XXIX están dados los valores para el volumen total de poro (V_Σ), volumen de microporo (W_0) y % de microporosidad en las muestras ZNMII y HZNMII.

Tabla XXIX Volumen total de poro (V_{Σ}), volumen de microporo (W_0) y % de microporosidad en ZNMII y HZNMII (*).

V_{Σ} cm^3/g	W_0 cm^3/g	microporosidad %
0.0827	0.0259	31.3
(*) 0.0873	-----	-----

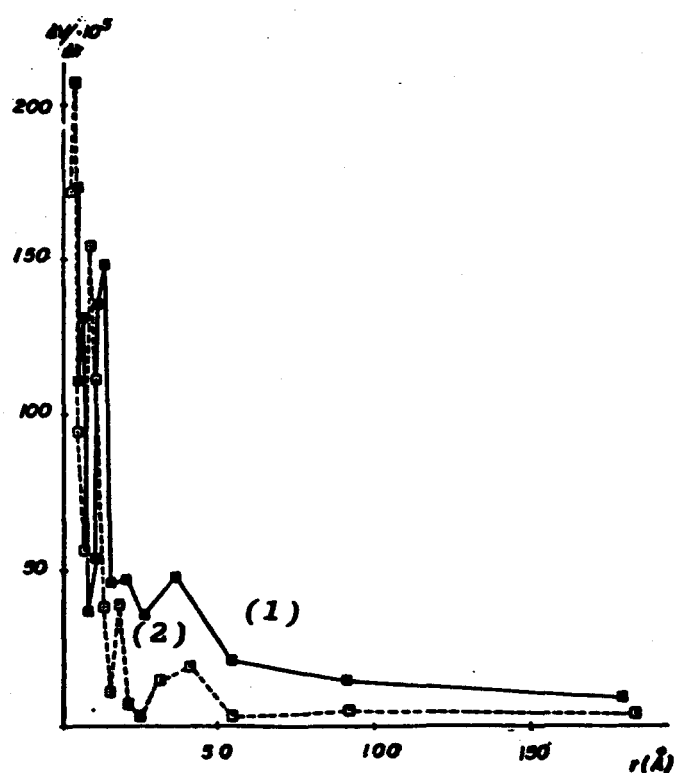


Fig. 56 Curva de distribución del volumen de poros respecto a sus radios en ZNMII (1) y en HZNMII (2).

IV.4. Adsorción de CO₂.

IV.4.I. Adsorción de CO₂ en ZAPS.

En la fig. 57 se presenta la adsorción de CO₂ en ZAPS natural a temperatura ambiente, los puntos obtenidos son descritos de manera satisfactoria por la ecuación de Langmuir en todo el intervalo de presiones de equilibrio estudiado.

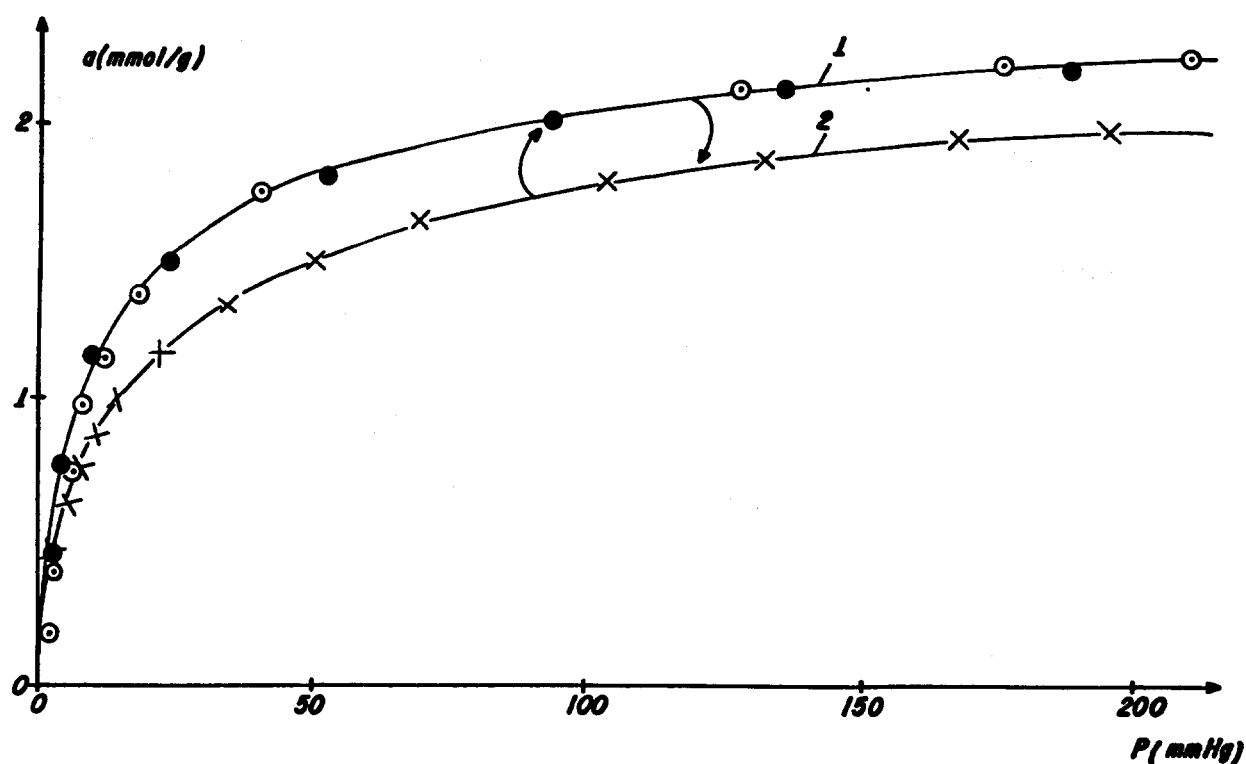


Fig. 57 Adsorción de CO₂ en ZAPS a temperatura ambiente

1.- isoterma original; 2.- isoterma obtenida previa evacuación de CO₂ en 1; ●.- puntos experimentales obtenidos previa evacuación a $t = 100^{\circ}\text{C}$ en 2.

Con el fin de establecer qué fracción de la cantidad total de CO₂ adsorbido corresponde a la adsorción de tipo irreversible, se llevó a cabo la evacuación (1×10^{-3} mmHg) a temperatura ambiente del adsorbente saturado con CO₂. Inmediatamente después se introdujo este gas al sistema a distintas presiones y se determinó

la cantidad de CO₂ adsorbida. De la fig.57 se deduce que no fue posible evacuar toda la cantidad de CO₂ preadsorbida, ya que la isoterma 2 no coincidió con la isoterma 1 (fig. 57). De acuerdo a los cálculos realizados, en base a estas isotermas, fue encontrado que existe $\approx$ un 16% de CO₂ adsorbido irreversiblemente. Una vez realizada esta serie de experimentos, el adsorbente fue reactivado con vacío y tratamiento térmico, obteniéndose una 3ª isoterma coincidente con la isoterma 1. Estos resultados están dados en la tabla XXX.

Tabla XXX Adsorción de CO ₂ en ZAPS, vacío = 1×10^{-3} mmHg, t = 3 hrs.			
Isoterma #	temp. °C	a _m mmol/g	K mmHg ⁻¹
1	25	2.5	0.052
2	25	2.3	0.065
3	* 25	2.5	0.052

* isoterma obtenida previa evacuación a t = 100 °C

Estos resultados indican que el adsorbente posee una determinada cantidad de centros de adsorción altamente activos con los cuales las moléculas de CO₂ interaccionan tan fuerte, que solo pueden ser desorbidas aplicando el factor temperatura. Es decir, $\approx$ el 16% de las moléculas de este gas se adsorben por el mecanismo de la adsorción activada. Es necesario hacer notar que estas isotermas no fueron descritas por la teoría del llenado volumétrico de los microporos.

Se estudió, asimismo, la capacidad que presenta ZAPS de adsorber CO₂ a t = -15°C. Estos resultados están representados por la isoterma 2 de la fig. 58, como era de esperarse, la disminución de la temperatura provocó un aumento en la cantidad de sustancia adsorbida.

Se establece que, a pesar de que la cantidad máxima adsorbida en la monocapa (a_m) es prácticamente la misma para ambas temperaturas, ésta se logra alcanzar a t = 25°C, sólo a presiones de equilibrio altas (> 400 mmHg) en cambio a t = -15°C la monocapa

se forma a presiones de equilibrio bajas (< 100 mmHg). El salto brusco inicial de la isoterma 2, es más marcado que para la isoterma 1, obedece a que las moléculas de CO_2 en estas condiciones interaccionan específicamente con los cationes. A esto se refiere el hecho de que $[K(-15^\circ\text{C}) \gg K(25^\circ\text{C})]$. De acuerdo a la forma que presenta la isoterma 2 (fig. 58) típica de los adsorbentes microporosos, se aplicó de manera satisfactoria la ecuación del llenado volumétrico de los microporos (transformada de Dubinin) para la descripción de los puntos experimentales, estos resultados están dadas en la tabla XXXI.

Tabla XXXI Adsorción de CO_2 en ZAPS, transformada de Dubinin

Temp. $^\circ\text{C}$	a_0 mmol/g	E Kcal/mol	$W_0(\text{CO}_2)$ cm^3/g	$W_0(\text{N}_2)$ cm^3/g
-15	3.44	7.10	0.16	0.152

Comparando estos valores de W_0 encontrados por la adsorción de los dos adsorbatos (N_2 y CO_2) se deduce que existe una concordancia bastante aceptable entre estos, a pesar de que la adsorción de CO_2 fue estudiada a una temperatura $\gg$ que la temperatura utilizada para el N_2 . Estos resultados pueden ser explicados en base a la diferencia de las propiedades físicas y químicas de las moléculas de N_2 y CO_2 . Por ejemplo, el diámetro crítico de la molécula de CO_2 , $\phi = 3.1^\circ$, mientras que el de la molécula de $\text{N}_2 = 3.7^\circ$. Por otro lado, el cuadrupolo del CO_2 es $\gg$ que el del N_2 , por lo que la molécula del CO_2 se ve influenciada en $>$ grado por el campo eléctrico que crean los cationes presentes en el sólido, que la molécula de N_2 . La polarizabilidad del CO_2 y N_2 son 2.9 y $1.74 \text{ \AA}^3$. Es muy probable que estas diferencias de las propiedades de estos gases sean las responsables del hecho de que el CO_2 se adsorba en sitios poco accesibles para el N_2 , por un lado, y por otro, a que la molécula de CO_2 interaccione más específicamente con el campo eléctrico del sólido.

En la fig. 59 se presentan los resultados de la variación del calor isostérico de adsorción (Q_{iso}) en función de la cantidad

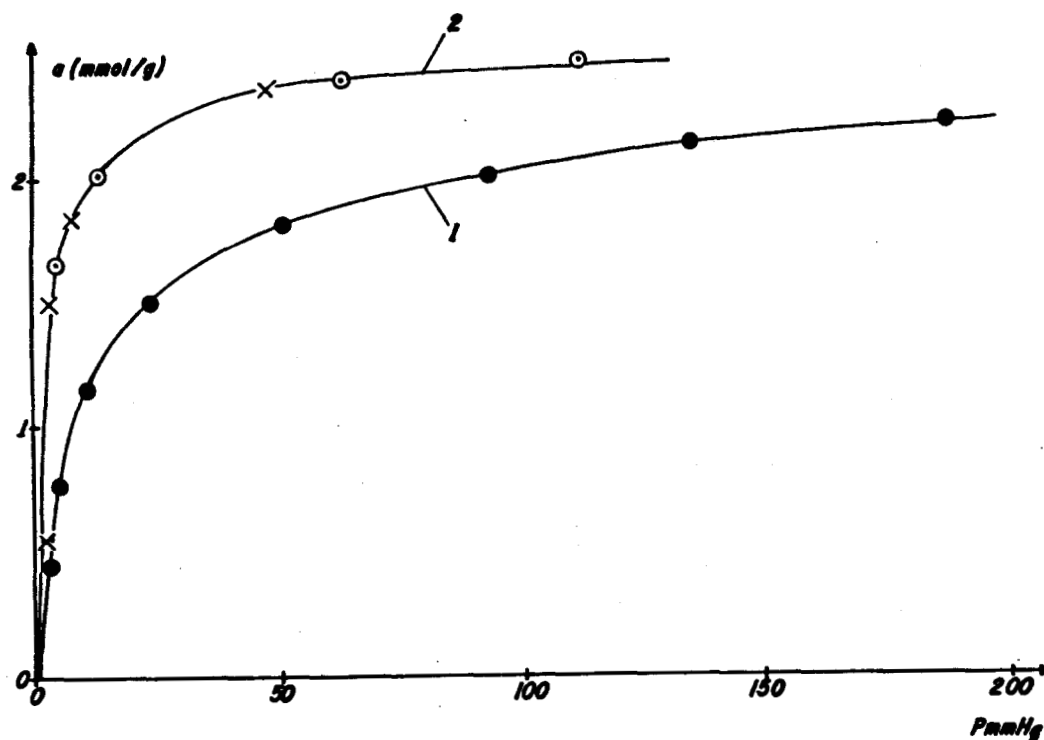


Fig. 58 Isotermas de adsorción de CO_2 en ZAPS.
1.- temperatura ambiente; 2.- temperatura de -15°C .

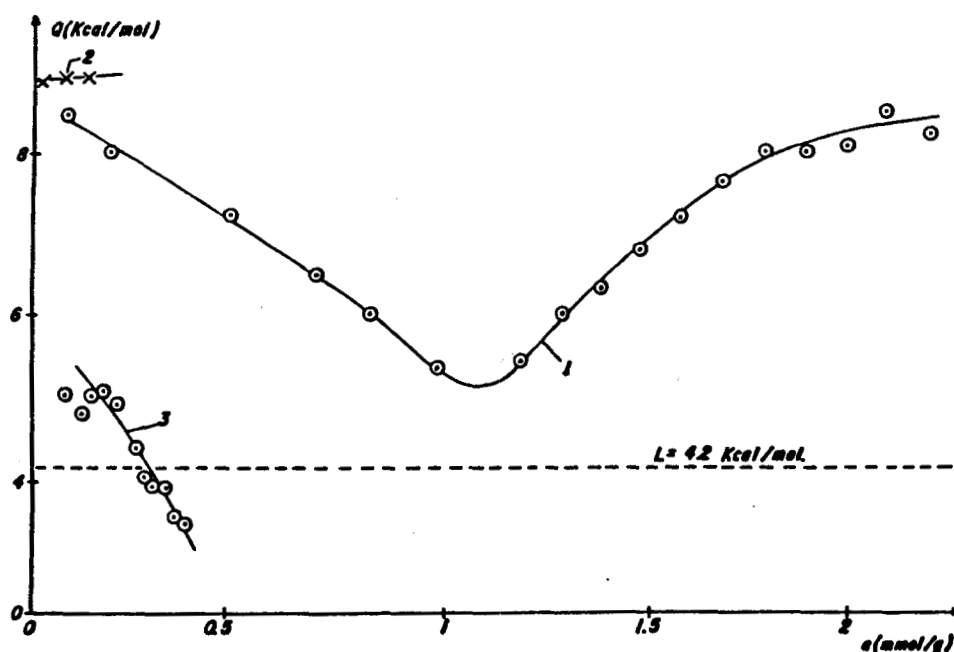


Fig. 59 Calores isostéricos de adsorción de CO_2 en ZAPS.
1.- natural; 2.- natural (método cromatográfico); 3.-premodificada con agua destilada.

de sustancia adsorbida (a) en el adsorbente ZAPS natural, curva 1.

De esta fig. se observa, que el Q_{iso} disminuye al aumentar a , y a partir de 1.1 mmol/g aumenta alcanzando valores, para 2.2 mmol/g, prácticamente iguales a los registrados para 0.08 mmol/g. El comportamiento de la función $Q_{iso} = f(a)$ para $a < 1.1$ mmol/g es un fenómeno que se observa frecuentemente al estudiar la adsorción de gases y vapores en distintos tipos de adsorbentes naturales, cuya explicación clásica se fundamenta en que los distintos sitios, los cuales son ocupados por las moléculas del adsorbato, son energéticamente heterogéneos. El aumento de Q_{iso} al irse depositando cada vez más moléculas de CO_2 , puede obedecer al surgimiento de una interacción colateral entre molécula y molécula, cuyo aporte en la energía total de interacción es $>$ que la energía de interacción adsorbato $\rightleftharpoons$ adsorbente. Es muy probable que este aumento de Q_{iso} se deba, a que el campo electrostático del sólido provoque la aparición de un dipolo inducido en las moléculas de CO_2 , el cual a su vez conduce al surgimiento de energías de interacción complementarias. Es importante hacer notar que entre los valores de Q_{iso} encontrados por el método de cromatografía de gases (curva 2, fig. 59) y los determinados por el método volumétrico existe una concordancia bastante aceptable. Esto indica que las mediciones de Q_{iso} se realizaron con gran exactitud. Considerando todo lo hasta aquí descrito y, teniendo en cuenta que la adsorción de CO_2 se lleva a cabo en los cationes (Na^+ , K^+ y Ca^{+2}) del sólido, era muy importante investigar el comportamiento del adsorbente después de haber sido eliminada una parte de estos cationes. La curva 3 (fig. 59) representa los valores de Q_{iso} al adsorber CO_2 en ZAPS, pretratada con H_2O destilada (conductividad específica = 6.00 micromhos/cm) en estado de ebullición durante 5 hrs. Como resultado de este pretratamiento se estableció que tanto la capacidad adsorptiva, así como los Q_{iso} , disminuyeron drásticamente. Este efecto podría obedecer a una posible decationización. Con el fin de aclarar esta suposición, se realizó el análisis de las aguas de lavado, estableciéndose que en éstas se encontraba (p.p.m.): $K^+ = 45$; $Na^+ = 105$ y $Ca^{+2} = 40$ (vol = 20 ml).

En la fig. 60 se muestran las isotermas (temp. amb.) de adsorción en la zeolita natural ZAPS, la cual fue modificada con soluciones de HCl a concentraciones en el intervalo de 0.05-0.75N. Con fines de comparación se incluye la correspondiente a la muestra natural sin ningún tratamiento químico previo (isoterma 1).

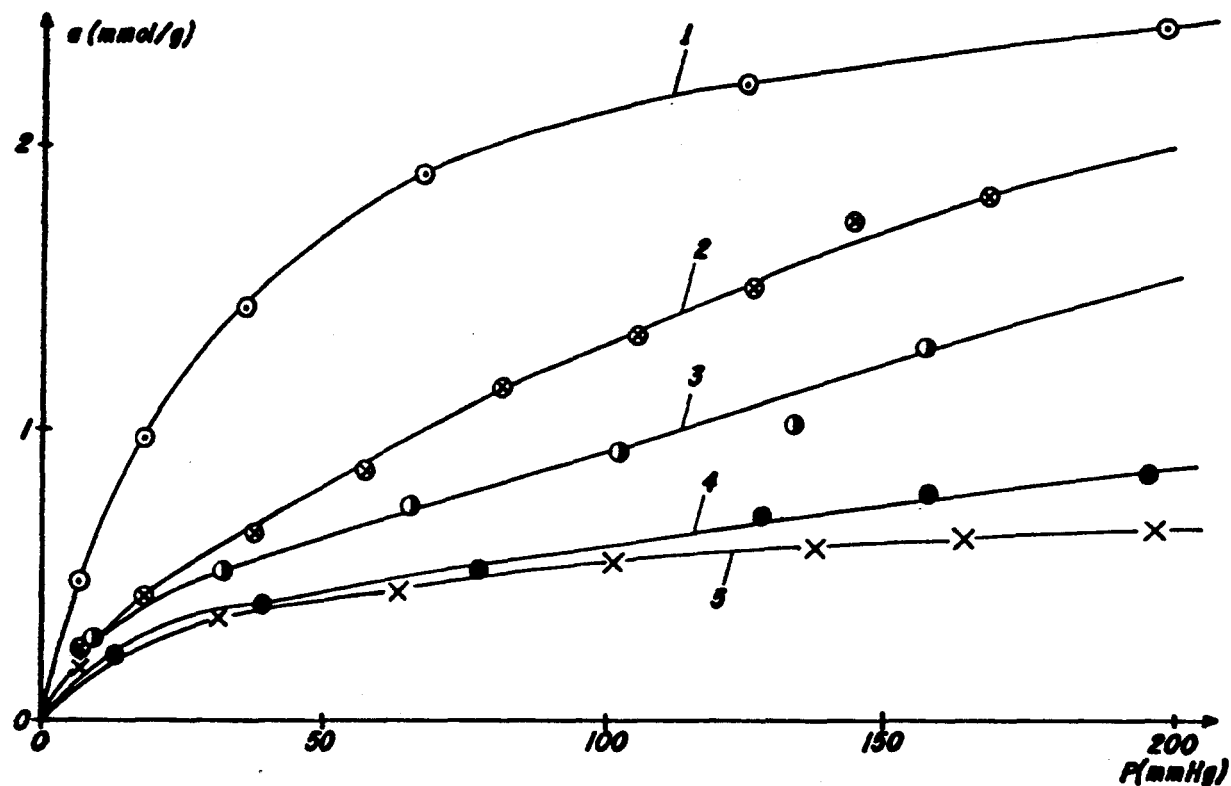


Fig. 60 Isothermas de adsorción de CO_2 ZAPS modificada con HCl.

1.- natural; 2.- 0.05 N; 3.- 0.1 N; 4.- 0.25 N; 5.- 0.75N.

De estos resultados se concluye que el tratamiento previo con HCl conduce a una disminución de la capacidad adsorptiva, respecto a la de la zeolita original. Se observa, asimismo, que el aumento de la concentración de ácido provoca, cada vez, una disminución de la cantidad de sustancia adsorbida. Se realizó el análisis de cationes en las aguas de lavado (15 ml, 50 μl) recolectadas después del tratamiento químico, obteniéndose que para las concentraciones de 0.10 y 0.25N el contenido (p.p.m.) de: K^+ (0.15, 9); Na^+ (263, 432) y Ca^{+2} (150, 1950), respectivamente. De estos resultados se observa que, el aumento de la concentración

condujo a una eliminación > de cationes y este efecto conduce a la disminución de la capacidad que presenta ZAPS de adsorber CO_2 . Aunque no contamos con los datos del contenido de cationes en las aguas de lavado para las otras dos concentraciones, se puede asegurar, dado el comportamiento de las isotermas 2 y 5 (fig. 60), que la cantidad de cationes eliminados aumentan en la secuencia siguiente: $0.05 < 0.1 < 0.25 < 0.75 \text{ N}$.

Fue encontrada la variación del calor isotérico de adsorción, Q_{iso} , del CO_2 en la zeolita premodificada con HCl a las concentraciones anteriormente indicadas. Estos resultados se muestran en la fig. 61.

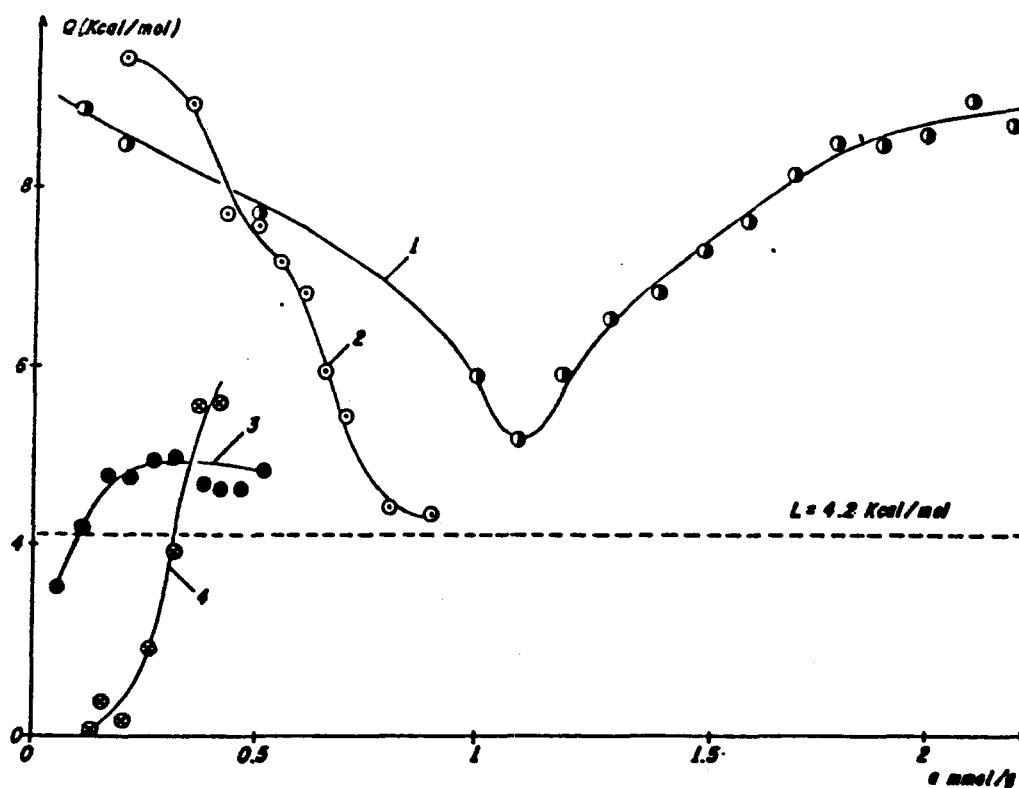


Fig. 61 Calores isotéricos de adsorción del CO_2 en ZAPS modificada con HCl ; 1. - natural; 2. - 0.1N; 3. - 0.25N; 4. - 0.75N

Al pretratar el adsorbente con la solución de HCl a la concentración de 0.1N (curva 2) el Q_{iso} cae más rápidamente que para el caso cuando la zeolita no fue sometida al tratamiento químico previo (curva 1). Sin embargo, para cantidades de

substancia adsorbida $< 0.4 \text{ mmol/g}$ se encontraron valores de Q_{iso} ligeramente $>$ a los registrados para el caso de la zeolita natural. Es necesario hacer notar, que en esta zona la diferencia entre los valores de Q_{iso} es $>$ que el error experimental de las mediciones ($\approx 0.5 \text{ Kcal/mol}$). Los puntos de la curva 2, que se encuentran por arriba de los de la 1 (fig. 61), pueden ser explicados, suponiendo que el tratamiento ácido provocó un aumento de la accesibilidad de las moléculas de CO_2 para poder penetrar hacia ciertas cavidades, en el interior del sólido, inaccesibles en el adsorbente original. Para el caso de los pretratamientos con soluciones de 0.25 y 0.75 N de HCl (curvas 3 y 4, fig. 61) el comportamiento de la función $Q_{\text{iso}} = f(a)$ es completamente distinto al presentado por la isoterma 2 (0.1 N de HCl). Se observa que al aumentar la cantidad de substancia adsorbida los valores de Q_{iso} aumentan. Este fenómeno es probable que se deba a que la eliminación de cationes se haya llevado a cabo en forma heterogénea, es decir, que de algunas posiciones del enrejado de la estructura cristalina, en las cuales se encuentran los cationes, fueron lavados prácticamente todos éstos, mientras que existen otras regiones o zonas en la microestructura de las cuales no se eliminaron cantidades apreciables de cationes. Este efecto tal vez haya sido el responsable de que las moléculas de CO_2 adsorbidas en estas regiones sean vecinas muy próximas, provocando interacciones colaterales $\text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{CO}_2$. Otra de las particularidades importantes de los Q_{iso} , para las cantidades de CO_2 máximas registradas, consiste en que las tres muestras zeolíticas premodificadas con HCl tienden a valores con diferencias cercanas al error de medición. Este hecho es indicativo que para los tres casos de premodificaciones aparecen centros de adsorción con el mismo grado de insaturación.

En las figs. 62 y 63 se presenta la función $Q_{\text{iso}} = f(a)$ para todas las soluciones de sales a las concentraciones de 0.01 y 1 N, respectivamente. En estas figuras se incluyen con fines de comparación, la curva 1 que corresponde a la zeolita natural sin tratamiento químico previo, y la 2 se refiere a la zeolita también

natural, pero hervida previamente en agua destilada. De los resultados experimentales representados en las figs. 62 y 63, se pueden hacer ciertas conclusiones. Por ejemplo, al poner en contacto al adsorbente con una solución de CaCl_2 a la concentración de 0.01 N (fig. 62) se observa que, en todo el intervalo de cantidad de substancia adsorbida, el Q_{iso} es inferior al obtenido para la zeolita pretratada con agua destilada (curva 2). De la fig. 63 se observa que para la concentración de esta sal a 1 N se obtienen valores del Q_{iso} ($a > 0.14 \text{ mmol/g}$) superiores a los de la curva 2. La explicación de este fenómeno puede ser encontrada en base a los datos de la tabla XXXII.

Tabla XXXII Análisis catiónico (p.p.m.) de las aguas de lavado CaCl_2

N	c a t i ó n			Σ de Na^+ y K^+
	K^+	Na^+	Ca^{+2}	
H_2O	45	105	40	150
0.01	401	154	50	555
1.00	95	182	1500	277

De esta tabla se deduce, que como resultado del intercambio con CaCl_2 a las dos concentraciones fue eliminada una mayor cantidad de cationes de K^+ y Na^+ , que en el caso cuando el adsorbente fue tratado con agua destilada. Se establece sin embargo, que al pretratar el adsorbente con CaCl_2 al 0.01 N, la cantidad de K^+ desplazados del sólido es mucho mayor que la registrada para la concentración de 1.0 N. Para el caso de Na^+ , la diferencia entre las cantidades intercambiadas de este catión no es significativa. Por lo tanto se deduce, que los bajos valores de Q_{iso} (fig. 62) obedecen a un grado de eliminación bastante considerable de cationes de K^+ . Es decir cuanto mayor es el contenido de K^+ en el sólido, mayor es la interacción adsorbato <=> adsorbente. De la comparación de la curva 2 con las obtenidas

para el intercambio con CaCl_2 se encuentra que, la selectividad de interacción de cationes con el CO_2 aumenta en el orden siguiente: $\text{Ca}^{+2} < \text{H}^+ < \text{K}^+$.

De la misma manera se puede explicar el comportamiento de las funciones $Q_{\text{iso}} = f(a)$ al pretratar el adsorbente con las soluciones de KCl , tabla XXXIII.

**Tabla XXXIII Análisis catiónico (p.p.m.) de la aguas de lavado
KCl**

N	c a t i ó n			Σ de Na^+ y Ca^{+2}
	K^+	Na^+	Ca^{+2}	
H_2O	45	105	40	145
0.01	192	227	114	341
1.00	640	69	20	89

Comparando estos datos (tabla XXXIII) con las curvas que corresponden al K^+ representadas en las figs. 62 y 63 se establece, que cuando se intercambia mayor cantidad de K^+ , mayor es también el Q_{iso} , fig.(62). Los valores tan bajos del Q_{iso} (ver K^+ ,fig. 63) se deben a que el intercambio de Na^+ y Ca^{+2} por K^+ se llevó a cabo en forma deficiente. De la comparacion de la curva 2 con las obtenidas para el intercambio con KCl se encuentra que, la selectividad de interacción de cationes con el CO_2 aumenta en el orden siguiente: $\text{Ca}^{+2}(\text{Na}^+) < \text{H}^+ < \text{K}^+$. Para el caso del intercambio con MgCl_2 , los valores altos del Q_{iso} , especialmente a la concentración de 0.01 N, tal vez obedezcan a que fueron eliminadas pequeñas cantidades de cationes K^+ , tabla XXXIV.

**Tabla XXXIV Análisis catiónico (p.p.m.) de las aguas de lavado
MgCl₂**

N	c a t i ó n		
	K ⁺	Na ⁺	Ca ⁺²
H ₂ O	45	105	40
0.01	11.3	133	50
1.00	22.0	279	220

Los resultados de esta tabla indican, que el contenido de K⁺ en el sólido, cuando este fue tratado con MgCl₂, es mayor que el correspondiente al del sólido hervido en agua destilada. En lo que respecta a los Na⁺ y Ca⁺², la eliminación de éstos, para las dos concentraciones de MgCl₂, fue superior a la observada para el sólido "hervido". Estos dos efectos (baja eliminación de K⁺, alta eliminación de Na⁺ y Ca⁺²) provocaron que el Q_{iso} aumentara hasta valores ligeramente superiores a los de la zeolita sin ningún tratamiento químico previo (curva 1, figs. 62 y 63). Del estudio de la influencia del intercambio iónico en la energía de interacción del CO₂ con determinados cationes de la zeolita natural ZAPS se establece, que para lograr una adsorción selectiva de este gas se necesita aumentar el contenido de K⁺ o de Mg⁺² en este adsorbente. Se puede suponer en base a las interacciones de estos cationes con el CO₂, que debe existir una determinada relación del contenido de estos cationes que asegure interacciones más fuertes que la que presenta el adsorbente original.

Los resultados de la influencia de los tratamientos químicos previos de la zeolita natural ZAPS en el proceso de adsorción del CO₂, que se reportan en el presente trabajo, son de gran importancia desde el punto de vista práctico y teórico. Sin embargo, representan sólo el inicio de investigaciones futuras.

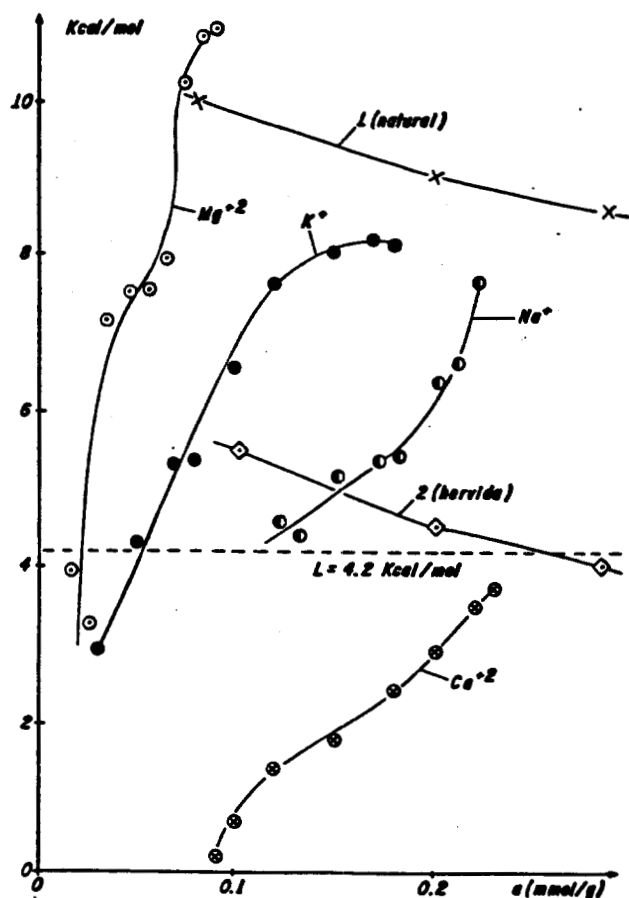


Fig. 62 Calores isostéricos de adsorción de CO_2 en ZAPS premodificada con soluciones acuosas de sales (conc. 0.01N)

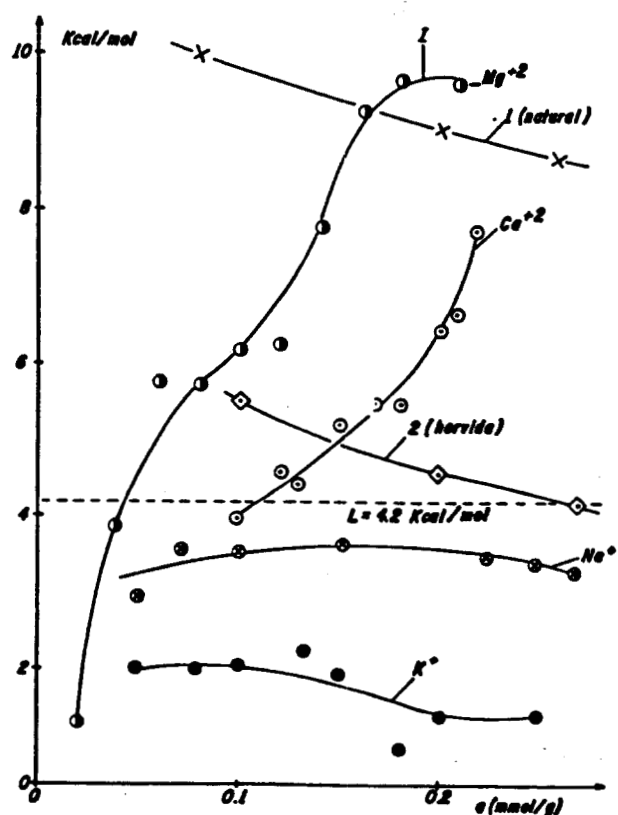


Fig. 63 Calores isostéricos de adsorción de CO_2 en ZAPS premodificada con soluciones acuosas de sales (conc. 1 N).

IV.4.2. Adsorción de CO₂ en ZNOI.

En la fig. 64 se encuentra la capacidad de adsorción de CO₂ que presenta la zeolita natural ZNOI a temperatura ambiente. La curva 1 corresponde a la zeolita natural sin ningún tratamiento químico previo, y la 2 se refiere a la de la zeolita pretratada con agua destilada por reflujo. Tanto la isoterma 1 como la isoterma 2 fueron descritas satisfactoriamente por la ecuación de Langmuir. Si se comparan las isotermas 1 de las figuras 57 y 64 se observa, que la muestra ZNOI (clinoptilolita) posee una capacidad de adsorber CO₂ en casi 7 veces inferior a la que presenta la muestra ZAPS (erionita). Este resultado es obvio, ya que el volumen de microporo (W_0) de esta última es mucho mayor que el de la primera. El efecto común para estas dos zeolitas consiste en que ambas, al pretratarlas con agua destilada en ebullición, presentan capacidades de adsorción considerablemente inferiores a las de las zeolitas originales. La constante K de la ecuación de Langmuir, que refleja la interacción adsorbato $\rightleftharpoons$ adsorbente, para ZNOI (isoterma 1) fue igual a 0.0141 mmHg^{-1} en cambio para ZAPS (erionita) adquirió el valor de 0.0520 mmHg^{-1} . Esto último indica que el CO₂ interacciona más fuerte con determinados centros presentes en ZAPS, que con los que se encuentran en ZNOI. En base a estos resultados, se planteó la necesidad de investigar la variación de la energía de interacción, expresada a través del calor isostérico de adsorción, al aumentar la cantidad de sustancia adsorbida.

De la fig. 65 se establece (curva 1), que los valores que adquieren los Q_{iso} se sitúan por abajo del calor de condensación, y además que prácticamente no dependen de la cantidad de sustancia adsorbida (compárese con la curva 1 de la fig. 59). La posición que ocupa la curva de la fig. 65, así como la capacidad tan baja que presenta ZNOI de adsorber CO₂, tal vez obedezca a que la temperatura de pretratamiento no fue suficiente para la deshidratación completa de los cationes, o a que materiales no-zeolíticos impidieron la penetración del CO₂ en la red microporosa del sólido. Es muy probable que ambos efectos estén jugando un

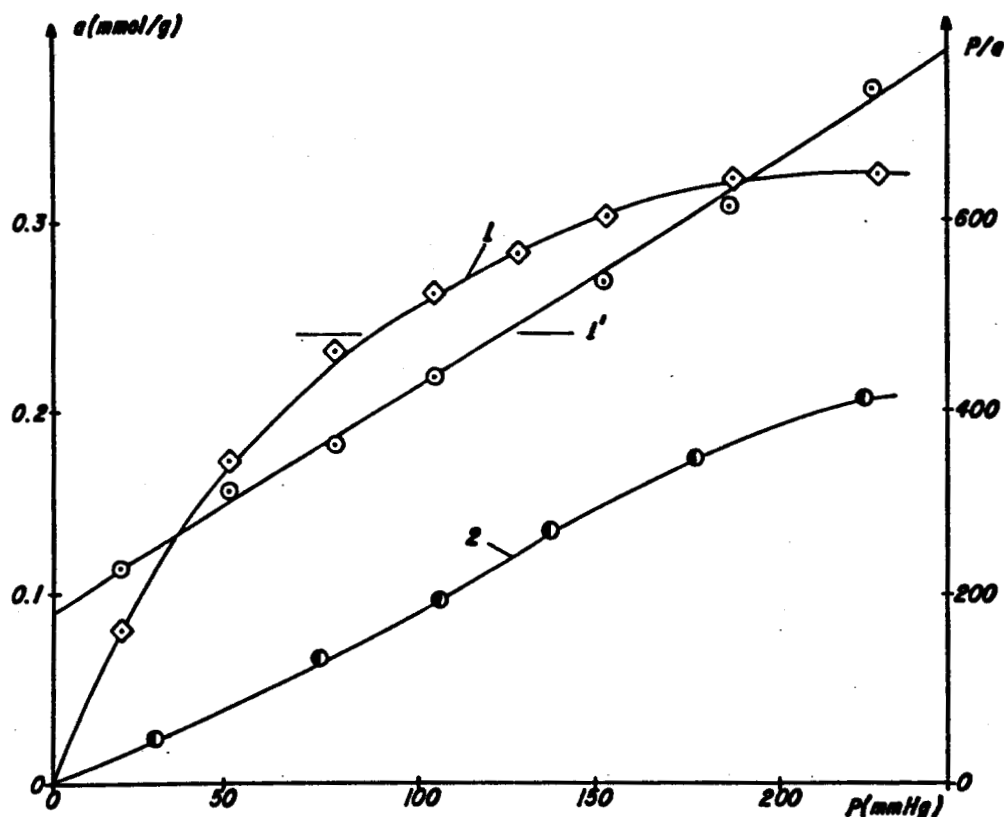


Fig. 64 Isotermas de adsorción de CO_2 en ZNOI (temp. ambiente)
1.- natural; 1'.- Langmuir; 2.- pretratada con agua destilada.

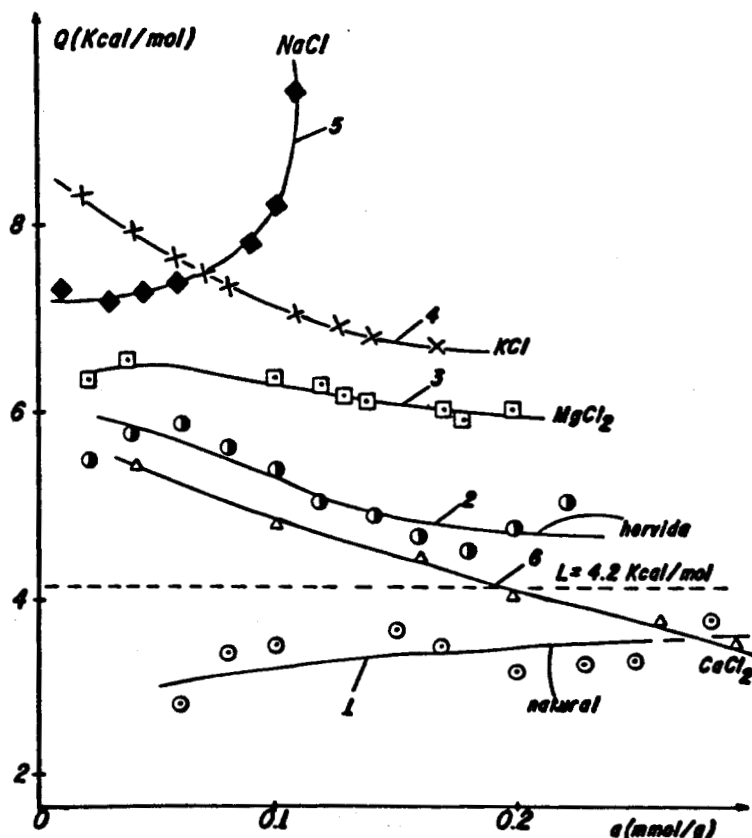


Fig. 65 Calores isostéricos de adsorción del CO_2 en ZNOI natural,
premodificada con distintas soluciones de sales; conc. = 0.01 N.

papel importante en el proceso de adsorción del CO_2 .

Analizando el comportamiento de la curva 2 de la fig. 64, obtenida para el caso cuando el adsorbente fue pretratado con agua destilada (reflujo), se observa claramente una concavidad hacia el eje de las ordenadas, la cual refleja una interacción adsorbato $\rightleftharpoons$ adsorbato. Esto a su vez podría indicar, que existe un aporte sustantivo de esta interacción en el valor total de la energía de adsorción. Con el fin de aclarar esta suposición fueron determinados los Q_{iso} (curva 2, fig. 65). Los resultados obtenidos indican que, efectivamente, hubo un aumento considerable de la energía de interacción, provocando que la curva 2 se situara por encima, no sólo de la curva 1 (fig. 65) sino que también del calor normal de condensación del CO_2 . Como se observa de las figs. 64 y 65, a pesar de que el pretratamiento con agua destilada disminuye la capacidad de adsorción, en comparación con la original, esta premodificación provocó un aumento de la energía total de interacción. Estos resultados indican que no siempre se cumple el concepto clásico de que la disminución de la capacidad de adsorción debe ir acompañada también de una disminución del Q_{iso} . Cuando menos a este concepto clásico no se somete la clinoptilolita (ZNOI) estudiada en este trabajo. Lo que si es necesario aceptar, es la regularidad establecida por nosotros, y muchos otros autores, de que el proceso de adsorción del CO_2 a temperaturas lejanas (ambiente) a la temperatura normal de ebullición del CO_2 (-78°C), se lleva a cabo en los cationes presentes en los sólidos (64).

Para tratar de dar una explicación al comportamiento de las curvas 1 y 2 de las figs. 64 y 65 es necesario considerar la ultramicroporosidad (diámetro $< 4\text{\AA}$) y la modificación catiónica que sufrió esta zeolita al pretratarla con agua destilada. Es muy probable que los bajos valores de las capacidades de adsorción, para el caso de la zeolita original (sin ningún tratamiento químico previo), se deban a que los cationes que se encuentran en la red microporosa no tomaron parte en el proceso. Por lo tanto, se puede suponer que a este efecto se deban los bajos valores de

adsorción (curva 1, fig. 65). El hecho de que como resultado del pretratamiento con agua destilada, el Q_{150} haya aumentado (curva 2, fig. 65), puede deberse a que durante este pretratamiento se eliminó material no zeolítico que estaba bloqueando la penetración del CO_2 en la red microporosa. Pero entonces surge la pregunta: Porque este "lavado" no condujo al aumento de la cantidad de substancia adsorbida ?. Para contestar a esta interrogante es necesario analizar los siguientes aspectos: el tratamiento con agua permitió la participación de los cationes que se encuentran en los microporos, pero el agua también eliminó una parte de éstos ($K^+ = 98$; $Na^+ = 358$; $Ca^{2+} = 60$ p.p.m.). De hecho aquí estamos suponiendo que hubo un pequeño ensanchamiento de las ventanas de entrada. Sin embargo este efecto no influyó en la capacidad de adsorción debido a que las temperaturas de trabajo fueron demasiado altas. A pesar de que hubo una eliminación parcial de cationes, el pretratamiento con agua creó una relación (población) catiónica tal que las moléculas de CO_2 se adsorbieran con mayor afinidad en el campo electrostático originado por la densidad catiónica. Asimismo en la fig. 65 se incluyen los resultados de la influencia de los pretratamientos del sólido con soluciones acuosas de distintas sales a la concentración de 0.01 N. Como resultado de la premodificación del sólido con $MgCl_2$ (curva 3), se estableció que el Q_{150} adquiere valores superiores a los registrados para la zeolita hervida (curva 2). En la tabla XXXV están dados los datos del contenido de cationes en las aguas de lavado para ambos casos.

Es importante observar (tabla XXXV), que durante el tratamiento con agua destilada ocurre un aumento de la eliminación de cationes en la secuencia siguiente: $Ca^{+2} < K^+ < Na^+$. Sin embargo, al pretratar el adsorbente con $MgCl_2$, la substitución de cationes por Mg^{+2} disminuye de la siguiente manera: $Ca^{+2} > Na^+ > K^+$. Confrontando los datos de la tabla XXXV con las curvas 2 y 3 de la fig. 65 se concluye que al aumentar el contenido de Na^+ y K^+ en el sólido, el Q_{150} también aumenta. Esto tal vez podría indicar que, al enriquecer al sólido de cationes Ca^{+2} , el Q_{150} del CO_2 en ZNOI tendría que disminuir. Con el fin de verificar esta

suposición, se realizaron los intercambios con soluciones de KCl, NaCl y CaCl₂ al 0.01 N. El análisis catiónico de las aguas de lavado se encuentran en la tabla XXXVI

Tabla XXXV Análisis catiónico (p.p.m.) de las aguas de lavado, MgCl₂; 0.01 N

curvas	pretratamientos	c a t i o n e s		
		K ⁺	Na ⁺	Ca ⁺²
#				
2	H ₂ O	98	358	60
3	MgCl ₂	17	92	350

Tabla XXXVI Análisis catiónico (p.p.m.) de las aguas de lavado, MgCl₂, CaCl₂, NaCl y KCl; 0.01 N

curvas	pretratamientos	c a t i o n e s		
		K ⁺	Na ⁺	Ca ⁺²
#				
3	MgCl ₂	17	92	350
4	KCl	---	132	470
5	NaCl	124	---	620
6	CaCl ₂	32	51	---

La confrontación de los datos de esta tabla, con el comportamiento de las curvas 3, 4 y 5 de la fig. 65, revela que la eliminación cada vez mayor de Ca⁺² provoca que el Q_{iso} aumente. Esta conclusión fue ratificada al realizar el intercambio iónico con CaCl₂ (curva 6, fig. 65). De acuerdo a la tabla XXXVI, el desplazamiento mutuo de Na⁺ y K⁺ se lleva a cabo prácticamente con la misma eficacia. Por otro lado, la capacidad del desplazamiento de los cationes Ca⁺² por los otros tres, disminuye en la secuencia: Na⁺ > K⁺ > Mg⁺². En virtud de que no se logró determinar el contenido de Mg⁺² en las aguas de lavado, no fue posible hacer ninguna conclusión acerca de la eliminación de este catión.

Las premodificaciones de la zeolita ZNOI con HCl se llevaron a cabo a temperatura ambiente en una columna de vidrio. En la fig. 66 se muestran las isothermas de adsorción del CO_2 en las muestras modificadas. Las isothermas 1 y 2 fueron obtenidas a temperatura ambiente a 0.05 y 0.035 N de HCl y las 1' y 2' a $t = -15^\circ\text{C}$.

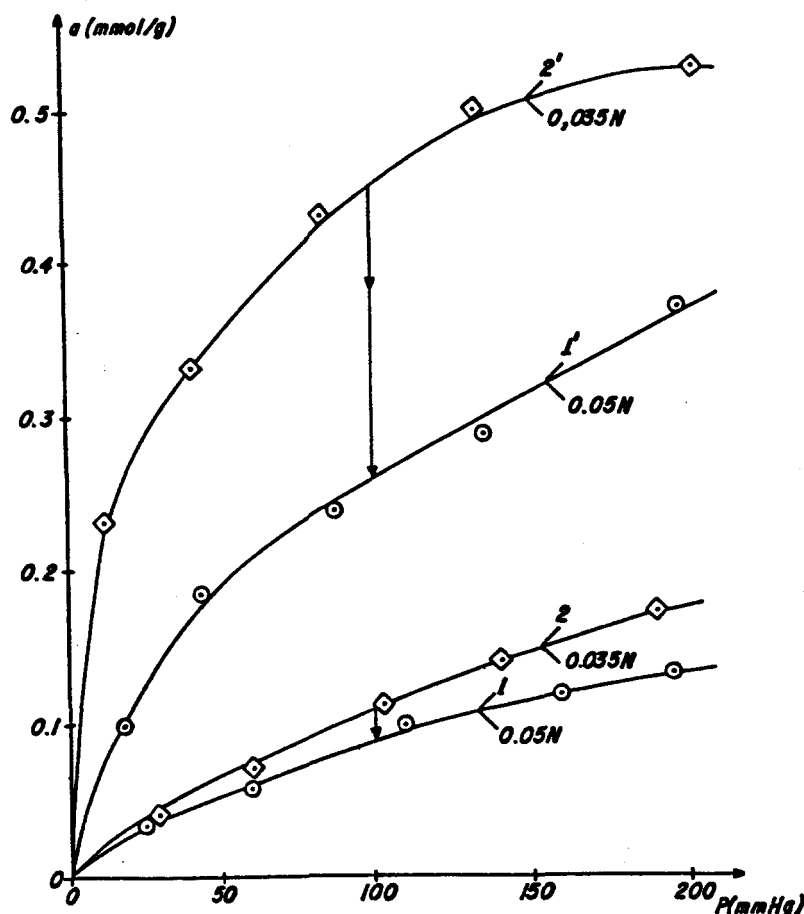


Fig. 66 Isothermas de adsorción CO_2 en ZNOI premodificada con HCl a dos concentraciones.

1, 2 - temperatura ambiente; 1' y 2' ; $t = -15^\circ\text{C}$

Si se compara la curva 1 de la fig. 64 con las fig. 1 y 2 de la fig. 66, se observa que el pretratamiento con HCl condujo a una disminución de la capacidad de adsorción. Se establece, asimismo, que el aumento de la concentración de ácido provoca una disminución de esta propiedad. Se observa, además, que el decaimiento de la capacidad de adsorción es más marcado a $t = -15^\circ\text{C}$, que el registrado para la temperatura ambiente. Por

ejemplo, a $p = 100$ mmHg dicha disminución de la cantidad de sustancia adsorbida es de 0.02 mmol/g, en tanto que a $t = -15$ °C es igual a 0.20 mmol/g (obsérvese las flechas indicadas en la fig. 66). Es de esperarse que al disminuir aún más la temperatura, la diferencia entre las cantidades adsorbidas de CO_2 sería todavía más significativa.

Como se indicó anteriormente, el clásico razonamiento de la caída de la capacidad de adsorción consiste en que durante el tratamiento con ácido, se están eliminando cationes de la zeolita original. Siguiendo este razonamiento es lógico suponer que la eliminación de cationes a la concentración de 0.05 N es mayor que a 0.035 N (isotermas 1 y 2, fig. 66). Con el fin de verificar esta suposición "lógica" se realizó el análisis catiónico de las aguas de lavado (flamometría). Estos resultados se dan en la tabla XXXVII.

Tabla XXXVII Análisis catiónico (p.p.m.) de las aguas de lavado (HCl)

N (HCl)	c a t i ó n			ΣH^+ depositados
	K^+	Na^+	Ca^{+2}	
0.035	24	540	425	989
0.050	40	344	270	654

De esta tabla se deduce, que al eliminar mayor cantidad de cationes ($N = 0.035$), mayor es la capacidad de adsorción (isoterma 2 y 2', fig. 66). Este fenómeno no se somete al razonamiento lógico. Esta contradicción es resultado de la influencia de la población catiónica, así como de cada uno de los cationes originales no desplazados, de los cationes desplazados y de los H^+ depositados, en el proceso de adsorción del CO_2 . Observando los datos de la tabla XXXVII se deduce, que como resultado de la premodificación con HCl al 0.05 existe menor cantidad de K^+ y mayor cantidad de Na^+ y Ca^{+2} en el sólido, que para el caso de la premodificación con HCl al 0.035 N. Este efecto condujo a una disminución de la cantidad de sustancia adsorbida.

Para ambas concentraciones de ácido, los cationes H^+ desplazan pequeñas cantidades de K^+ y grandes cantidades de Na^+ y Ca^{+2} . Esto indica que entre menor sea el contenido de Na^+ y Ca^{+2} y mayor el de K^+ en el sólido, éste presenta mayor capacidad de adsorber CO_2 . Este efecto se observa claramente a temperaturas negativas. De acuerdo a los resultados obtenidos, la selectividad del proceso de adsorción de este gas decrece en el orden: $K^+ > H^+ > Na^+ > Ca^{+2}$.

Es muy probable que el hecho de que los cationes H^+ eliminen pequeñas cantidades de K^+ obedezca a que estos últimos ocupen posiciones en el cristal poco accesibles, observándose todo lo contrario para los Na^+ y Ca^{+2} . Es decir, la eliminación de K^+ talvez esté relacionada con efectos de tipo difusional, por lo que el aumento de la temperatura del proceso de intercambio tendría que aumentar el desplazamiento de estos cationes. Aunque no disponemos de datos sobre el intercambio de K^+ por H^+ a concentraciones < 0.035 N y a temperaturas altas (método de reflujo), es posible, no obstante hacer una extrapolación para los resultados obtenidos cuando ZNOI fue premodificada con agua destilada en ebullición (reflujo). Los datos de la tabla XXXV (H_2O), comparados con los de la XXXVII revelan que efectivamente el aumento de la temperatura propició una eliminación $>$ de K^+ , a pesar de que la concentración de ácido fue igual a cero (tabla XXXV). Este fenómeno indica que las posiciones que ocupan los cationes K^+ son poco accesibles. La confrontación de los datos de estas tablas revela también que las posiciones que ocupan los Na^+ en el sólido son las de mayor accesibilidad, quedando los Ca^{+2} en término intermedio. Por lo tanto se deduce, que el grado de accesibilidad de los tres cationes en la zeolita ZNOI (clinoptilolita) disminuye en el orden siguiente: $Na^+ > Ca^{+2} > K^+$.

La concavidad de las isotermas hacia el eje de las ordenadas (fig. 66), especialmente marcada a $t = -15^\circ C$, indica una interacción fuerte adsorbente $\rightleftharpoons$ adsorbato. En base a estas isotermas fueron encontrados los Q_{iso} para las dos concentraciones de HCl estudiadas. Estos resultados se muestran en la fig. 67.

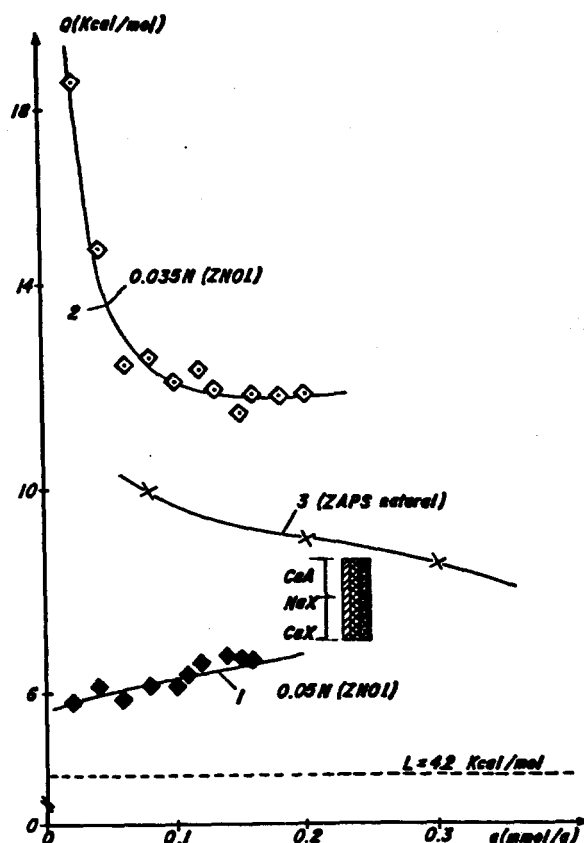


Fig. 67 Calores isostéricos de adsorción de CO_2 en ZNOI, premodificada con HCl a dos concentraciones.

De esta fig. se observa que los valores de los Q_{iso} , para la concentración de HCl = 0.05 N, prácticamente no dependen de la cantidad de sustancia adsorbida (6.25 Kcal/mol), en cambio para 0.035 N (curva 2), disminuyen bruscamente (casi en forma exponencial) en la zona inicial y, al aumentar la cantidad de sustancia adsorbida permanecen, en el límite de error (0.5 Kcal/mol), constantes. Las diferencias de sustancia adsorbida, indicadas a través de las flechas en la fig. 66 a $p = 100$ mmHg, se ven reflejadas en el comportamiento de las curvas 1 y 2 de la fig. 67. Aproximadamente en dos veces interacciona más fuerte el CO_2 con ZNOI, premodificada con HCl al 0.035 N ($a > 0.10$ mmol/g), que con el adsorbente pretratado al 0.05 N. Para $a < 0.10$ mmol/g, la selectividad con que se adsorbe el CO_2 en ZNOI (0.035 N) aumenta cada vez más alcanzando valores hasta 3 veces superiores.

Con fines de comparación, en la fig. 67 se incluye la curva 3, que representa la variación del Q_{iso} del CO_2 en la

zeolita natural ZAPS (erionita). Como resultado de la premodificación química de ZNOI (clinoptilolita) con HCl a la concentración de 0.035 N, se logra preparar un adsorbente en el cual el CO₂ se adsorbe con mayor selectividad que en ZAPS natural. Es necesario subrayar, que este último adsorbente presenta una capacidad de adsorción en 10 veces superior a la de ZNOI (0.035 N). Sin embargo, de acuerdo al comportamiento de la curva 2, es este adsorbente el que se recomienda aplicar para llevar a cabo una adsorción más selectiva, cuando este gas se encuentra en pequeñas cantidades. Es decir, para los casos en que se requiera eliminar huellas de CO₂, la muestra ZNOI así premodificada retiene con mayor efectividad este gas, que la muestra ZAPS. Cuando el contenido de CO₂ es alto, la saturación de ZNOI (0.035 N) se alcanza mucho más rápido que la de ZAPS. Es decir, para la eliminación de grandes cantidades, si se requiere adsorber con mejor selectividad el CO₂, será necesario aumentar en casi 10 veces el adsorbedor con ZNOI. Por otro lado es importante hacer notar, que la clinoptilolita (ZNOI) premodificada con HCl al 0.035 N no sólo supera a la erionita natural (ZAPS), en lo que se refiere a la selectividad, sino que también a las zeolitas sintéticas CaA, CaX y NaX, que presentan Q_{iso} del CO₂ del orden de 8.5 - 7.9 Kcal/mol, respectivamente (64).

V. Conclusiones.

- 1.- Fue establecido que entre la diferencia de las cantidades de sustancia adsorbida (a) y los calores isostéricos de adsorción (Q_{iso}) existe una secuencia perfectamente establecida: $ZNMI > *ZNMII > ZAPS$.
- 2.- El N_2 se adsorbe relativamente con mayor selectividad en la zeolita natural ZNMI que en *ZNMII y ZAPS.
- 3.- El proceso de adsorción de la mezcla N_2 y O_2 (aire) está en concordancia con el de la adsorción de estos gases en estado puro.
- 4.- La diferencia entre los calores de adsorción (ΔQ_{iso}) se refleja de la misma manera en el poder de resolución (*R) cromatográfica de la mezcla (aire).
- 5.- La mejor resolución cromatográfica del aire en ZNMI y *ZNMII puede obedecer a que las moléculas de N_2 penetran con dificultad a la microporosidad de estas zeolitas (mordenita-clinoptilolita), bloqueando las ventanas de entrada y, por lo tanto, retardando la penetración de las moléculas de O_2 a la microporosidad. Este efecto no se observa para el caso de ZAPS (erionita), debido a que el N_2 penetra libremente a la estructura microporosa.
- 6.- En las tres zeolitas naturales el CO_2 se adsorbe selectivamente respecto a los gases principales del aire atmosférico, por lo que pueden ser recomendadas para la eliminación del CO_2 del aire.
- 7.- Para la eliminación del CO_2 en mezcla con N_2 es recomendable utilizar la utilizar la zeolita ZAPS (erionita), en tanto que el proceso de retención del CO_2 en mezcla con O_2 pueden ser aplicadas, prácticamente con igual efectividad, las tres zeolitas naturales.
- 8.- La adsorción del CO_2 se verifica fundamentalmente en los cationes Na^+ y K^+ , que compensan la carga eléctrica negativa del grupo AlO_4^- .
- 9.- Se establece que el tamaño de malla ideal para la zeolita ZAPS es la del número 60 $\Leftrightarrow$ 80, en el proceso de enriquecimiento.
- 10.- La temperatura de pretratamiento óptima en el proceso de

enriquecimiento es de 250°C.

11.- Si se aumenta la presión en el sistema de enriquecimiento se satura el adsorbente y el grado de enriquecimiento es menor.

12.- La zeolita natural ZAPS (erionita) proporciona un enriquecimiento de un 55 % de O₂ y un 45 % de N₂.

13.- A temperaturas de 300°C se observa que el grado de enriquecimiento es mayor para el O₂, trabajando presiones de 1-4 Kg/cm² y a una presión < de 1.5 Kg/cm² se obtiene el enriquecimiento de N₂.

14.- Para la muestra ZNMII (clinoptilolita) el tratamiento óptimo es de 400°C durante 3 horas.

15.- En esta zeolita natural, a presiones de 1-4 Kg/cm², el grado de enriquecimiento para el O₂ es < y a una presión de 1.5 Kg/cm² el enriquecimiento de N₂ se incrementa.

16.- El enriquecimiento en la ZNMII acidificada es de 37 % para el O₂ y 53 % para N₂, para la ZNMII natural es de 87.5 % para N₂ y 12.5 % para O₂.

17.- Como resultado del estudio de las propiedades cromatográficas de ZNMII natural, en relación a las separaciones de las mezclas de Ar-O₂-N₂, se establece que el diámetro de los microporos es de $\approx 3.7-3.8\text{\AA}$ (clinoptilolita).

18.- Debido al aumento del diámetro, provocado por los pretratamientos con HCl, la separación del Ar en mezcla con N₂ y O₂ no se lleva a cabo. Es decir se pierde el efecto de tamiz molecular.

19.- La presencia de N₂ en las mezclas de O₂-Ar influye en menor grado en el tiempo de retención del Ar, que en el de O₂, ya que las moléculas de Ar se difunden por la mesoporosidad.

20.- La disminución de la temperatura de trabajo de la columna cromatográfica provoca un aumento de la efectividad del proceso de separación de las mezclas Ar-O₂ en ZNMII.

21.- Para llevar a cabo una mejor separación de estos gases, en régimen cromatográfico, es necesario trabajar a velocidades del gas portador altas (80-100 ml/min) y a temperaturas bajas (0°C).

22.- Las mediciones de la adsorción del N₂, a su temperatura de

ebullición, son reproducibles.

23.- Se determinaron parámetros de los adsorbentes (zeolitas naturales: erionita, mordenita y clinoptilolitas): $V\Sigma$ (volumen total de poro), a_0 (cantidad de adsorción límite en los microporos), W_0 (volumen de los microporos), E (energía característica de adsorción), % de microporosidad, S (superficie específica y Q_{iso} (calores adsorción) con un bajo grado de error.

24.- Establecimiento de isothermas tipo I, con su zona de saturación, característica para sólidos microporosos.

25.- La influencia de los tratamiento químicos a que son sometidos estos sólidos, hace que los microporos que inicialmente estaban bloqueados, tengan mayor participación.

26.- Cumplimiento de la teoría del llenado volumétrico de los microporos en estos sólidos.

27.- Se estableció que por medio de la aplicación del método estático al vacío, para el estudio de la adsorción del CO_2 en zeolitas naturales, se obtienen resultados con alta reproducibilidad (0.5 %).

28.- El 16 % de las moléculas adsorbidas de CO_2 en la erionita natural (ZAPS), a temperatura ambiente, se adsorbe por el mecanismo de la adsorción activada.

29.- Se observa una heterogeneidad energética de los centros de adsorción en ZAPS y para $\theta > 0.5$, surgen interacciones entre las moléculas adsorbidas.

30.- El tratamiento previo de ZAPS con HCl conduce a una disminución de la capacidad adsorptiva, respecto a la de la zeolita natural. El aumento de la concentración condujo a una eliminación cada vez mayor de cationes, lo cual provocó que la capacidad que presenta este adsorbente de retener CO_2 haya disminuido.

31.- Se estableció, que cuando se hace el pretratamiento con HCl al 0.10 N, el CO_2 se adsorbe para < 0.4 mmol/g en forma más selectiva que en la erionita natural.

32.- El pretratamiento de la erionita (ZAPS) y clinoptilolita (ZNOI) con agua destilada en ebullición provoca, respectivamente, una disminución y un aumento del Q_{iso} , respecto al de las zeolitas

originales. Este efecto provoca obedece a que se lleva a cabo una mayor participación de los cationes que se encuentran en la microporosidad de la zeolita (clinoptilolita).

33.- Al aumentar el contenido de Na^+ y K^+ en la clinoptilolita, el Q_{iso} del CO_2 se incrementa, y disminuye al aumentar el contenido de Ca^{+2} .

34.- El grado de accesibilidad de cationes de ZNOI disminuye en el orden siguiente: $\text{Na} > \text{Ca}^{+2} > \text{K}^+$.

35.- Al pretratar ZNOI con HCl al 0.035 N, el Q_{iso} del CO_2 adquiere valores superiores a los registrados para la erionita natural y zeolitas sintéticas (CaA , NaX , CaX).

VI. Bibliografía

- 1.- Kayser H., Wied Ann., 14, 451 (1881).
- 2.- IUPAC, Manual of symbols and terminology, Appendix 2, Pt. J, Colloid and Surface Chemistry. Pure Appl. Chem., 31, 578 (1972).
- 3.- McBain J. W., The Sorption of Gases and Vapors by Solids, chapter 5, Routledge and Sons, London (1932).
- 4.- Young D. M., A. D. Crowell, Physical Adsorption of Gases, edit. Butterworth, London (1962).
- 5.- London F., Z. Physik, 63, 245, and Physik. Chem., 11, 222 (1930).
- 6.- Gregg G., R. S. W. Sing, Adsorption Surface Area and Porosity, Academic Press, Inc. London (1982).
- 7.- Brunauer S., L. S. Deming, W. S. Deming, E. Teller, J. Amer. Chem. Soc., 1723 (1940).
- 8.- Dubinin M. M., G. M. Plavnic, Chem. Fis. Carbon, 6, 2 (1968).
- 9.- House W. A., Adsorption on Heterogeneous Surface, Specialist Periodical Reports, The R. Soc. of Chem., London (1973).
- 10.- Brunauer S., Surface Area Determination, Proc. Int. Symp. edit. Everett D. M. and R. M. Ottewill, Butterworths, London, (1938).
- 11.- Brunauer S., P. H. Emmett, E. Teller, J. Amer. Chem. Soc., 60, 309 (1938).
- 12.- Clark A., The Theory of Adsorption and Catalysis, Academic Press, Inc. London (1970).
- 13.- Hill T. L., Introducción a la Termodinámica Estadística, edit. Paraninfo, Madrid (1970).
- 14.- Bering B. P., A. L. Myers, V.V. Serpinski, Dokl., Akad. Nauk. SSSR., 193, 119 (1970).
- 15.- Wooten L. A., C. A. Brown, J. Amer. Chem. Soc., 65, 113 (1943).
- 16.- Bebee R. A., J. B. Beckwith, J. M. Honig, J. Amer. Chem. Soc., 67, 1554 (1945).

- 17.-Zsigmondy A., J. Inorg. Chem., 71, 356 (1911).
- 18.-Gurvitsch L., J. Phys. Chem. Soc. SSSR., 47, 805 (1915).
- 19.-Bering B. P., V.V. Serpinski, J. Coll. Interface Sc.,
21, 1334 (1966)
- 20.-Bering B. P., V. V. Serpinski, Izv. SSSR., 148, 6 (1963).
- 21.-Bering B. P., V. V. Serpinski, Izv. SSSR., 146, 4 (1971).
- 22.-Dubinin M. M., D. Kadlec, Coll. Czech. Chem. Comm., 31, 406
(1972).
- 23.-Hernández M. A., G. Aguilar, Actas II Taller Iberoamericano
de Tamices Moleculares, CYTED, Oaxaca (1992).
- 24.-Rosquil F., The Economy of Zeolites, Inf. Serv. LTD. (1988).
- 25.-Hernández M. A., G. Aguilar, Actas V Cong. F. Romo, UAM, México
(1992).
- 26.-Ward J. W., J. of Catal., 10, 34 (1968).
- 27.-Peterson D., Basic Fenomens in Adsorption and Ion Exchange,
Adsorption and Ion Exchange with Zeolites, edit. Flank W., Am.
Chem. Soc., Washington (1980).
- 28.-Vasilievna E. A., S. S. Khvoshev, Izv. Akad. Nauk. SSSR. 25
(1983).
- 29.-Hernández M. A., G. Aguilar, Actas XI Congreso Iberoamericano
de Catal., Guanajuato, 1, 155 (1988).
- 30.-Breck D. W., Zeolite Molecular Sieves, Wiley Intersc., New
York (1974)
- 31.-Cremers A., Synthesis and Modication, Molecular Sieves
II, edit. James R. Katzer, Am. Chem. Soc., Washington (1977).
- 32.-Malherve R. R., G. Rodriguez, Rev. Cubana de Física, 4, 3
(1984).
- 33.-Karetina J. V., S. S. Khvoshev, Izv. Akad. Nauk. SSSR. 541,
67 (1987).
- 34.-Kington G. l., A. C. Macleod, Trans. Faraday Soc., 55, 1799
(1959).
- 35.-Dubinin M. M., F. M. Lozhkova, B. A. Onusaitis, V. Kn.,
Clinoptilolit, Tbilisi, Mietniereba (1977).
- 36.-Goepner J., D. E. Masselman, Water and Wastes Eng., 11,
30 (1974).

- 37.-Valuon J., J. Papp, E. Gzaran, R. Kin. and Catal. Letters, 5, 21 (1976).
- 38.-Barrer R. M., D. W. Brook, Trans. Far. Soc., 49, 1049 (1953).
- 39.-Malherve R. R., Físico-Química de las Zeolitas, CENIC, MES, Havana (1987).
- 40.-Barrer R. M., R. M. Gibbons, Trans. Far. Soc., 61, 948 (1965).
- 41.-Breck D. W., Zeolite, Molecular Sieves, Wiley Intersciences, New York (1974).
- 42.-Ruthven D. M., Principles of Adsorption and Adsorption Process, Wiley Intersciences, New York (1984).
- 43.-Bosacek V., Collect. Csech. Chem. Comm., 29, 1797 (1964).
- 44.-Ponec V., Z. Knor, S. Cerny, Adsorption on Solids, Butterworths, London (1974).
- 45.-Breck D. W., Zeolite, Molecular Sieves, Wiley Intersciences, New York (1974).
- 46.-Ballmoos R. V., Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites, Butterworths, London (1985).
- 47.-Ming D. W., J. B. Dixon, J. Am. Soc. Soil Sci., 50, 1620 (1986).
- 48.-Ruthven D. M., Zeolites as Selective Adsorbents, Chem. Eng. Prog. 84, 2 (1988).
- 49.-Rees L. V. C., T. Bering, Molecular Sieves, Soc. Chem. Ind., 149, 23 (1968).
- 50.-Aguilar G., M. A. Hernández, Actas II Cong. Iberoamericano de Quím. Inorg., Tlaxcala, 1, 207 (1989).
- 51.-Hernández M. A., G. Aguilar, L. Corona, Actas II Cong. Iberoamericano de Quím. Inorg. Tlaxcala, (1989).
- 52.-Aguilar G., Actas III Conf. Int. on the Occurr. Prop. and Uses of Nat. Zeol., Havana, 1, 107 (1991).
- 53.-Dubinin M. M., V. A. Astajov, Izv. Akad. Nauk. SSSR., 11 and Adv. Chem. Ser., 102, 69 (1971).
- 54.-Reid R. C., J. M. Prounsnitz, T. K. Sherwood, The properties of Gases and Liquids, MacGraw-Hill, New York (1982).
- 55.-Lippens B. C., B. G. Linsen, J. H. de Boer, J. of Catal.,

- 3, 32 (1964).
- 56.-Mumpton F. A., Miner. and Geol. Natur. Zeol., Miner. Soc. Amer., 4, 177 (1977).
- 57.-Aguilar G., Actas III Conf. Int. on the Occurr. Prop. and Uses of Nat. Zeol., Havana, 1, 156 (1991).
- 58.-Breck D. W., D. G. Eversole, R. M. Milton, T. B. Reed, T. L. Thomas, J. Am. Chem. Soc., 78, 5963 (1956).
- 59.-Lee J. A., E. E. Newham, J. Coll. Interface Sc. 56, 391 (1976).
- 60.-de Boer J. H., Physical and Chemical Aspects of Adsorbents and Catalysts, edit. B. G. Linsen, Acad. Press., London (1970).
- 61.-Everett D. H., Adsorption Hysteresis, The Solid-Gas Interface, edit. E. Alison Flood, Marcel Dekker Inc., New York (1967).
- 62.-Thomas J. M., W. J. Thomas, Introduction to the Principles of Heterogenous Catalysis, Acad. Press., London (1967).
- 63.-Karger J., J. Caro, J. Chem. Soc. Far. Trans., 1, 73 (1977).
- 64.-Wang J., S. Feng, R. Xu, Zeolites: Facts, Figures, Future; Studies in Surface Science and Catalysis, edit. Elsevier, Amsterdam (1988).