

EVALUACION DE LAS PROPIEDADES
DE ADSORCION DE ZEOLITAS
NATURALES MEXICANAS

TESIS QUE PRESENTA

JORGE LUIS FLORES MORENO

PARA LA OBTENCION DEL GRADO DE
MAESTRO EN QUIMICA

JULIO 1997

UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA IZTAPALAPA

DIVISION DE CIENCIAS BASICAS E INGENIERIA

Este trabajo se realizó bajo la asesoría de la Dra. Marisela Maubert F. y de la Dra. Nancy Martín G. en el laboratorio del Area de Química Aplicada del Departamento de Ciencias Básicas. Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco.

AGRADECIMIENTOS

Quiero expresar mi más sincera gratitud a:

Los miembros del jurado del Examen de Grado:

Dra. Marisela Maubert F.
Dr. Pedro Bosch G.
Dr. Juan Méndez V.
Dr. Enrique Rico A.

por sus valiosos comentarios y sugerencias acerca de este trabajo.

A Elizabeth Garfias y Al Dr. Mario Romero por su valiosa ayuda en la Microscopia Electrónica de Barrido.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT)

por el apoyo financiero otorgado para la realización de este trabajo a través de la Beca de Maestría y del proyecto “Caracterización, Modificación y Adecuación de Zeolitas Naturales como Adsorbentes”

.De manera muy especial dedico este trabajo:

A mis padres quienes, a pesar de las adversidades, me dieron todo para llegar a ser lo que soy y lo que voy a ser.

A mis hermanos y mis sobrinos.

A Lidice, sin su gran amor y ayuda mucho de esto no sería posible.

A todos mis amigos, en particular a: Miguel A. Reyes, Sergio Noguez, Daniel Aguilar, Ignacio Arreola y Luis A. Velázquez.

Agradezco a Gabriel Díaz Mirón y especialmente a Pedro García por su valiosa ayuda durante todo el proyecto, realmente tienen mucho entusiasmo.

Mi más sincera gratitud a la Dra. Marisela Maubert que me ha apoyado en todo momento además de ser una gran persona.

Dra. Leticia Lomas y Dr. Guillermo Negrón tengo mucho que agradecerles.

INDICE

	Pág.
INTRODUCCION	i
OBJETIVO	ii
CAPITULO 1 LAS ZEOLITAS NATURALES	
1.1 Historia	1
1.2 Origen	3
1.3 Depósitos Zeolíticos en México	5
1.3.1 Depósitos del Tipo I	6
1.3.2 Depósitos del Tipo II	7
1.4 Los Minerales Zeolíticos de Mordenita y Erionita	9
1.5 Estructura de las Zeolitas	9
1.5.1 Estructura de la Mordenita	12
1.5.2 Estructura de la Erionita	15
CAPITULO 2 EL FENOMENO DE LA ADSORCION	
2.1 Adsorción en Sólidos Microporosos	18
2.2 Teoría del Llenado de Microporos	19
2.3 Selectividad en el Equilibrio	22
2.4 Evaluación de la Microporosidad	24
2.4.1 Métodos para Evaluar la Microporosidad	24
CAPITULO 3 TECNICAS DE CARACTERIZACION	
3.1 Técnicas para la Identificación de Minerales Zeolíticos	27
3.1.1 Difracción de Rayos X	27
3.1.2 Microscopia Electrónica de Barrido	28
3.1.3 Espectroscopia Infrarroja	30
CAPITULO 4 PARTE EXPERIMENTAL	
4.1 Identificación de los Minerales	34
4.2 Acondicionamiento y Purificación	34
4.3 Intercambio Iónico	34
4.4 Microscopia Electrónica de Barrido	35
4.5 Obtención de los Espectros de Absorción en el I.R	36
4.6 Determinación de las Isotermas de Adsorción de N ₂ a 75.25 K	36
4.7 Evaluación de la Separación Cromatográfica de la Mezcla O ₂ /N ₂	36
CAPITULO 5 RESULTADOS Y DISCUSION	
5.1 Análisis de Difracción de Rayos X	39
5.2 Morfología y Análisis Químico	42
5.3 Espectroscopia Infrarroja	51
5.4 Adsorción de N ₂ a 75.25 K en Mordenitas	53
5.5 Adsorción de N ₂ a 75.25 K en Erionitas	61
5.6 Evaluación Cromatográfica	64
5.6.1 Separación de la Mezcla de Aire en Mordenitas	64
5.6.2 Separación de la Mezcla de Aire en Erionitas	66
CONCLUSIONES	69
BIBLIOGRAFIA	71

INTRODUCCION.

Los tamices moleculares se utilizan comercialmente como adsorbentes para la separación de numerosas mezclas tanto gaseosas como líquidas. Desde principios de 1900 la separación del aire en N_2 y O_2 se ha realizado por medio de la destilación criogénica. Recientemente se han desarrollado tanto adsorbentes sólidos como membranas para la separación de estos compuestos. La producción de nuevos materiales adsorbentes para este proceso es muy importante ya que el N_2 es el segundo producto químico más producido en el mundo (57 billones de libras en 1991) y el O_2 ocupa el cuarto lugar (39 billones de libras).

Una ventaja de los adsorbentes sólidos es que el proceso de separación de los compuestos de interés puede efectuarse en el lugar donde van a ser utilizados; por ejemplo, en las siderúrgicas se requieren grandes cantidades de aire enriquecido en oxígeno para mejorar la combustión. Esto evita la transportación de los gases desde las plantas criogénicas. Sin embargo, los productos obtenidos por licuefacción representan una fuente muy pura y es la mejor opción para su almacenamiento y transporte. Cuando los clientes pueden usar en sus procesos una pureza de N_2 baja (<99.9%), es recomendable el uso de plantas no criogénicas en el sitio de utilización del mismo.

El N_2 se utiliza cuando se requieren ambientes libres de O_2 ; por ejemplo, para prevenir fuegos y explosiones, para incrementar el tiempo de almacenamiento de productos biológicos perecederos y para recuperar aceites.

Entre los usos del aire enriquecido en O_2 están el mejorar la combustión, para la producción de acero inoxidable y la recuperación de metales no ferrosos; también para reducir la cantidad de cloro utilizada para blanquear la pulpa de papel y es importante mencionar el uso en el tratamiento de aguas residuales y la biorremediación.

Recientemente, para producir N_2 , se ha vuelto más popular el uso de membranas, generalmente poliméricas. Estas membranas permiten el paso de O_2 , CO_2 y H_2O , obteniendo así el N_2 hasta en un 95% de pureza.

Las zeolitas son muy útiles en la industria petroquímica debido a su selectividad de forma o su fuerza ácida. Sin embargo, para la separación de aire, la selectividad de forma a temperatura ambiente no es una característica discriminante ya que existen otras propiedades como la estructura, el grado de hidroxilación y la localización de los cationes que determinan su aplicación. La localización de los cationes en las entradas de los poros puede bloquear el acceso a los canales y cavidades y proveer una selectividad cinética, desafortunadamente, las modificaciones de esta característica no se han orientado para una mejor separación de los componentes del aire.

Entre las propiedades claves que debe cumplir cualquier adsorbente sólido que se use en la separación de gases están: la capacidad y la selectividad en el equilibrio y el calor de adsorción. El uso comercial de las zeolitas se ve disminuido a causa del empleo de

INTRODUCCION.

aglutinantes para formar los extrudados que reducen la caída de presión y favorecen la transferencia de masa en los equipos industriales. Es deseable que los adsorbentes permitan una rápida difusión dentro y fuera de los extrudados; también es necesario que tengan alta capacidad volumétrica, buena selectividad y calores isotérmicos razonables.

En este sentido, el potencial económico de las zeolitas naturales es de gran interés ya que su costo es al menos 5 veces menor que el de las zeolitas sintéticas. En México existen importantes yacimientos de zeolitas naturales de tres de las cinco zeolitas más abundantes en el planeta y desafortunadamente el interés que existe para su explotación industrial es poco comparado con el de otros países como Cuba y Japón.

OBJETIVO.

El objetivo del presente trabajo consiste en estudiar las propiedades adsorbentes de dos zeolitas naturales mexicanas, en su forma natural y modificadas por intercambio iónico, para la adsorción de N_2 y O_2 y establecer cual de las muestras estudiadas es más eficiente para la separación del aire en sus componentes.



1.1 HISTORIA

Las zeolitas fueron reconocidas por primera vez como un grupo mineral por A. F. Cronsted, un mineralogista sueco, en 1756. Basado en las palabras griegas, *zein* (que ebulle) y *lithos* (piedra) Cronsted bautizó al nuevo grupo con el nombre de *zeolitas* que significa “piedra que hierve” ya que cuando se calentaban los cristales con un mechero, éstos producían un cierto burbujeo y espuma.

El grupo mineral recibió poco interés antes de 1920 cuando se llevó a cabo el primer análisis de su estructura cristalina. Weigel y Steinhoff fueron los primeros en determinar que la estructura de la zeolita es un retículo poroso con cavidades esféricas y rectangulares más grandes; más tarde, en 1932, McBain describió este proceso como un tamiz molecular. Es a partir de 1940 cuando la investigación en el campo de las zeolitas se ve incrementada considerablemente en los laboratorios de Profesor R.M. Barrer en el Imperial College, en los laboratorios de J. Sameshima en Japón, y en los laboratorios de investigación de Union Carbide Corporation.

Los trabajos de Barrer incluyen la identificación de algunas zeolitas, estudios cuantitativos del proceso de tamizado molecular y el uso del intercambio iónico para modificar las propiedades de las zeolitas.

La síntesis de zeolitas se dio a conocer en 1862. Pero fue Barrer el primero en sintetizar zeolitas tipo analcima, hecho que fue comprobado por difracción de rayos X. En el mismo camino, Barrer intentó infructuosamente sintetizar chabasita y mordenita pero, en cambio, logró la síntesis de la que ahora es llamada zeolita Linde tipo A, que es una de las más utilizadas en la actualidad por su importancia comercial. Posteriormente los investigadores de Union Carbide desarrollaron procesos de manufactura para otras zeolitas sintéticas usando calor y presión en condiciones de reacción cuidadosamente controladas en recipientes cerrados. Este procedimiento fue adaptado para la producción a gran escala.

Años después de su descubrimiento, las zeolitas naturales fueron consideradas como curiosidades que estaban presentes en las fracturas de las rocas ígneas. En 1933, sin embargo, Bramlette y Posniak publicaron un trabajo en donde informaron de la ocurrencia de minerales zeolíticos como una alteración de productos de ceniza vítrea y materiales similares, particularmente rocas sedimentarias. La investigación en el campo de las zeolitas naturales aumentó paulatinamente durante 1950 con varios trabajos a nivel internacional. En 1950, el japonés Sudo contribuyó, en su país, a la caracterización de la llamada “toba verde”. En la ex-Unión Soviética se encontró mordenita en rocas sedimentarias y más tarde le siguieron reportes de descubrimientos en Nueva Zelanda, Italia, y Estados Unidos principalmente. En exploraciones posteriores se descubrieron yacimientos abundantes en clinoptilolita que provienen de depósitos sedimentarios e hidrotérmicos. En Estados Unidos, entre 1974 y 1983, existieron importantes compañías como The Anaconda Minerals Company y Occidental Minerals Corporation que realizaron grandes esfuerzos

CAPITULO 1. LAS ZEOLITAS NATURALES



para lograr la explotación comercial de los importantes yacimientos de zeolitas que existen en ese país [1].

Por su parte, las zeolitas sintéticas avanzaron rápidamente desde 1950. Las discusiones concernientes a la mineralogía y a las propiedades químicas y físicas se desarrollaron durante los años 70 con Mumpton, Flanigen y Breck [2].



1.2 ORIGEN

Los minerales zeolíticos se constituyeron a partir de una gran variedad de sedimentos geológicos dentro de una gran variedad de condiciones fisicoquímicas. El vidrio volcánico fue el principal material que contribuyó a la formación de estos minerales; otros precursores zeolíticos fueron las arcillas montmorilloníticas, el material amorfo, las arcillas con escasa cristalinidad y el cuarzo.

La formación de un determinado tipo de mineral zeolítico depende tanto de factores físicos como de factores químicos, entre los principales están la presión, la temperatura y el tiempo. Se puede hacer una clasificación de los depósitos de zeolitas según la génesis, el origen y la mineralogía de los mismos, éstos han sido clasificados por Mumpton en los siguientes tipos:

I.- Sistemas cerrados: Son depósitos que se formaron a partir de materiales volcánicos en sistemas lacustres hidrológicamente cerrados.

II.- Sistemas abiertos: Son depósitos que se formaron en lagos de agua dulce o de agua subterránea hidrológicamente abiertos.

III.- Entierro metamórfico: Este tipo de depósitos se formaron, en bajo grado, por entierros metamórficos que consiste en un conjunto de procesos debidos a la acción de la presión y de la temperatura a través de los cuales las rocas sedimentarias o magmáticas son transformadas, dando lugar a nuevas rocas. En este caso la deposición de nuevos estratos geológicos sobre los ya existentes dio lugar al entierro metamórfico.

IV.- Hidrotérmicos o fuentes termales: Estos depósitos se formaron por actividad hidrotérmica o por medio de alguna fuente termal que actuaron sobre restos volcánicos.

V.- Fondo Marino: Corresponde a los depósitos formados en ambientes del fondo marino.

VI.- Zonas a la intemperie: Se trata de depósitos formados en suelos que contenían una alta cantidad de materiales volcánicos.

A continuación se describe en forma más explícita el proceso de formación de los minerales zeolíticos en cada tipo de depósito.

Zeolitas formadas en depósitos de tipo I:

La creación de zeolitas en un ambiente lacustre es ejemplificado en una cuenca cerrada en regiones áridas o semiáridas en las cuales el agua del lago contenía grandes cantidades de carbonatos y bicarbonatos que produjeron un pH alto (~9.5). Las zeolitas se formaron a partir de materiales depositados en el lago. Estos materiales fueron a menudo



“vidrios” de origen volcánico que fueron arrastrados por el viento hacia los lagos desde tobas vitrificadas. Otras sustancias que también contribuyeron a la formación de las zeolitas en estas condiciones fueron la sílica biogénica, que provenía de esqueletos de radiolarios y foraminíferos, las arcillas, la plagioclasa (tipo de feldespato) y algunas formas de cuarzo. Los depósitos de este tipo normalmente contienen minerales como filipsita, clinoptilolita y erionita.

Zeolitas formadas en depósitos de tipo II:

Las zeolitas de este tipo pudieron haberse formado cuando algunas corrientes de cenizas volcánicas y por la acción de una acción geotérmica de ceniza vítrea de origen volcánico lo que causó una rápida formación de cristales zeolíticos. Algunas tobas zeolíticas de este tipo pueden llegar a contener un 60% de chabasita y un 10% de filipsita. Estas formaciones tuvieron lugar en periodos no menores de 4000 años. En este tipo de ambientes también se pueden encontrar zeolitas como clinoptilolita y analcima.

Zeolitas formadas en depósitos de tipo III:

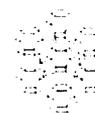
Esta clasificación encierra a los minerales que se formaron como resultado de la profundidad a la cual estaban enterrados; es decir que quedaron cubiertos con otras capas de distintas especies geológicas y estuvieron sometidos a cierta acción geotérmica (diagénesis). Las zeolitas de este grupo tienen fuertes semejanzas con aquellas que se formaron en ambientes marinos y geotérmicos. Algunas características de estas zeolitas varían con la profundidad, por ejemplo, la clinoptilolita y la mordenita encontradas aquí, son más porosas que aquellas zeolitas que provienen de los depósitos de tipo I como la analcima y la heulandita.

Zeolitas formadas en depósitos de tipo IV:

La presencia de ceniza volcánica y de una acción geotérmica, que a menudo fue proporcionada por ciertos géisers (fuentes termales volcánicas que emiten agua y vapor), dio lugar a la formación de zeolitas como: ferrierita, chabasita, mesolita, clinoptilolita y mordenita.

Zeolitas formadas en depósitos de tipo V:

Las condiciones permitieron que estas zeolitas se formaran tanto a bajas profundidades y bajas temperaturas como a medianas profundidades y altas temperaturas. La mayoría parece haberse formado principalmente por la acción de soluciones de sales atrapadas en “vidrios” subacuáticos de origen volcánico. En algunos casos la sílica biogénica contribuyó a la formación de clinoptilolita. En el Océano Pacífico se han encontrado tanto clinoptilolita como filipsita y analcima a profundidades de 400-700 m.



Zeolitas formadas en depósitos de tipo V:

La formación de algunas zeolitas como filipsita, natrolita chabasita y analcima fue posible gracias a la presencia de montmorillonita (un tipo de arcilla) y de un pH alto que fue causado por la evapotranspiración de los suelos. Geológicamente estos depósitos son jóvenes (Pleistoceno y Holoceno), algunos tienen un color rojizo a café.

Si se analizan los diferentes procesos en que se formaron las zeolitas puede comprobarse que provienen de una variedad de ambientes geológicos y principalmente de desechos volcánicos. En el mismo sentido es importante resaltar que otros minerales como la filipsita y la natrolita se forman por la hidratación y deshidratación de zeolitas. Es precisamente por esa razón que, a menudo, los minerales zeolíticos se encuentran acompañados de éstos, lo que en algunas ocasiones provoca que sean tomados como impurezas del mineral zeolítico. Por otro lado, se puede decir que la clinoptilolita es la zeolita natural mas abundante en el planeta pues se encuentra en una gran variedad de yacimientos.

1.3 YACIMIENTOS ZEOLITICOS EN MEXICO

En México existen grandes yacimientos de zeolitas derivados de depósitos de rocas tobáceas del Mesozoico Superior y del Cenozoico. La primera identificación de zeolitas en rocas sedimentarias en el país, fue hecha por F.A. Mumpton [3] en el Estado de Oaxaca. Actualmente se han identificado otros yacimientos en Sonora, San Luis Potosí, Guanajuato, Puebla, Guerrero, Tamaulipas y recientemente en Hidalgo.

En América del norte dominan las zeolitas formadas en depósitos del tipo I y II. Los primeros tienen una afinidad netamente sedimentaria mientras que los otros poseen un carácter ígneo [4].

A continuación se describen de manera muy general algunos depósitos de zeolitas del estado de Sonora, los yacimientos de otras entidades carecen de prospección geológica pero se ha determinado para algunos de ellos la composición zeolítica (tabla 1.0). Las reservas tampoco han sido calculadas pero de observaciones directas es posible constatar que en Oaxaca existen yacimientos tan ricos como los de Sonora. Lo anterior permite afirmar la existencia de enormes reservas de materia prima que pueden ser aprovechadas para beneficio del país, ya que, de acuerdo con los análisis efectuados, se demuestra que en algunos casos se trata de materiales altamente puros con requerimientos mínimos de procesamiento.

CAPITULO 1. LAS ZEOLITAS NATURALES



Tabla 1.0. Composición zeolítica de los minerales de algunos yacimientos de zeolitas de la República Mexicana.

Yacimiento	Mineralogía	% Peso	Superficie (m ² /g)
Agua Prieta, Sonora	Erionita-Clinoptilolita	85	447
El Cajón, Sonora	Clinoptilolita-Mordenita	90	16
Arizpe, Sonora	Clinoptilolita-Mordenita	85	22
Etla, Oaxaca	Clinoptilolita-Mordenita	75	76
San Antonio, Oaxaca	Clinoptilolita-Mordenita	75	39

1.3.1. DEPOSITOS DEL TIPO I

Depósito de El Alamo:

Este depósito se localiza a unos 40 Km. al sur de la frontera con los Estados Unidos de Norte América en una cuenca terciaria con depósitos lacustres fluviales variados. A lo largo de esa cuenca hubo subcuencas lacustres saladas en las que eventualmente se formaron evaporitas (yeso, sulfato de sodio) y zeolitas. El Alamo corresponde a una de éstas últimas. La erionita de El Alamo forma una capa de unos 40 cm de espesor, interestratificados con lodolitas de colores verdes y rojizos alternados. Unos tres metros arriba de la erionita hay una capa de carbonato, también de origen lacustre.

Depósito de San Antonio:

Se localiza a unos 150 km. al noreste de la ciudad de Hermosillo en otra cuenca terciaria. La litología es muy parecida a la de El Alamo. Aquí la chabasita forma una capa de unos 80 cm, de los cuales, los 40 superiores tienen zeolita laminar y los inferiores una sola capa masiva. Esta chabasita es menos fina o microcristalina que la erionita de El Alamo, conteniendo pequeños microfenocristales de cuarzo y plagioclasa. También está interestratificada con lodolitas de cobres verde y rojizo.

Depósito de Pitágoras:

Se localiza a unos 70 km. al noreste de Hermosillo en el borde de otra cuenca terciaria, en este lugar se trata de clinoptilolita en forma de capas de espesor y grano variables, desde arenas finas hasta finos limos, se encuentran algunas delgadas capas de arcilla montmorillonita color beige y en las capas de clinoptilolita hay restos de arcilla que pudieran corresponder con tubos de organismos.

La zeolita está en contacto hacia abajo con un conglomerado de fragmentos grandes poco consolidado que yace sobre areniscas de estratificación cruzada. En las capas todavía pueden reconocerse pedazos de vidrio inalterados y cristales de cuarzo y feldespatos sano.

Depósito de El Colador:

Se localiza a unos 130 km. al noreste de Hermosillo, consiste de una capa delgada de unos 15 a 20 cm de espesor sobre areniscas y conglomerados no bien consolidados de



origen lacustre. Un análisis de Difracción de Rayos X revela que se trata de chabasita. En el microscopio se reconocen cristales de cuarzo y feldespatos.

1.3.2. DEPOSITOS DEL TIPO II

La mayoría se relaciona con tobas derivadas de volcanismo tipo ignimbrítico formando corrientes de cenizas.

Depósito de Torres:

Se localiza a unos 25 km. al noreste de Hermosillo, se trata de tobas de unos 15 m. de espesor con zeolitización intensa en las capas superiores e irregular hacia su base ya que están en contacto con andesitas. Las tobas están cubiertas por riolitas de textura fluidal. Las clinoptilolitas de este yacimiento se usan actualmente en la fabricación de cemento.

Depósito de San José de Gracia:

Este depósito está localizado a unos 38 km. al noreste de Hermosillo, se trata de tobas y brechas zeolitizadas que se han usado durante años en la fabricación de cemento. Descansan sobre andesitas y está cubierto por riolitas.

Depósito de Filiberto:

Se localiza a unos 45 km. al noreste de Hermosillo, consiste de capas de tobas ignimbríticas zeolitizadas que descansan sobre andesitas. En partes el yacimiento es más masivo con una aparente silicificación que se manifiesta en forma de calcedonia. En partes porosas pseudostratificadas con fragmentos de roca con zeolitización (clinoptilolita) intensiva. Las capas zeolitizadas tienen más de 3 km. de extensión. Están cubiertas por riolitas a veces fluidales, otras vítreas, formando perlita.

Depósito de El Cajón.

Se localiza a unos 70 km. al noreste de Hermosillo, morfológicamente es semejante al anterior, siendo las tobas más compactas y con bastante variación en la granulometría. El color es rosado y estas clinoptilolitas también están cubiertas por riolita y/o perlita.

Depósito de Cucurpe:

Se localiza a unos 150 km. al noreste de Hermosillo. Las clinoptilolitas (con menor mordenita) de Cucurpe están dentro de una espesa y variada serie volcánica tobácea consistente de capas de tobas de ceniza, de lapilli, de brechas, etc. La capa zeolitizada tiene de 6 a 10 m de espesor y presenta en su parte inferior una corriente basáltica (subacuática) que cambia la coloración de la zeolita en el lugar del contacto y en sus proximidades. Esta capa está cubierta por tobas grises y blancas feldespatizadas. Las tobas brechas tienen abundantes fragmentos de pómez. No se observan riolitas que rematan las tobas en los otros depósitos.

CAPITULO 1. LAS ZEOLITAS NATURALES



Depósito de Tetuachi:

Está a unos 150 km. al noreste de Hermosillo, consiste también de capas de tobas transformadas en clinoptilolita y mordenita cubiertas por rocas volcánicas riolíticas y perlíticas.

Depósito de Coquitos:

Está a unos 25 km. de Cananea, se localizan tobas soldadas alteradas que se usan como material de construcción y como complemento alimenticio en aves. Se observan antiguas capas de vidrio volcánico que primero fueron desvitrificados en esferulitas y después alteradas en zeolitas.

Lo extensivo del volcanismo felsico del Terciario y de las cuencas intermontanas también del terciario permiten afirmar que aún quedan por descubrir bastantes depósitos de zeolitas de los ya descritos. Si estos descubrimientos no han sucedido es porque no existe todavía interés económico en estos minerales que atrajeron la atención de los geólogos de esta parte de México a partir de 1980 [4].



1.4 LOS MINERALES DE MORDENITA Y ERIONITA

El mineral de mordenita.

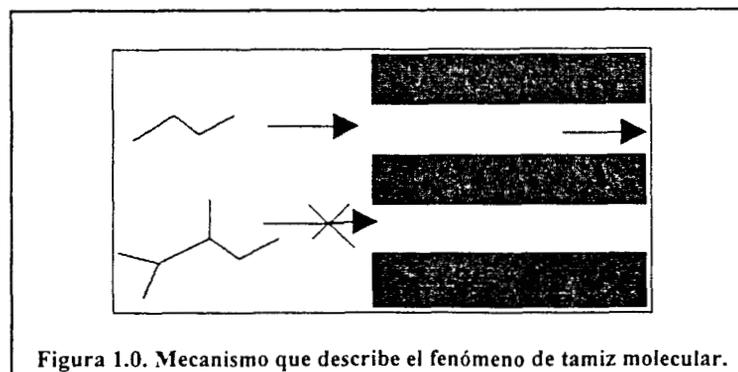
Físicamente la mordenita tiene una amplia gama de colores, puede ser incolora, blanca, amarilla, rosada o rojiza. Sus cristales son transparentes o translúcidos y tienden a formar cúmulos que incluyen fibras de forma acicular radial. Los cristales individuales son prismáticos en forma acicular y estriados verticalmente. Como agregados pueden ser fibrosos, columnares e incrustados. Posee un sistema cristalino ortorrómbico. Su gravedad específica es de 2.1 por lo que resulta un mineral muy ligero. Los principales contaminantes que la acompañan son: calcita, ópalo, heulandita, clinoptilolita y clinoptilolita.

El mineral de erionita.

Físicamente la erionita tiende a ser de incolora a blanca pero sus cristales son transparentes o translúcidos. Posee un sistema cristalino hexagonal y existe como una masa de fibras extremadamente finas que no permiten la determinación de su dureza. Se forma principalmente en los huecos de tobas riolíticas y basálticas. Es un mineral muy ligero ya que su gravedad específica es de 2.0. Los principales contaminantes que la acompañan son cuarzo, calcita, ópalo, heulandita, clinoptilolita, pirita, halita, filipsita, chabasita y analcima.

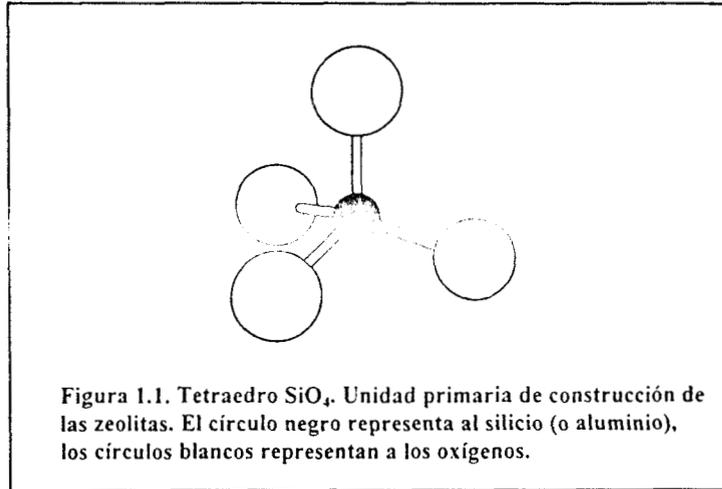
1.5 ESTRUCTURA DE LAS ZEOLITAS

De manera general, la estructura de una zeolita determinada define su posible aplicación industrial tanto en un proceso de separación y purificación como en uno catalítico. El fenómeno de tamiz molecular que presentan estos minerales depende del tamaño y de la forma de los canales y cavidades de la zeolita y de las dimensiones de las moléculas que deseamos ingresen en estos canales y cavidades. Este fenómeno consiste en la exclusión de algunas moléculas que por su tamaño no pueden entrar a los poros de la zeolita (figura 1.0). Por esta razón, la puesta en marcha de un cierto proceso donde se utilicen las zeolitas requiere del conocimiento de la estructura porosa de estos sólidos.

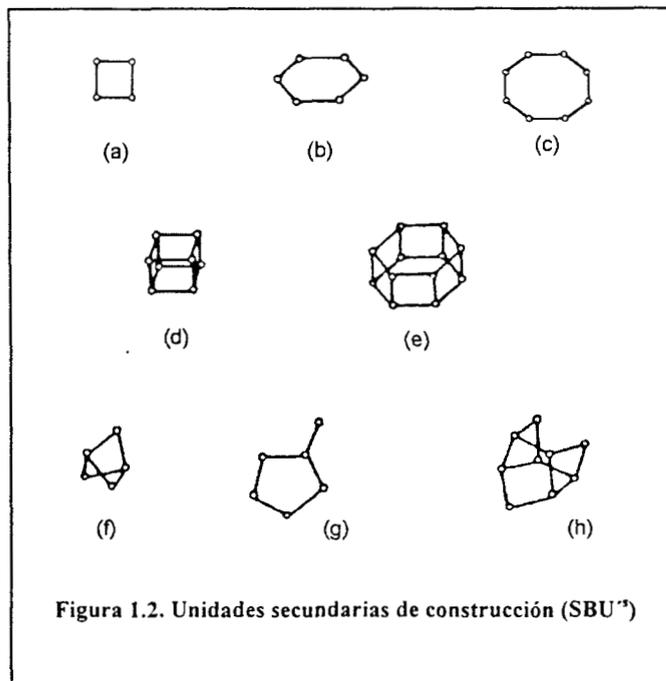




La unidad básica de construcción de las zeolitas está constituida por tetraedros, generalmente de silicio y de aluminio (SiO_4 y AlO_4^-) en donde los oxígenos están dispuestos en los vértices de este cuerpo geométrico (figura 1.1).

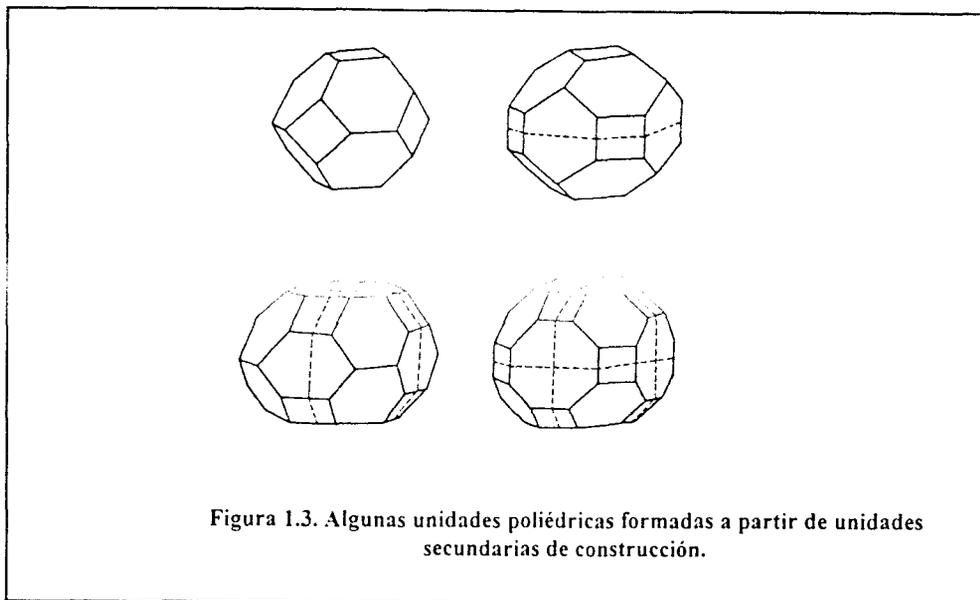


La complejidad de las estructuras de los aluminosilicatos se debe a las muy variadas formas en que se enlazan los grupos tetraédricos. Estos tetraedros se unen entre sí compartiendo los átomos de oxígeno para formar las unidades secundarias de construcción que a su vez, su simple combinación, conducirá a las diferentes estructuras cristalinas de las zeolitas [5]. Meier [6] basado en estudios cristalográficos propuso que las estructuras de las zeolitas eran el resultado de la combinación de 8 unidades secundarias de construcción (SBU^s), las cuales se muestran en la figura 1.2.

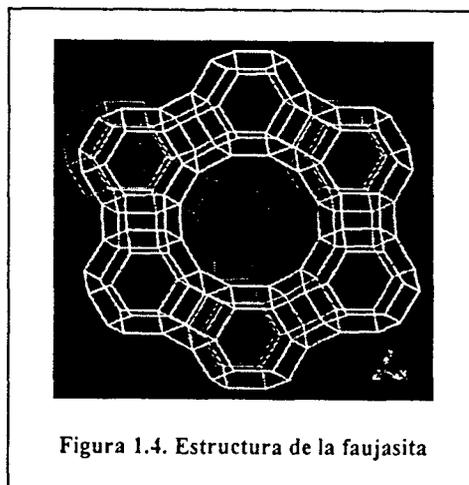




Sin embargo, en algunos casos, la estructura puede describirse de manera más fácil a través de unidades poliédricas como las que se muestran en la figura 1.3.



Existen zeolitas cuyas estructuras son relativamente sencillas como es el caso de la faujasita (figura 1.4).



En este tipo de representaciones de las estructuras, cada vértice representa un tetraedro TO_4 ($T = Si, Al$); a su vez, cada línea que une dos vértices, representa un enlace entre dos tetraedros por medio de un oxígeno.



1.5.1 ESTRUCTURA DE LA MORDENITA

Generalidades.

Otras designaciones:

Ptiolita, Arduinita, Flokita.

Composición Química.

Fórmula típica en forma de óxidos:

$Na_2 \cdot Al_2O_3 \cdot 10SiO_2 \cdot 6H_2O$

Contenido típico de la celda unitaria:

$Na_8[(AlO_2)_8(SiO_2)_{40}] \cdot 24H_2O$

Variaciones:

Si/Al = 4.17-5.5; Na, Ca > K

Datos cristalográficos.

Simetría: $C_{2v} \times C_2 \times C_2$

Densidad: 2.10 g/cm^3

Constantes de la celda unitaria (Å):

a = 18.13 b = 20.49 c = 7.52

Grupo: Zeolitas

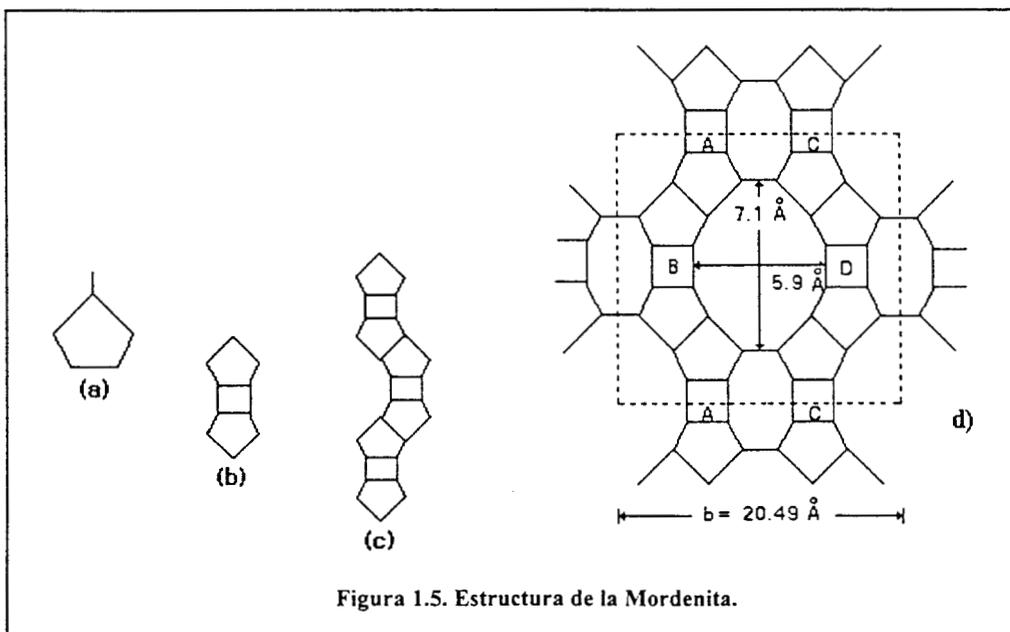
Clase: Silicalitas

Subclase: Tectosilicatos

Año de descubrimiento: 1864

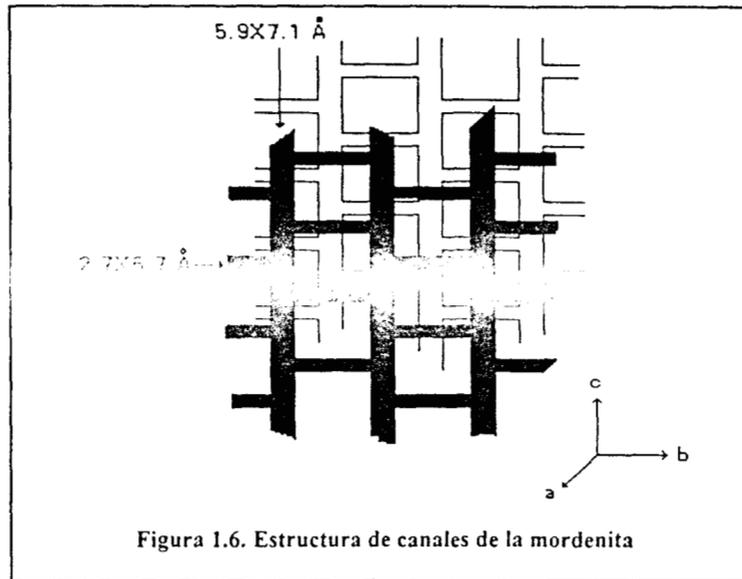
La mordenita presenta relaciones Si/Al ≥ 5 , lo cual la hace muy resistente a tratamientos químicos y térmicos.

Su estructura puede visualizarse a través de unidades básicas formadas por anillos de 5 tetraedros (figura 1.5a) unidos entre sí por anillos de 4 tetraedros (figura 1.5b). La unión de estas unidades forma cadenas (figura 1.5c) que al combinarse entre sí originan las láminas características de la mordenita (figura 1.5d). A su vez, la combinación de estas láminas genera la estructura tridimensional de la zeolita (figura 1.6).





De la misma forma, la unión de cadenas conduce a la formación de dos sistemas de canales de abertura elíptica que se interceptan entre sí (figura 1.6):



- Un sistema de canales grandes, paralelo al eje c, en la dirección [001], al cual se ingresa por anillos de 12 átomos de oxígeno con un diámetro de 5.9 x 7.1 Å.
- Un sistema de canales pequeños, paralelo al eje b, en la dirección [010], al cual se penetra por anillos de 8 átomos de oxígeno con un diámetro de 2.7 x 5.7 Å.

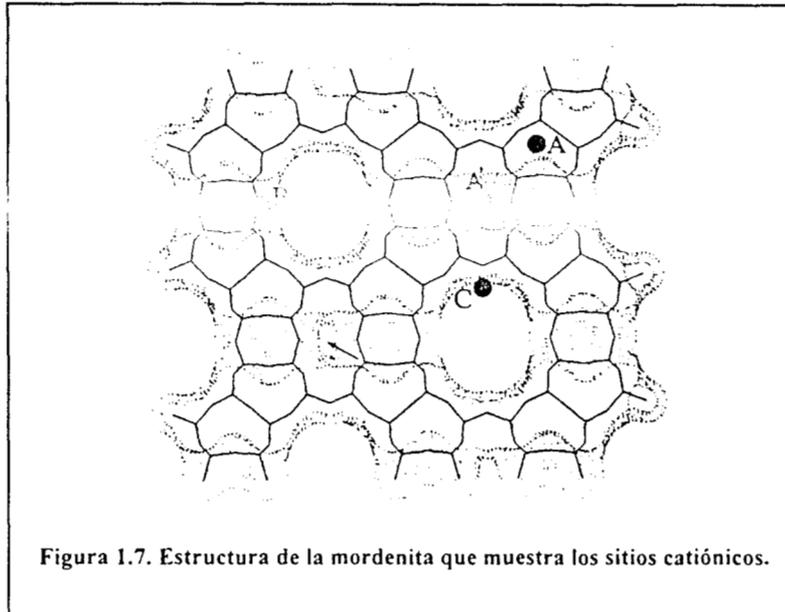
Estos dos sistemas de canales están intersectados entre sí para dar origen a un sistema bidimensional de canales que carece de cavidades.

La representación de la estructura geométrica de la mordenita a lo largo de la dirección [001] se puede ver en la figura 1.7, las uniones ente los átomos se representan con líneas sólidas. Esta estructura compleja, como ya se describió, está constituida por una red porosa formada por canales rectos de sección transversal de 5.9x7.1 Å interconectados con pequeños canales extendidos en la dirección [010] de sección transversal de 3.9 Å.

Existen además canales mucho más pequeños (llamados cavidades laterales) como el que señala la flecha en la figura 1.7 que, debido a su abertura tan pequeña (2.6 Å) y a su alta ocupación por los cationes compensadores de carga, no permiten la entrada de moléculas diatómicas como el N₂. Los cationes localizados en el fondo de estas cavidades están en una situación altamente coordinada y, de esta forma, no representan sitios preferenciales para la adsorción y la polarización. Por esta razón no son considerados como canales en los que se lleve a cabo la adsorción. Además del sitio A', los otros contraiones están localizados en los sitios etiquetados en la figura 1.7 como sigue:



- **A**, en las paredes de las cavidades laterales.
- **B**, en el acceso a las cavidades laterales.
- **C**, en las paredes de los canales principales.



La poblacion relativa de los sitios **A**, **B** y **C** esta regida por varios factores de los que se mencionan a continuacion algunos:

- 1.- La distribucion de la carga negativa en la red.
- 2.- La relacion carga/radio de los cationes que determina su poder de polarizacion.
- 3.- La repulsion cation-cation, que impide la ocupacion simultanea de los sitios **A** y **B**.

Cuando estan involucrados cationes pequenos, la presencia simultanea de todos esos factores resulta en una ocupacion poco uniforme de los sitios **A**, **B** y **C**; por el contrario, cuando se trata de cationes mas grandes (Rb^+ , Cs^+), los sitios **A** y **B** se hacen casi indistinguibles.



1.5.2 ESTRUCTURA DE LA ERIONITA

Generalidades.

Composición Química.

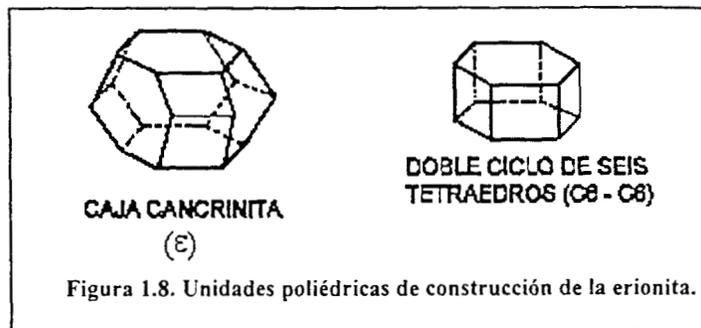
Fórmula típica en forma de óxidos:	$(Ca, Mg, Na_2, K_2)O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot 6H_2O$
Contenido típico de la celda unitaria:	$(Ca, Mg, Na_2, K_2)_{4.5}[(AlO_2)_9(SiO_2)_{27}] \cdot 27H_2O$
Variaciones:	Si/Al = 3.0-3.5, iones alcalinos > iones alcalinotérreos. Posible Fe^{3+} en sitios tetraédricos.

Datos cristalográficos.

Simetría: $R\bar{3}m$	Forma: 240°
Constantes de la celda unitaria (Å):	$a = b = 13.31 \quad c = 16.18$
Grupo: Zeolitas	Subclase: Tectosilicatos
Clase: Silicalitas	Año de descubrimiento: 1890

Erionita y Ofretita

La relación existente entre las estructuras de estas dos zeolitas motivó grandes polémicas. No fue sino en 1967 cuando Bennett y Gard [7], utilizando análisis de rayos X y difracción de electrones, demostraron que si bien las estructuras de la erionita y la ofretita estaban relacionadas entre sí, eran totalmente diferentes una de otra. Estas zeolitas son de simetría hexagonal y sus estructuras pueden describirse a partir del empaquetamiento de ciclos de seis tetraedros. Sus estructuras pueden representarse por la asociación alternada de cajas ϵ o cajas cancrinitas y de dobles anillos de seis tetraedros (C_6-C_6) [8-9] (Figura 1.8). Esta asociación genera columnas, las cuales se unen entre sí a través de anillos de 8 átomos de oxígeno.



Para la ofretita la secuencia de empaquetamiento de las cajas cancrinitas es del tipo AA, esto es, todas presentan la misma orientación. En la erionita, la secuencia de empaquetamiento de las cajas cancrinitas es del tipo ABA; es decir, existe una rotación de 60° entre dos cajas sucesivas (figura 1.9).

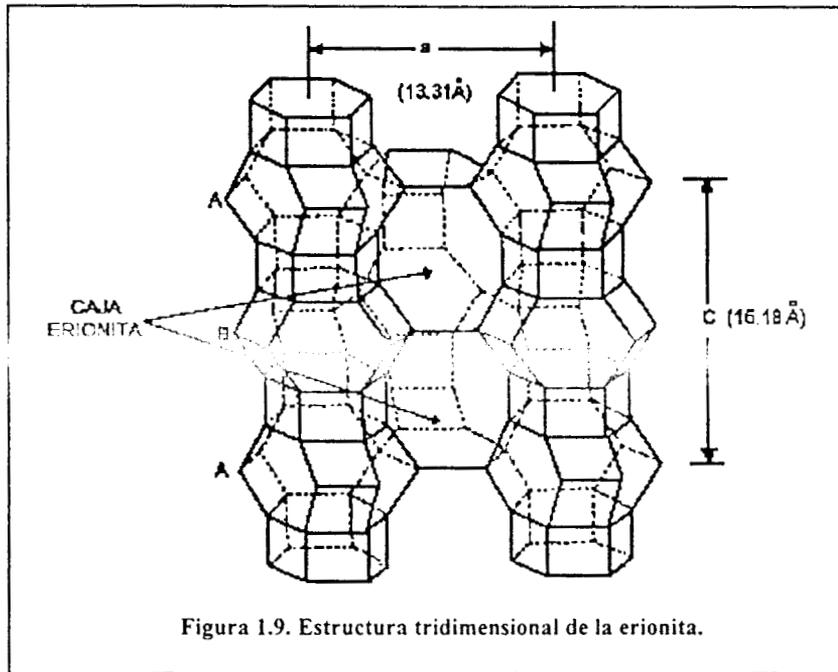


Figura 1.9. Estructura tridimensional de la erionita.

Esto provoca una obstrucción periódica de los grandes canales y da lugar a la formación de cavidades o cajas erionitas, similares a las supercajas α de las faujasitas, accesibles a través de anillos de 8 átomos de oxígeno de abertura libre igual a $3.6 \times 5.1 \text{ \AA}$, paralelas al eje c (figura 1.10).

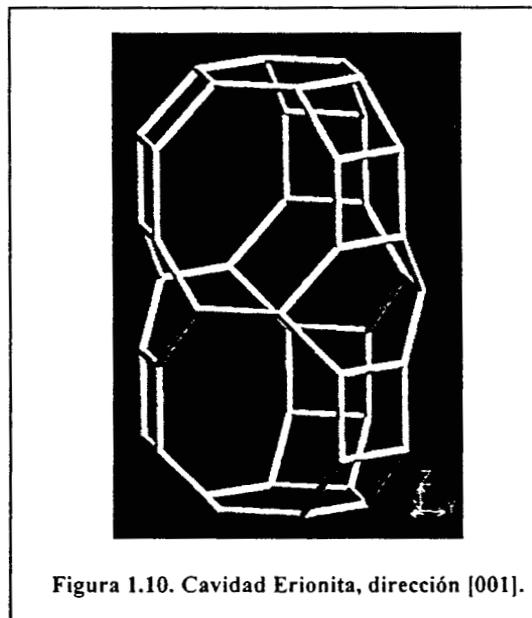
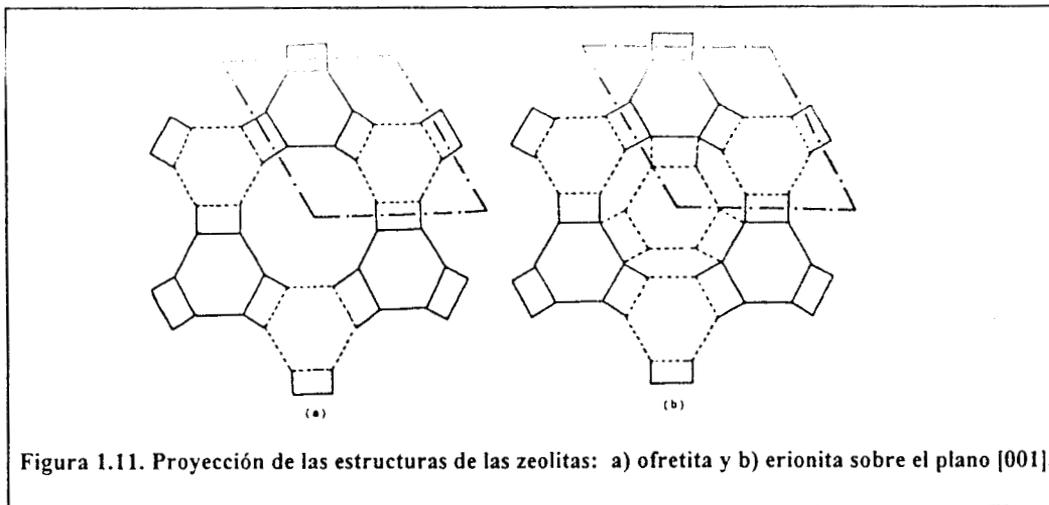


Figura 1.10. Cavidad Erionita, dirección $[001]$.



Al igual que en la ofretita estos sistemas de canales se comunican entre sí a través de aberturas formadas por anillos de 8 átomos de oxígeno. Aunque el parámetro cristalino a es el mismo para ambas zeolitas, la diferencia en el tipo de empaquetamiento hace que la erionita presente un parámetro de celda c dos veces mayor que el de la ofretita. La figura 1.11 muestra la proyección sobre el plano $[001]$ de estas zeolitas. En ella puede visualizarse los grandes canales de la ofretita y la obstrucción de los mismos que se presenta en la erionita.



Las estructuras de la erionita y de la ofretita sólo difieren en el empaquetamiento entre dos cajas cancrinitas sucesivas. Esta diferencia, aparentemente insignificante, altera de manera importante el diámetro de los poros y produce, por ende, grandes diferencias a nivel de tamizado molecular. La erionita sólo permite el acceso de moléculas de hidrocarburos lineales, las cuales pueden difundir en forma tridimensional. Por su parte, la ofretita (al igual que la zeolita Y) permite no sólo el ingreso de moléculas lineales sino también de moléculas mono, bi y trirramificadas.



2.1 ADSORCION EN SOLIDOS MICROPOROSOS

El fenómeno de adsorción se puede llevar a cabo de tal forma que las moléculas adsorbidas en la superficie del sólido lo hacen de manera que la relación entre la masa del sólido cercana a la superficie y la masa total del sólido, sea pequeña y las propiedades físicas y químicas del adsorbente durante el proceso de adsorción no cambian sensiblemente [10-11]. Este es el caso de adsorbentes no porosos o de poros superiores a 100-1000 Å, a los cuales se les puede aplicar con un grado de aproximación aceptable el concepto de adsorbente inerte para la descripción de la fase adsorbida como fase independiente.

Para sólidos microporosos (zeolitas, cribas moleculares, carbones activados, vidrios porosos, algunos silicageles y aluminogeles), las moléculas del adsorbato tienen tamaños comparables con los microporos, siendo en este caso la masa de sólido en contacto con el gas (adsorbato) en relación con la masa total del sólido muy significativa, o sea, que la relación entre la masa del sólido en contacto con el adsorbato y la masa total del sólido, será muy cercana a la unidad. Esto significa que las propiedades del sólido adsorbente cambiarán durante la adsorción, no pudiéndose considerar éste como inerte.

Por otra parte la adsorción en sólidos no porosos o mesoporosos ocurre por la ocupación de la superficie con varias capas de adsorbato, en este caso, el parámetro importante es el área superficial pues el volumen de esta fase es despreciable. La adsorción en sólidos microporosos tiene la particularidad de que, por sus dimensiones, la interacción en los microporos es muy fuerte en cualquier punto del "volumen de adsorción" lo que provoca que la adsorción tenga un carácter de ocupación volumétrica.

Así, por el carácter microscópico de los poros y por su distribución homogénea en la masa del sólido, se puede considerar al adsorbente después de la adsorción como una solución sólida de adsorbato con el adsorbente, la cual sería un sistema monofásico, en contraposición con el caso de adsorbentes no porosos donde tenemos la fase adsorbida y al sólido como fases independientes. Estos dos casos pueden compararse con un sistema coloidal (bifásico) y una solución acuosa monofásica.

Esta distinción entre la adsorción en sólidos microporosos y no porosos es de principio, ya que en el primer caso la adsorción ocurre por recubrimiento de capas de adsorción sobre una superficie, mientras que en el segundo caso es un llenado de volumen, obteniéndose en el primer caso un sistema bifásico adsorbato-adsorbente, los cuales constituyen los casos límites de la adsorción.

Cuando se evalúan las propiedades de sólidos microporosos se deja fuera de consideración el concepto de superficie, ya que en este caso ocurre el llenado del volumen vacío. Cuando las moléculas adsorbidas en este tipo de adsorbentes están bajo una fuerte influencia de los átomos que constituyen el sólido microporoso, el volumen de adsorción es



el espacio vacío más el campo de interacción que aporta el sólido, el cual llena el volumen con intensidad similar (aunque no igual) en todos los sitios ocurriendo el llenado volumétrico, de forma que por lo desarrollada que está la porosidad en estos sólidos se asemeja a una disolución del adsorbato en el seno del sólido adsorbente.

Adsorbentes sólidos.

Los adsorbentes pueden dividirse en no porosos (o macroporosos), mesoporosos, microporosos y mixtos; esta división tiene una significación profunda, pues implica diferencias cualitativas entre los procesos de adsorción en diferentes tipos de adsorbentes. La IUPAC ha propuesto un sistema para diferenciar entre los tamaños de poro y poderlos clasificar; en éste, los microporos son aquellos cuyo diámetro es menor de 20 Å [12]. **Las zeolitas son minerales microporosos** que normalmente están acompañadas de otros materiales que presentan mesoporosidad. Esta combinación de sistemas porosos da origen a un tratamiento diferente a este tipo de adsorbentes. Así, en la realidad se combinan: el recubrimiento de la superficie con la formación de las sucesivas capas de adsorción no olvidando a los procesos de condensación capilar.

2.2 TEORIA DEL LLENADO DE MICROPOROS

Isoterma de Dubinin.

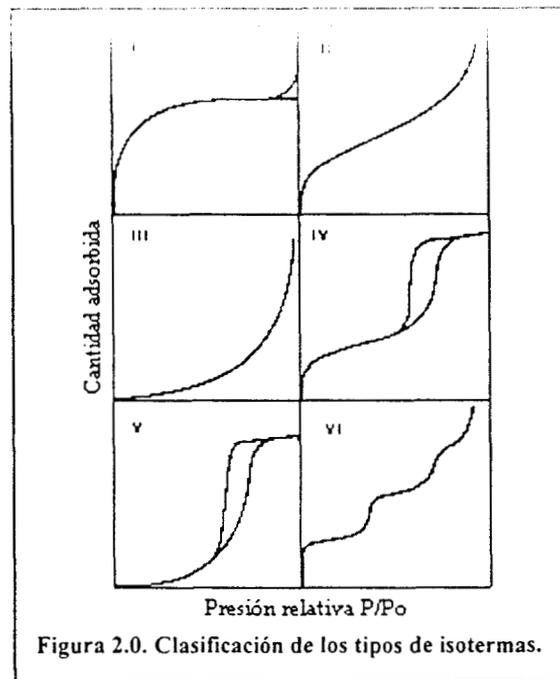
En los adsorbentes microporosos, es decir aquellos cuyos poros son de diámetros de aberturas comparables con los diámetros moleculares del adsorbato, sucede como fenómeno universal independiente de la naturaleza física de la interacción adsorbato-adsorbente que estos microporos del sólido adsorbente manifiestan en toda su extensión espacial (interna al sólido) un campo de adsorción de intensidad comparable para todo el volumen del microporo, a pesar de la posibilidad de que existan centros de adsorción específica, como son los cationes compensadores de la carga que se encuentran en las cavidades y en los canales de las zeolitas [13], lo cual sólo crea una heterogeneidad energética, pero no cambia la esencia de la existencia del campo de adsorción en todo el volumen W del microporo. Este hecho implica que en los microporos la adsorción no es un llenado superficial, con la formación de capas, sino que constituye un fenómeno volumétrico, o sea, se va llenando todo el volumen del microporo de acuerdo con la intensidad del campo en los diferentes puntos del volumen del microporo: W_0 [11].

La existencia de un espacio limitado para la adsorción con un volumen W_0 , implica de inmediato la existencia de una adsorción límite o máxima: n_a^0 , que es el número máximo de moles por gramo de adsorbente que puede acomodarse en el volumen de poro por gramo de dicho adsorbente. El volumen del poro se relaciona, entonces, con la máxima adsorción a través de la densidad del adsorbato líquido ($\rho^* = 34.65 \text{ cm}^3/\text{mol}$ a 77 K para el N_2) a la temperatura del experimento de adsorción de acuerdo con:



$$n_a^o = W_o \cdot \rho^* \quad (1)$$

De acuerdo a la IUPAC [12], las formas de las isotermas de adsorción se clasifican en 6 grupos. Las isotermas más comunes son los tipos I (isoterma tipo Langmuir para sólidos puramente microporosos como lo ilustra la figura 2), II (para sólidos no porosos donde solamente tiene lugar la adsorción en multicapas) y IV (para sólidos mesoporosos en los que tiene lugar la condensación capilar a altas presiones del adsorbente además de la adsorción en multicapas a bajas presiones, figura 2.0) [14].



Sin embargo, las isotermas de adsorción de materiales porosos reales presentan usualmente una combinación de esos tipos. Muy a menudo un material mesoporoso contiene también diferentes cantidades de microporos lo que resulta en grandes cantidades adsorbidas a bajas presiones seguida de la trayectoria normal de una isoterma de tipo IV, figura 2.0.

Obviamente, esto a menudo obscurece el análisis de las isotermas de adsorción porque los procedimientos estándar de análisis, como los modelos de BET y Langmuir, dependen usualmente del conocimiento a priori de la presencia o ausencia de microporos o mesoporos. Esto ocasiona que estos modelos estándar sean utilizados sólo en forma parcial; es decir, no en todo el intervalo de presiones relativas de la isoterma. Existen sin embargo, numerosos trabajos que se encargan del estudio de estos casos, normalmente se trata de modificaciones a los procedimientos estándar [14].

CAPITULO 2. EL FENOMENO DE LA ADSORCION.



En el caso de las zeolitas naturales, por lo general, la microporosidad está acompañada de mesoporosidad debido a la presencia de material amorfo y algunas arcillas como montmorillonita. Se han desarrollado numerosos métodos para la cuantificación de la microporosidad (volumen total de microporos, W_0) para carbones activados que también son aplicados al caso de las zeolitas [15], como los modelos de las gráficas "t" de Lippens y de Boer [15], o sus variantes como el método " α " de Sing [12], o bien el método "n" desarrollado por Lecloux [16].

Las propiedades adsorptivas de sólidos microporosos gozan de un amplio espectro de aplicaciones como son las separaciones cromatográficas, en filtros de gases venenosos y como purificación de efluentes industriales. En muchos casos, las propiedades del adsorbente han sido determinadas con anterioridad, pero en otros, el mecanismo de adsorción no está del todo claro.

Dubinin ha presentado un estudio de las propiedades de adsorción de sólidos microporosos a las que dio el nombre de Teoría del Llenado Volumétrico de Microporos (TVFM, siglas en inglés) [11,17]. El autor mostró que las isothermas de adsorción de carbones activados microporosos se describen por la llamada ecuación Dubinin-Radushkevich (DR) y que en términos más generales, la ecuación Dubinin-Astakhov (DA) describe las isothermas de sólidos microporosos de cualquier origen; cabe señalar que la ecuación DR es un caso especial de la ecuación DA.

Stoeckly extendió el concepto de la teoría TVFM sugiriendo que la isoterma de adsorción para una muestra que exhibe una amplia distribución de tamaños de microporos, como en el caso de los carbones activados, puede atribuirse a una distribución heterogénea de sitios microporosos de adsorción [18,19].

Kakei. *et. al.* propusieron la teoría denominada Mecanismo Multietapas de Llenado de Microporos (MSMF, siglas en inglés) argumentando que el modelo de Llenado de Microporos expresado por la ecuación DR no involucra algún proceso de adsorción fundamental [20]. Además, estos autores, hacen una fuerte crítica a la teoría del Mecanismo de Llenado de Microporos en dos Etapas propuesta por Sing *et. al* [21], argumentando que la teoría está incompleta ya que no toma en cuenta los procesos de adsorción llevados a cabo en los supermicroporos.



2.3 SELECTIVIDAD EN EL EQUILIBRIO

Para entender la selectividad en el equilibrio que presentan las zeolitas es necesario considerar la naturaleza de las fuerzas de adsorción. Estas pueden estar comprendidas dentro de las fuerzas de Van der Waals que dependen de las interacciones dipolo-dipolo inducido y fuerzas electrostáticas que incluyen la polarización e interacciones dipolares y cuadrupolares. Las fuerzas de Van der Waals dependen de la geometría de la superficie (microporos en el caso de las zeolitas) pero son sólo afectadas por la naturaleza química del adsorbente y se incrementan cuando la polarización de la molécula del adsorbato es proporcional al peso molecular. Por el contrario, las fuerzas electrostáticas (en las cuales la energía de polarización contribuye en menor grado), requieren de un campo eléctrico en la superficie del adsorbente polar o heterogéneo y la molécula del adsorbato; puede ser dipolar o cuadrupolar.

Sobre una superficie homogénea no polar, por ejemplo: carbón activado, y ciertas zeolitas con alto contenido de SiO_2 , sólo las fuerzas de Van der Waals son importantes; y si los efectos de tamiz molecular son excluidos, las moléculas son adsorbidas con una afinidad que es proporcional a su peso molecular. Por el contrario, muchas zeolitas, sólo por la presencia de cationes intercambiables, son adsorbentes polares. Las moléculas tales como H_2O o NH_3 (dipolares), CO_2 , O_2 y N_2 (cuadrupolares) o aromáticas (interacción de electrones π) son adsorbidas más fuertemente que las especies no polares de similar peso molecular.

Cuando se reemplaza un catión monovalente por un catión bivalente pequeño se incrementa el gradiente del campo eléctrico local de la zeolita. Asimismo, la afinidad con la cual las moléculas polares o cuadrupolares son retenidas, se incrementa cuando la carga del catión aumenta, y disminuye con el radio del mismo. Este efecto puede ser disminuido por la presencia de cierta humedad residual, la cual es retenida más fuertemente sobre la carga más grande de los cationes; con esto se reduce la afinidad para otras moléculas polares.

El patrón general de alta afinidad para hidrocarburos insaturados relacionándolos con parafinas (aromáticos > olefinas > parafinas), y la forma en la cual esta secuencia de actividad puede ser modificada por medio de una desaluminación, puede ser fácilmente estudiada en términos de la polaridad del adsorbente y la estructura electrónica de las moléculas del adsorbato.

Aunque la mayoría de las zeolitas son fuertemente hidrofílicas (debido a que las moléculas de agua son fuertemente polares y pueden interactuar fuertemente con los cationes) las zeolitas con alto contenido de silicio son hidrofóbicas en el sentido de que el agua es adsorbida en menor grado que muchas moléculas orgánicas.

El agua es una especie de bajo peso molecular con relativa baja polarizabilidad. Sobre una superficie no polar donde no exista contribución electrostática, las fuerzas de

CAPITULO 2. EL FENOMENO DE LA ADSORCION.



adsorción obedecen esencialmente, a las interacciones de tipo Van der Waals y el agua es adsorbida en menor proporción que las moléculas orgánicas polarizables [22].

El tamaño y forma de los poros juegan un papel importante en el proceso de adsorción ya que las energías de interacción de Van der Waals son máximas cuando las moléculas penetran justamente por las aberturas de los canales, es decir, cuando los tamaños de las moléculas y de las entradas a los canales, son muy semejantes. Tal es el caso para la adsorción de las n-parafinas en las zeolitas pentasil [23].

Los efectos considerados son más marcados a bajas coberturas donde se excluyen las limitaciones asociadas al adsorbato. Por ejemplo, cuando la cobertura es baja en fase líquida, el efecto de las interacciones adsorbato-adsorbato llega a incrementarse considerablemente y puede jugar un papel muy importante en la determinación de la selectividad. Bajo estas condiciones, la selectividad depende de una manera compleja del tamaño y forma de las moléculas del adsorbato así como también del tamaño y ubicación de los cationes, por lo que es muy difícil predecir los factores de separación. Estos son fácilmente alterados por el cambio de los solventes, así como también, como por la relación Si/Al y la forma catiónica de la zeolita.

Por otro lado es también conocido que la energía de adsorción aumenta considerablemente cuando el proceso de adsorción se lleva a cabo en poros muy estrechos (por ejemplo, el llenado volumétrico de los microporos) [24]. Por un lado, para un sistema dado, el proceso de adsorción óptimo está dado cuando la amplitud del poro es solo ligeramente más grande que el diámetro de la molécula adsorbida. Por otro lado, es probable, que la energía de adsorción disminuya bruscamente cuando se incrementa la amplitud del poro. Estos dos hechos han conducido a señalar a Everett [25] que la determinación de los incrementos en la energía de adsorción a bajos grados de cobertura sería un método efectivo para la estimación del tamaño de poros angostos de una forma determinada. Sin embargo, muy pocos adsorbentes de tamaño y forma de poro uniforme han sido estudiados de esta manera.



2.4 EVALUACION DE LA MICROPOROSIDAD

Para la isoterma del tipo I la cantidad adsorbida después de que se ha completado la monocapa (región horizontal) (n_s), por ejemplo a $P/P_0 = 0.95$, proporciona una medida directa del volumen total de microporos del sólido.

Sin embargo, en ocasiones la microporosidad de un sólido se asocia con una superficie externa considerable y/o con mesoporosidad. Entonces para materiales compuestos por una superficie externa considerable y microporos, la isoterma de adsorción es de tipo II, la cual presenta un incremento apreciable a bajas presiones debido a la adsorción en microporos y una región de histéresis con un lazo y una histeresis. La isoterma del tipo IV y muestra adsorción considerable a bajas presiones que indica la presencia de microporos y un lazo de histéresis que indica la existencia de mesoporos. En ambos casos la adsorción en los microporos se refleja en un incremento importante en el valor de la constante del modelo de BET (C) cuando se compara con los valores de la constante en ausencia de microporos. Por esta razón, el valor de la constante C puede tomarse como un indicador de la presencia de microporos, pero no permite un cálculo de la microporosidad.

2.4.1 METODOS PARA EVALUAR LA MICROPOROSIDAD

PreadSORCIÓN

Consiste en llenar los microporos con un adsorbato adecuado, manteniendo los mesoporos, los macroporos y la superficie externa sin moléculas adsorbidas. Un método tradicional utiliza la preadsorción de n-nonano en el sólido, después, una desgasificación a temperatura ambiente permite que el adsorbato permanezca en los microporos dejando libres los mesoporos y la superficie externa [26]. Entonces por comparación de las isotermas de adsorción de nitrógeno (con solubilidad despreciable en n-nonano) para el sólido original y para el sólido preadsorbido con n-nonano es posible calcular la microporosidad del sólido. Además, utilizando diferentes cantidades de n-nonano preadsorbido es posible detectar que la presencia de microporos conduce sólo a un valor aparente del área específica de un sólido [26].

Método gráfico t

En 1948, Shull encontró que expresando la adsorción en forma normalizada (por ejemplo $t = (n/n_m) \sigma$, donde σ = espesor de la monocapa y n_m = cantidad adsorbida en la monocapa) las isotermas de adsorción de N_2 para varios sólidos coinciden en una sola curva. Posteriormente, de Boer *et al* [27] dieron a conocer una gráfica universal basada en el espesor estadístico de la película adsorbida (t). Existe una desviación en la región de alta presión, por lo que se han publicado varias isotermas estándar, cuya elección depende del valor de la constante del modelo de BET [28]. Sin embargo, como se mencionó



anteriormente, cuando existen microporos la constante C se incrementa, por lo que su valor no permite la selección correcta de una de las isotermas estándar. Un método conveniente para determinar la desviación con respecto a una isoterma estándar es el método gráfico t, el cual proporciona además un valor del volumen microporoso.

Para un sólido no poroso, la gráfica t vs P/P_0 es una línea recta que pasa por el origen, cuya pendiente es proporcional al área externa. Para un sólido microporoso la ordenada al origen de la gráfica t permite determinar un valor de la microporosidad del sólido. Cuando el sólido contiene mesoporos, la gráfica mostrará una desviación positiva a presiones altas debido a la condensación capilar, en este caso la pendiente es proporcional al área externa y a los mesoporos. En todas las aplicaciones, para la evaluación de la microporosidad, que utilizan isotermas estándar, la buena elección de éstas es de capital importancia para el desarrollo del método [28].

La gráfica de Dubinin-Radushkevich (DR)

La ecuación de Dubinin-Radushkevich permite estimar el volumen microporoso a partir de datos de adsorción en regiones de baja y media presión. El tratamiento representa una adaptación de la teoría de la adsorción de Polanyi [29,30] en el cual el potencial de adsorción A se define por: $A = RT \ln (P_0/P) = -\Delta G$. El grado de llenado de los microporos se designa como $\theta = W/W_0$, donde W es el volumen microporoso en función de P/P_0 y W_0 es el volumen total de microporos. Se postula además que:

$$\theta = \phi (A/\beta) \quad (2)$$

Donde β es un factor de escala (constante de similaridad) que permite que las gráficas de θ contra A para diferentes adsorbentes coincidan con la curva para un adsorbato en particular tomada como estándar. De aquí que β sea una constante característica del adsorbato.

Suponiendo que la distribución de microporos es una gaussiana, Dubinin y Radushkevich llegaron a la siguiente expresión:

$$W/W_0 = \exp [- B (RT/\beta)^2 \log^2 (P_0/P)] \quad (3)$$

Donde $B = 2.303R^2/\kappa$ y κ representa el ancho de la distribución y está determinado por la estructura porosa del sólido. En forma lineal, la ecuación (3) se transforma en:

$$\log W = \log W_0 - D \log^2 (P_0/P) \quad (4)$$

W puede obtenerse a partir del volumen adsorbido ($W = n/\rho^*$), tomando ρ^* como la densidad del adsorbato líquido. Por lo tanto, una gráfica de $\log W$ contra $\log^2 (P_0/P)$ debe ser una línea recta cuya ordenada al origen es el volumen total de microporos.

CAPITULO 2. EL FENOMENO DE LA ADSORCION.



La ecuación DA, como ya se mencionó, es aplicable en forma más general:

$$\ln W = \ln W_0 - (A/E_0)^n \quad (5)$$

donde A = potencial de adsorción.

E_0 = Energía característica de la adsorción.

n = Parámetro de ajuste característico del sistema.

Como un caso especial, cuando $n=2$, la ecuación DA se reduce a la ecuación DR.

Un procedimiento para determinar el valor de n y E_0 consiste en proponer valores enteros de n entre 1 y 6, después es necesario graficar $\ln W$ vs A^n , el valor correcto de n estará dado por la ecuación que más se ajuste a una línea recta. Sin embargo, existe en la literatura un método más exacto para la determinación del valor de n [11].



3.1 TECNICAS PARA LA IDENTIFICACION DE MINERALES ZEOLITICOS

Los minerales zeolíticos son identificados, en un principio, mediante sus cristales. Un simple análisis químico no permite una identificación efectiva puesto que existen zeolitas diferentes con una composición química semejante. Algunas zeolitas pueden ser identificadas con un cuidadoso análisis visual; sin embargo, la mayoría de ellas tienen tamaños de grano de nivel microscópico. La identificación positiva y un análisis semicuantitativo deben ser efectuados en un laboratorio. Los principales métodos de identificación de zeolitas son la Difracción de rayos X (DRX), la Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) y la de Transmisión (MET) y en menor medida el Análisis Termogravimétrico (ATG).

3.1.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)

Cuando un haz de rayos X incide en la superficie de un cristal a cierto ángulo θ , una parte es dispersada por la capa de átomos de la superficie. La porción no dispersada del haz penetra en la segunda capa de átomos, donde de nuevo una fracción es dispersada y el resto pasa a la tercera capa. El efecto acumulativo de esta dispersión de los centros regularmente espaciados de un cristal es la difracción del haz de rayos X.

La suma de todas las ondas dispersadas da una figura de difracción característica de cada sustancia cristalina; dichas figuras se utilizan en la identificación y determinación de estructuras atómicas y moleculares.

Las condiciones necesarias para que se produzca difracción vienen determinadas por la ecuación de Bragg:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (6)$$

donde:

- n : orden de reflexión
- λ : longitud de onda
- d : distancia entre planos cristalinos
- θ : ángulo de incidencia de la radiación

Esta ecuación se cumple a tal grado que es posible utilizarla en la determinación de distancias reticulares, con gran precisión.

Siendo las zeolitas sólidos cristalinos, presentan patrones de difracción de rayos X característicos, los cuales pueden utilizarse:

CAPITULO 3. TECNICAS DE CARACTERIZACION.



-cualitativamente: para identificar la zeolita y detectar la existencia de otras formas cristalinas.

-cuantitativamente: para determinar el grado de pureza y/o cristalinidad y los parámetros de la celda unitaria.

Aunque es una de las técnicas más utilizadas en evaluaciones cuantitativas, la difracción de rayos X presenta el inconveniente de que dichas determinaciones se hacen en forma relativa, por comparación de las intensidades de ciertos picos de difracción de la zeolita en cuestión con las de una muestra patrón la cual se considera perfectamente pura y cristalina. Para una evaluación cuantitativa debe tenerse como cuidadosa en la selección de los picos de difracción cuyas intensidades van a compararse ya que algunos picos, especialmente las que se encuentran a bajos ángulos de difracción, varían sensiblemente de intensidad con el grado de hidratación de la zeolita.

La difracción de rayos X es el método más ampliamente utilizado ya que es el más confiable para la identificación y semicuantificación de zeolitas. Este método tiene un alto grado de exactitud y puede ser empleado para la identificación individual de zeolitas presentes en un mineral tanto zeolítico como no zeolítico. Este tipo de análisis es una prueba no destructiva por lo que la muestra se puede volver a utilizar para otros análisis. El método se muestra menos eficaz cuando se tienen mezclas de minerales, en cuyo caso, el límite de detección de una zeolita está por debajo de 5%.

Durante el análisis se debe usar una muestra pulverizada que sea representativa. Se puede realizar un barrido a una velocidad de $1^\circ (2\Theta)$ por minuto, usualmente un barrido de 2 a 16° es adecuado para identificar todas las zeolitas comunes y muchas arcillas, pero es necesario un barrido de 2 a 35° para identificar todas las zeolitas y las impurezas.

3.1.2 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB)

El microscopio electrónico de barrido es efectivo para identificar minerales zeolíticos y establecer su tamaño, forma, génesis y marco mineralógico; sin embargo, en ocasiones es necesario amplificar varios miles de veces la imagen para poder realizar un buen análisis. Se deben usar muestras representativas para evitar resultados engañosos. Los datos proporcionados por ésta técnica son útiles para entender los mecanismos de la transformación del vidrio volcánico a los cristales de zeolitas. La forma, el hábito, el tamaño y relaciones espaciales de los constituyentes de los minerales pueden ser fácilmente observados sin romper los agregados; también es posible evaluar su textura. El análisis MEB es relativamente lento y costoso y requiere a menudo que el operador tenga amplia experiencia.



Descripción general de la morfología de las zeolitas a través de la MEB.

A partir de los trabajos de Mumpton [31] y Gottardi [32] podemos mencionar de una manera general las características morfológicas de las zeolitas involucradas en este trabajo.

Clinoptilolita.

La clinoptilolita que proviene de rocas sedimentarias se presenta generalmente como placas de varias micras de longitud y con un espesor de 1-2 micras. Algunos cristales muestran características de la simetría monoclinica y pueden tener forma de "bataki" como la que se presenta en la heulandita que proviene de drusas y cavidades balsáticas. Existen asociaciones que comprenden granos muy gruesos, en este caso se dice que la zeolita probablemente se formó en agua dulce.

En algunos casos, la clinoptilolita puede coexistir con incrustaciones de probable montmorillonita. También es común encontrar la presencia de una segunda fase que se presenta como hilos delgados, tal fase es mordenita. Existe información de distintos investigadores que dice que la clinoptilolita puede tener placas muy angostas o bien, parecer listones más que placas u hojas. En general, el hábito monoclinico de la clinoptilolita es fácilmente reconocible en el microscopio.

Erionita.

Hasta 1958, la erionita fue considerada como un mineral raro que se encontraba en forma de "masas lanosas". La microscopia electrónica aplicada a este material demuestra que forma conjuntos de fibras estrechamente empacadas en forma de escobillas, también contiene formaciones aciculares; esta formación se presenta en muestras que provienen de depósitos de lagos salinos y pueden tener una longitud de 10-20 μm y un espesor de 1-3 μm . A menudo forma compactos fieltros.

La naturaleza astillosa de las agujas de la erionita es fácilmente vista al microscopio así como las formaciones que parecen escobillas, es decir aquellas en la que cada aguja se divide en otras más pequeñas. En otros casos la erionita se presenta como "barras" con simetría hexagonal, en otros más extraños se pueden ver agregados fibrosos en forma de "frijol".

Mordenita.

Como se mencionó anteriormente la mordenita es un constituyente de al menos todas las tobas ricas en clinoptilolita. Se manifiesta en forma de fibras "curvas". Las fibras de mordenita son extremadamente delicadas ya que se tienen relaciones longitud:ancho



mayores a 100. Es común encontrar asociaciones de fibras entrelazadas formando una especie de “nidos de rata”.

La mordenita que proviene de depósitos de lagos salinos contiene agujas relativamente gruesas y dispuestas en agregados aciculares.

En la microscopia electrónica de barrido existe un problema enfadoso que consiste en poder diferenciar entre las fibras de mordenita y las de erionita pero afortunadamente son pocos los casos en que estas zeolitas pueden coexistir en un mineral.

3.1.3 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA (IR)

Aunque había sido utilizada previamente en el estudio de algunas zeolitas no fue sino hasta a partir de 1971 con la aparición de la correlación FKS propuesta por Flanigen y colaboradores [33] cuando la espectroscopia IR se generalizó como técnica de caracterización estructural de zeolitas, siendo hoy en día de las más utilizadas para tal fin.

La interpretación de los espectros de IR se basó en el hallazgo de una correlación empírica entre los resultados estructurales obtenidos por DRX y las características de los espectros de infrarrojo. Aunque cada zeolita presenta un espectro típico, se encuentran características comunes para las zeolitas del mismo grupo estructural que contienen el mismo número de unidades secundarias de construcción (SBU^s) tales como dobles anillos, cajas o cavidades y aberturas de poro

De acuerdo con la correlación FKS, las vibraciones estructurales se pueden clasificar en:

- Vibraciones internas de los tetraedros TO₄ o unidades primarias de construcción de la estructura zeolítica, que son insensibles a las modificaciones estructurales.
- Vibraciones principalmente relacionadas con enlaces entre tetraedros las cuales son sensibles a la topología estructural y a la presencia de cúmulos de tetraedros simétricos.

Las principales bandas que se presentan en el IR para las zeolitas son:

- 1.- Vibración de valencia simétrica intratetraédrica (720-650 cm⁻¹)
- 2.- Vibración de valencia simétrica intertetraédrica (750-820 cm⁻¹)
- 3.- Vibración de valencia asimétrica intratetraédrica (1050-1150 cm⁻¹)
- 4.- Vibración de valencia asimétrica intertetraédrica (1250-950 cm⁻¹)

Es importante enfatizar que no se asignan vibraciones individuales para los grupos SiO₄ o AlO₄. Las vibraciones se asignan a los grupos TO₄ y a los enlaces T-O de forma tal



que las frecuencias de vibración representan un promedio de las composiciones Si/Al y de las características del átomo central T. De esta forma la zona de vibración de 300 a 1300 cm^{-1} permite recabar información sobre:

- Modificaciones estructurales
- La relación Si/Al intrarreticular y,
- Los cambios en el orden estructural.

La relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ en las zeolitas tiene influencia tanto en la cantidad y carácter general de las bandas de los espectros IR en la región de frecuencia de oscilaciones de la estructura, como en la magnitud de sus frecuencias.

Al respecto de la banda de mayor sensibilidad se puede decir que corresponde a la banda de oscilaciones de valencia antisimétricas de los enlaces Si-O-Si (Al) con un máximo en la región de 1000-1100 cm^{-1} . A medida que aumenta la relación Si/Al la frecuencia de esta banda aumenta; no obstante, existen algunas excepciones de esta regla, condicionadas al parecer por las sensibilidades de dicha banda y la topología de la estructura de la zeolita. En la tabla 3.0 se muestra la función de frecuencia de oscilaciones de valencia antisimétricas de la cadena Si-O-Si (Al) respecto a la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ en zeolitas de diferentes grupos en donde se puede ver el comportamiento señalado: a mayor relación Si/Al, mayor frecuencia de banda.

Tabla 3.0. Frecuencia del máximo de la banda que corresponde a las oscilaciones de valencia antisimétricas en función de la relación Si/Al.

Zeolitas	Relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	Frecuencia de banda (cm^{-1})
Chabasita	5.48	1042
Erionita	6.64	1060
Clinoptilolita	8.30	1062
Mordenita	10.30	1069

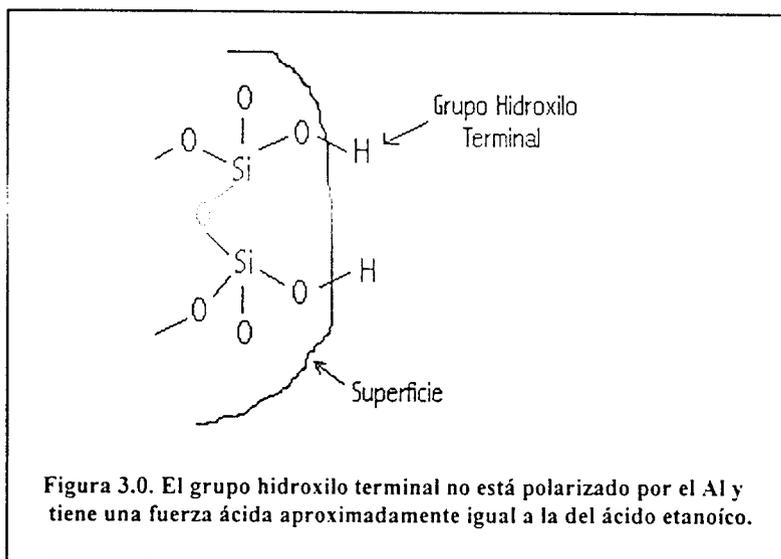
La espectroscopia infrarroja en la región de frecuencias del esqueleto de aluminios y silicios (200-1300 cm^{-1}) es un método sensible en la obtención de algunas características de diferentes zeolitas.

La espectroscopia IR también puede usarse para caracterizar varios aspectos de una zeolita, incluyendo:

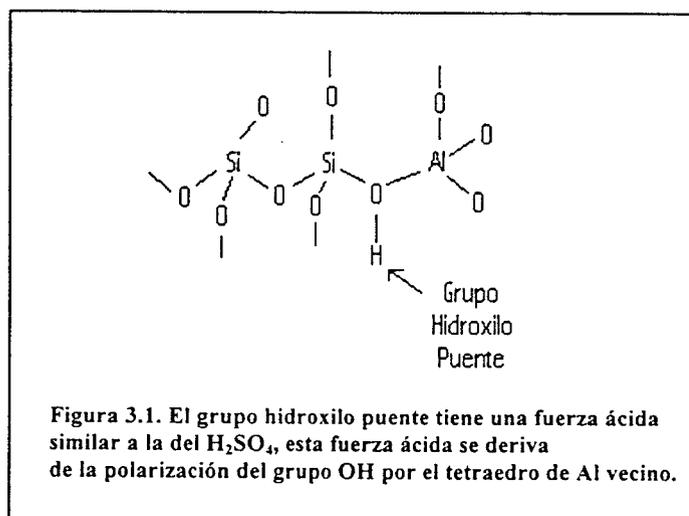
- La naturaleza de los grupos OH en la estructura y cómo, al introducir nuevos cationes, se puede afectar la fuerza de los sitios ácidos.
- Las vibraciones del esqueleto de aluminios y silicios.
- Estudiar las zeolitas con especies adsorbidas.



En estudios más detallados de IR se pueden identificar dos tipos de grupos hidroxilo dentro de la estructura. El primero, a 3740 cm^{-1} es un grupo hidroxilo terminal de la superficie (figura 3.0). El segundo entre 3650 y 3550 cm^{-1} son grupos hidroxilos puente (figura 3.1).



Esto también puede usarse para detectar los efectos de la sustitución de cationes dentro de la red. Por ejemplo en la zeolita ZSM-5 (en su forma de Al), las bandas se encuentran a 3740 y 3610 cm^{-1} . En la forma de boro, estas bandas se localizan a 3740 y 3710 cm^{-1} , la banda del grupo hidroxilo puente está a una frecuencia más alta y la fuerza ácida es muy baja.



CAPITULO 3. TECNICAS DE CARACTERIZACION.



Como ya se había mencionado, empleando la espectroscopia IR se pueden examinar las vibraciones de la red y relacionarlas con los tipos de unidades secundarias de construcción (SBU^s), el efecto de la temperatura y la hidratación, y la influencia de moléculas adsorbidas entre otras aplicaciones.

Como un caso particular del empleo del IR para caracterizar zeolitas está el trabajo hecho por F. Geobaldo *et. al.* [34]. En él se describe que las moléculas de N₂ interaccionan con centros positivos (H⁺, Li⁺, Na⁺, K⁺, Rb⁺ y Cs⁺) presentes en mordenitas intercambiadas.



4.1 IDENTIFICACION DE LOS MINERALES

Los minerales zeolíticos de partida provienen de los yacimientos de Agua Prieta en el Estado de Sonora (erionita) y de Cruillas en el Estado de Tamaulipas (mordenita).

La identificación de los minerales zeolíticos fue hecha por análisis de difracción de rayos X (método de polvos) utilizando un Difractómetro marca Siemens con radiación monocromática CuK_α en un rango 2θ de 4 a 50° .

4.2 ACONDICIONAMIENTO Y PURIFICACION

Se sabe que todo mineral zeolítico que proviene directamente del yacimiento contiene infinidad de impurezas; algunas de ellas son, desde el punto de vista económico, fácilmente eliminables; sin embargo, existen otras cuya remoción podría resultar cara y complicada.

La primera operación del acondicionamiento del mineral consiste en una molienda realizada en un molino de bolas para obtener, mediante tamizado, el tamaño de partícula deseado según el tipo de análisis que se llevará a cabo, en este caso se obtuvo un tamaño comprendido entre 0.250-0.177 mm (número de malla 60-80) que es el tamaño apropiado para llevar a cabo las determinaciones cromatográficas.

Después de haber llevado a cabo la molienda y el tamizado, es necesario realizar una primera operación de purificación del mineral en cuyo caso se lava con agua bidestilada para remover las impurezas solubles. Esta operación se efectuó en una columna de vidrio en donde el agua se introduce por la parte baja; es decir, a contracorriente. La operación de lavado termina cuando el agua de salida no presenta alguna turbiedad.

En el caso de los minerales de Cruillas y Agua Prieta se realizó un segundo proceso de purificación que consistió en un tratamiento con una solución de NaOH 0.5N a temperatura ambiente durante tres horas; esto con el fin de remover la mayor cantidad posible de materia detrital. Esta operación se llevó a cabo por agitación en un rotavapor. La relación utilizada fue 1gr de sólido:10ml de solución.

4.3 INTERCAMBIO IONICO

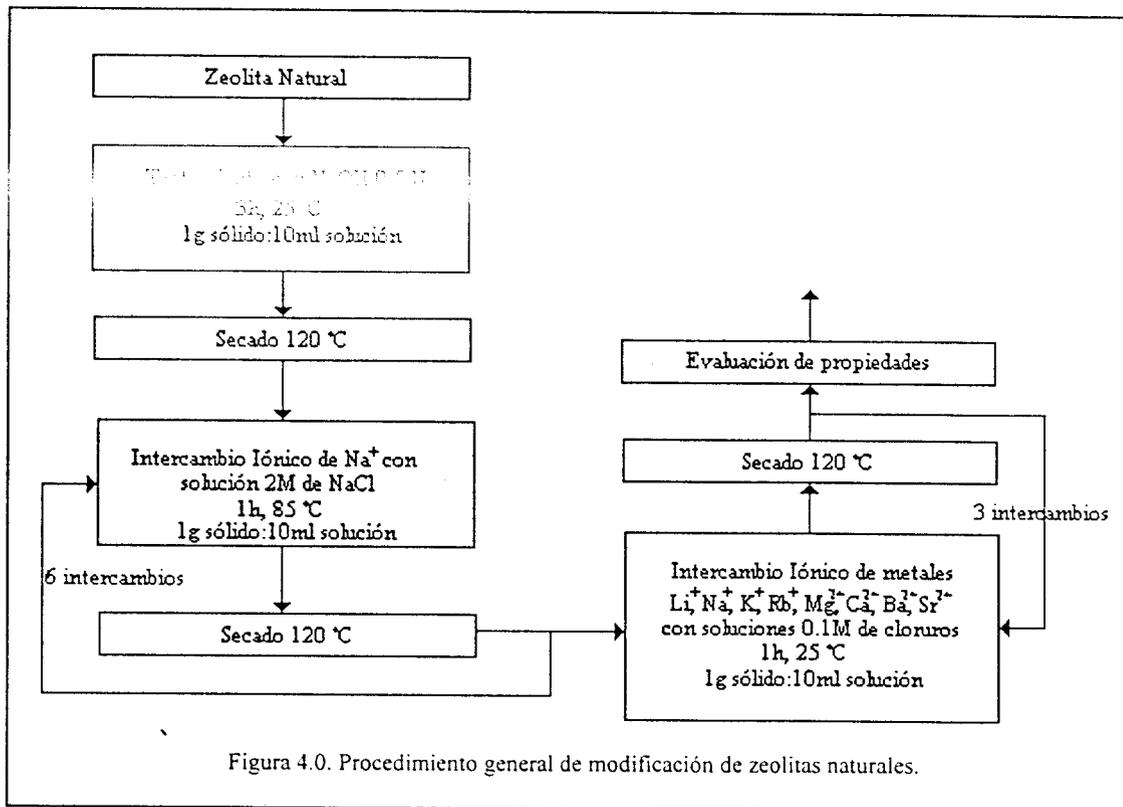
Dado que los cationes sodio presentan gran movilidad dentro de las estructuras zeolíticas se pueden intercambiar fácilmente por otros cationes. Basados en la premisa anterior se procedió a intercambiar distintos cationes en los minerales mencionados utilizando el proceso descrito en el esquema de la figura 4.0.

Para mejor comprensión en lo sucesivo se adoptó la siguiente notación para diferenciar los distintos adsorbentes obtenidos:

Z-M



Donde Z indica el tipo de zeolita siendo MO, mordenita y ER, erionita. M representa el tipo de catión intercambiado siendo Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ los metales alcalinos y Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} y Ba^{2+} los metales alcalinotérreos. De esta manera una notación MO-K describe a la mordenita intercambiada con potasio. Todos los procesos de intercambio se realizaron en agitación en un rotavapor.



4.4 MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO

Morfología y análisis químico.

Una muestra de los diferentes adsorbentes obtenidos se desgasificó a temperatura ambiente en un vacío de 1×10^{-4} torr. Posteriormente se recubrieron por "sputtering" con una capa de una aleación oro-paladio para asegurar su conductividad eléctrica, se colocaron sobre una película adherente de carbono en discos portamuestras y se examinaron en un Microscopio Electrónico de Barrido Stereoscan LEO 440 acoplado a un sistema de microanálisis EDS.

El microanálisis químico se realizó directamente en los cristales de mordenita y erionita que presentan estructuras filiformes [31,32]. También se analizó la composición



química de los cristales de clinoptilolita, que se presenta en forma de grandes bloques o placas [31-32].

4.5 OBTENCION DE LOS ESPECTROS DE ABSORCION EN EL I.R

En la obtención de los espectros de infrarrojo de las zeolitas en estudio se utilizó la siguiente técnica: 1 mg de zeolita se mezcló con 99 mg de KBr y se formó una pastilla de 7mm de diámetro. El KBr se deja, antes de ser utilizado, durante 10 horas a 393 K a fin de evitar su hidratación. Los espectros fueron obtenidos en un espectrofotómetro marca Nicolet Magna 750 con transformada de Fourier (FT-IR) con una resolución de 4 cm^{-1} y un número de barridos de 32 barridos.

4.6 DETERMINACIÓN DE LAS ISOTERMAS DE ADSORCIÓN DE N_2 A 75.25 K

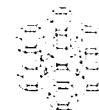
La determinación de las isotermas de nitrógeno a 75.25 K se llevó a cabo en un equipo volumétrico de adsorción Micromeritics ASAP 2000 totalmente automatizado bajo el siguiente procedimiento:

Para la obtención de las isotermas de adsorción es importante que las muestras estén totalmente desgasificadas a fin de poder asociar sus propiedades exclusivamente al adsorbente mismo y no a factores que puedan ejercer alguna influencia sobre la adsorción como es la retención de humedad. Por otra parte, es bien conocido que cuando una zeolita se calienta bruscamente, las moléculas de agua ocluidas dentro de ella pueden salir muy violentamente ocasionando una destrucción parcial de la estructura zeolítica; para evitar esa situación, los adsorbentes fueron calentados desde la temperatura ambiente hasta 393 K con una velocidad de calentamiento de 5 K/min, esta temperatura se mantuvo por tres horas y después el calentamiento se incrementó nuevamente hasta alcanzar la temperatura de activación que fue de 553 K durante tres horas. Para mejorar la desgasificación es necesario utilizar un vacío de 1×10^{-4} torr. Después de la desgasificación se realizaron las mediciones correspondientes para la obtención de las isotermas. Para la caracterización textural y la evaluación de propiedades de los adsorbentes se utilizaron los métodos de BET, Langmuir y Dubinin-Radushkevich.

4.7 EVALUACION DE LA SEPARACION CROMATOGRAFICA DE LA MEZCLA O_2/N_2

La cromatografía de gases no solamente es un método rápido y exacto de análisis, sino que también es un método rápido de investigación fisicoquímica de la adsorción en la superficie de separación gas-sólido.

A partir de los datos cromatográficos podemos disponer de un método para determinar la constante de equilibrio de las isotermas de adsorción, los calores de adsorción y finalmente la superficie específica de los adsorbentes, por el método conocido de



volúmenes de retención absolutos, para un adsorbente de la misma naturaleza y una estructura geométrica parecida.

Para la evaluación cromatográfica de la separación de O₂ y N₂ del aire se utilizó un cromatógrafo de gases Pye Unicam con detector de conductividad térmica (TCD). Los adsorbentes se introdujeron en una columna de acero inoxidable de 1 metro de longitud y 1/8" de diámetro donde fueron activados *in situ* a distintas temperaturas en un flujo constante de 30 ml/min. de helio durante 3 horas. La activación tiene la finalidad de remover las moléculas, como el agua, que se encuentran previamente adsorbidas.

Para verificar la disponibilidad del aparato se realizaron inyecciones sucesivas de los gases analizados hasta obtener una variación de ± 0.01 min en los tiempos de retención.

La determinación de la capacidad de separación de mezclas gaseosas por el método cromatográfico requiere del conocimiento del tiempo muerto (t_m); es decir, el tiempo que necesitan los gases para atravesar la columna sin que hayan sido adsorbidos. Este se determina inyectando una cantidad determinada de un gas que no interaccione con el adsorbente como es el helio.

Todas las evaluaciones de las propiedades de separación de los adsorbentes se efectuaron a 298 K, inyectando 1ml de aire en todos los casos.

Para la obtención de las isotermas de adsorción se inyectaron los componentes gaseosos puros, los datos proporcionados por los cromatogramas se manipularon matemáticamente para obtener las isotermas de adsorción según el método descrito en la literatura [35].

El cálculo de la resolución (R) cromatográfica se realizó por medio de la fórmula:

$$R = 2\Delta l / \Sigma d \quad (7)$$

donde: Δl es la distancia entre los máximos de los picos cromatográficos, en cm.
 Σd es la suma de los anchos de pico a la mitad de sus alturas.

Asimismo, se calculó la selectividad (α) de la columna respecto de la mezcla O₂-N₂ como:

$$\alpha = tr'_{N_2} / tr'_{O_2} \quad (8)$$

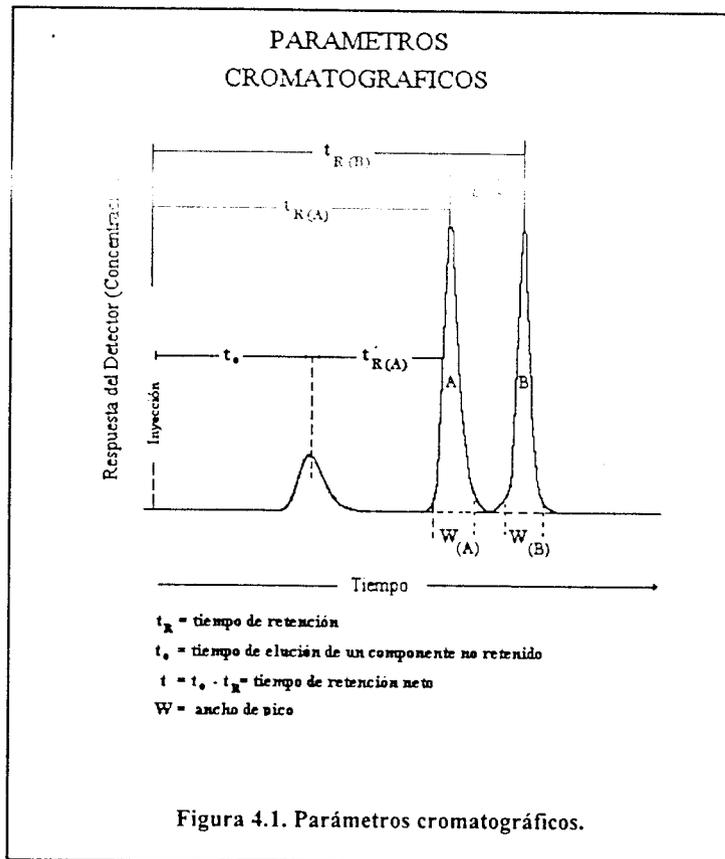
donde: tr'_{N_2} es el tiempo de retención corregido del nitrógeno.
 tr'_{O_2} es el tiempo de retención corregido del oxígeno.



Los tiempos de retención corregidos se calculan a partir de la ecuación:

$$tr' = tr - t_m \quad (9)$$

donde: tr es el tiempo de retención no corregido.

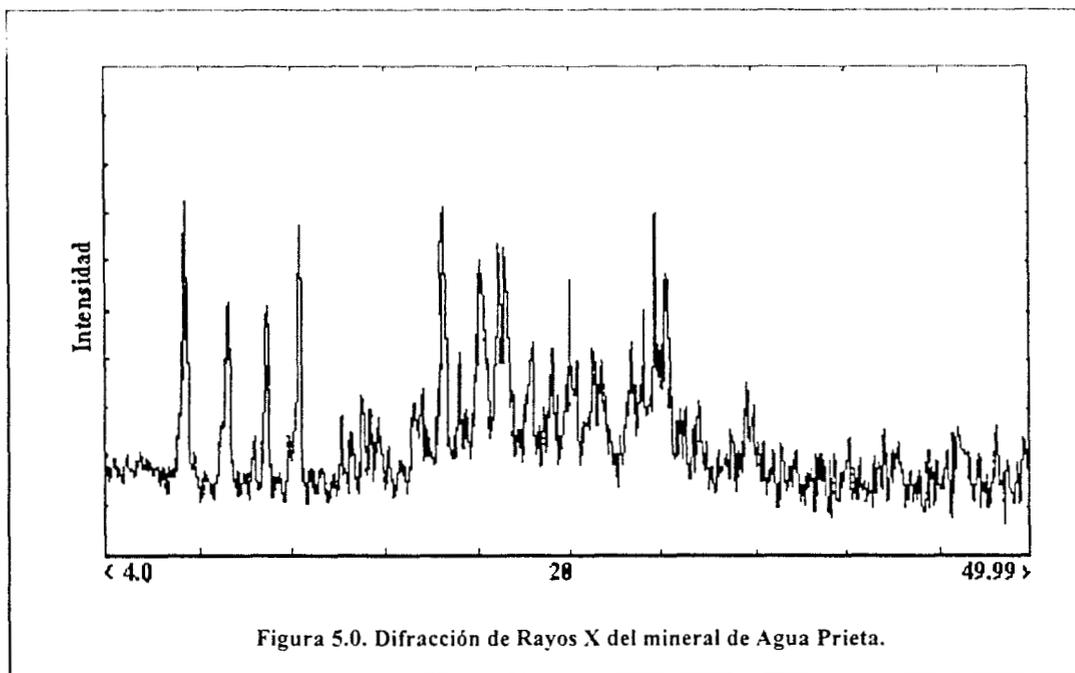


En la figura 4.1 se muestran los parámetros cromatográficos utilizados para el cálculo de la resolución y la selectividad.

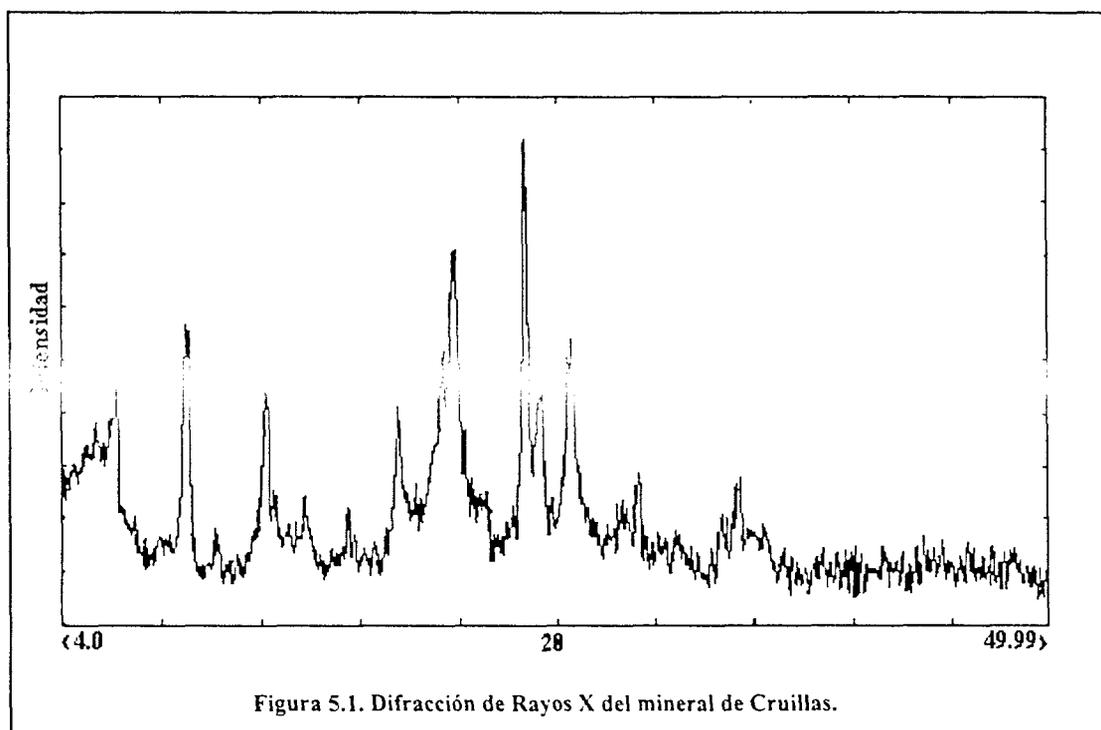


5.1 ANALISIS DE DIFRACCION DE RAYOS X

En la figura 5.0 se muestra el patrón de difracción de Rayos X para el mineral de Agua Prieta, Sonora. En este mineral se identificó a la erionita como fase mayoritaria, además se encontró que está acompañada de clinoptilolita en menor proporción. La identificación de las fases se llevó a cabo por comparación de los distintos picos de difracción con un patrón (tarjetas JCPD 22-0854 para erionita y 39-1383 para clinoptilolita).



Por otra parte, en la figura 5.1, se observa el patrón de difracción del mineral zeolítico que proviene del Estado de Tamaulipas; en este caso, la fase mayoritaria corresponde a la mordenita, de igual forma se encuentra acompañada de clinoptilolita, la comparación de este patrón de difracción se hizo con la tarjeta 6-239 de mordenita y 39-1383 de clinoptilolita.



Para asegurarnos de que la cristalinidad de las muestras no era alterada al final de los procesos de purificación e intercambio iónico, fue necesario realizar un análisis de difracción de Rayos X para las muestras MO-Li y MO-Ca. En la figura 5.2 se encuentra la comparación entre estas muestras y el mineral de mordenita. Se puede observar claramente que las intensidades de los picos de difracción de los adsorbentes intercambiados no son alteradas con respecto a las del mineral puro. Según lo anterior se puede asegurar que la cristalinidad permanece invariable a través de los procesos de modificación llevados a cabo.

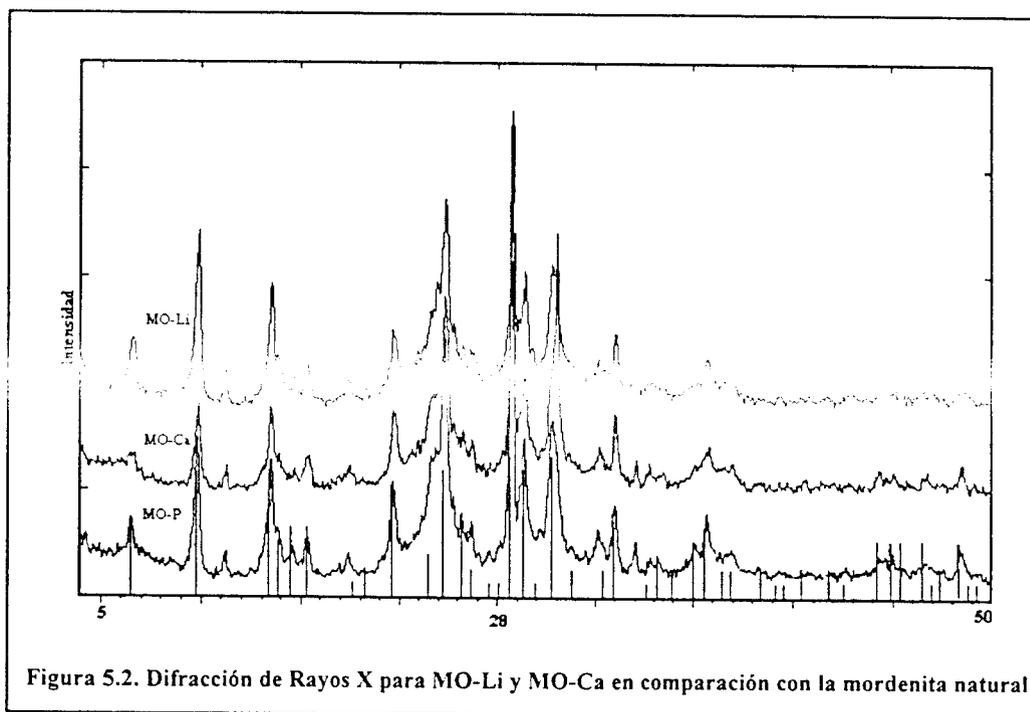
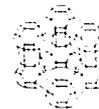


Figura 5.2. Difracción de Rayos X para MO-Li y MO-Ca en comparación con la mordenita natural



5.2 MORFOLOGIA Y ANALISIS QUIMICO

Morfología.

El estudio de la morfología de los minerales tiene como fin demostrar lo que se determinó por medio de la difracción de rayos X: la presencia de dos fases zeolíticas distintas en el mismo mineral.

En la figura 5.3 se muestra la micrografía que demuestra la coexistencia de la mordenita y la clinoptilolita en el mineral del Estado de Tamaulipas. Se pueden observar grandes bloques de simetría monoclinica en forma de ataúd que pertenecen a la clinoptilolita. Del lado izquierdo se aprecia la formación de un conglomerado de fibras muy delgadas típicas de la mordenita.

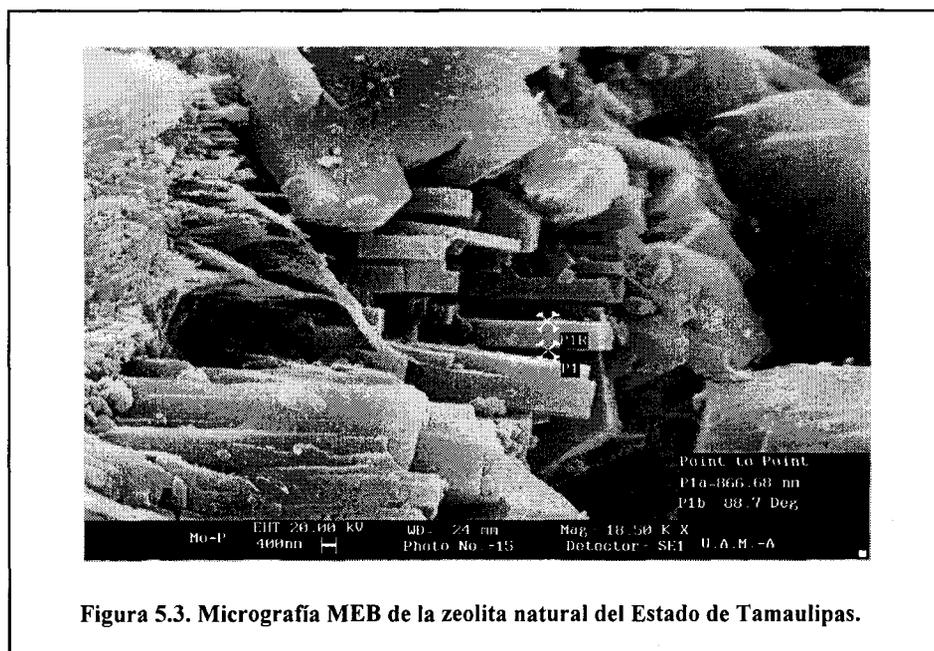


Figura 5.3. Micrografía MEB de la zeolita natural del Estado de Tamaulipas.

En la parte central de la micrografía mostrada en la figura 5.4 se observa la presencia de clinoptilolita mientras que en la parte superior es fácilmente discernible la presencia de fibras muy finas.

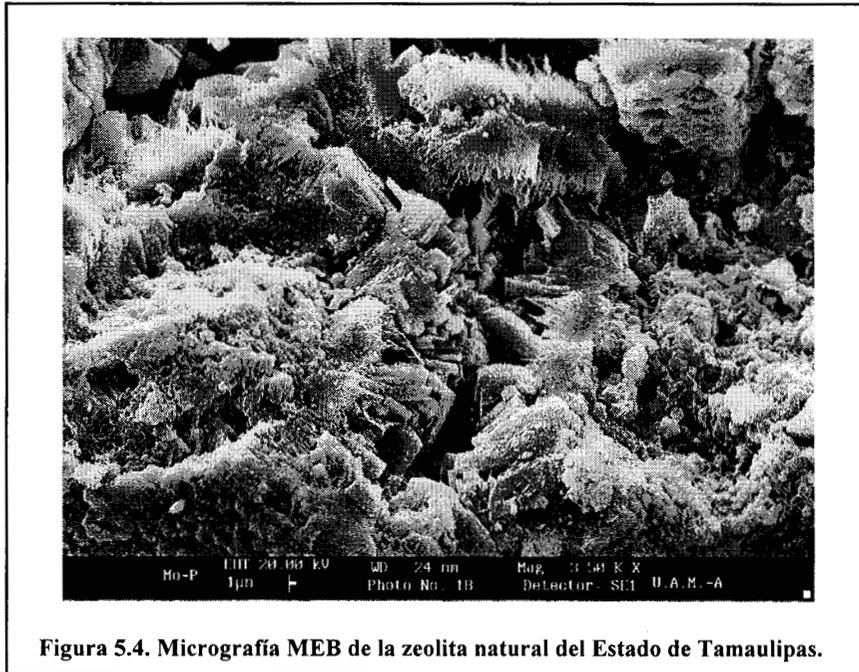
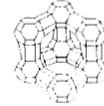


Figura 5.4. Micrografía MEB de la zeolita natural del Estado de Tamaulipas.

En la micrografía mostrada en la figura 5.5 se pueden observar formaciones de tipo escobilla en el mineral de mordenita. Este tipo de formación es el más abundante en el mineral proveniente de Tamaulipas.

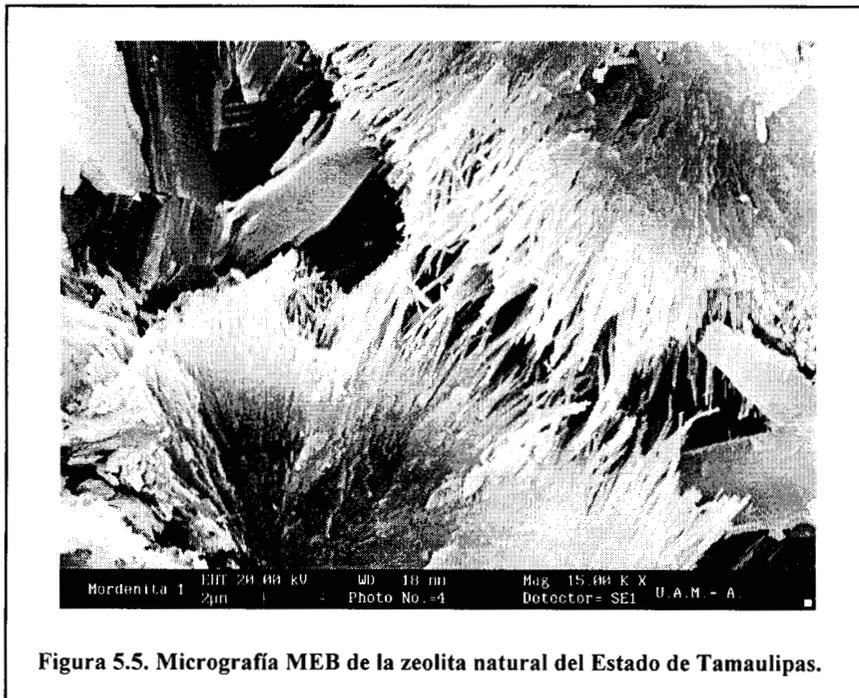
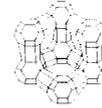


Figura 5.5. Micrografía MEB de la zeolita natural del Estado de Tamaulipas.



En la micrografía de la figura 5.6 puede verse la existencia de erionita en forma de agregados fibrosos en forma de “frijol” y de bloques de clinoptilolita bien consolidados.

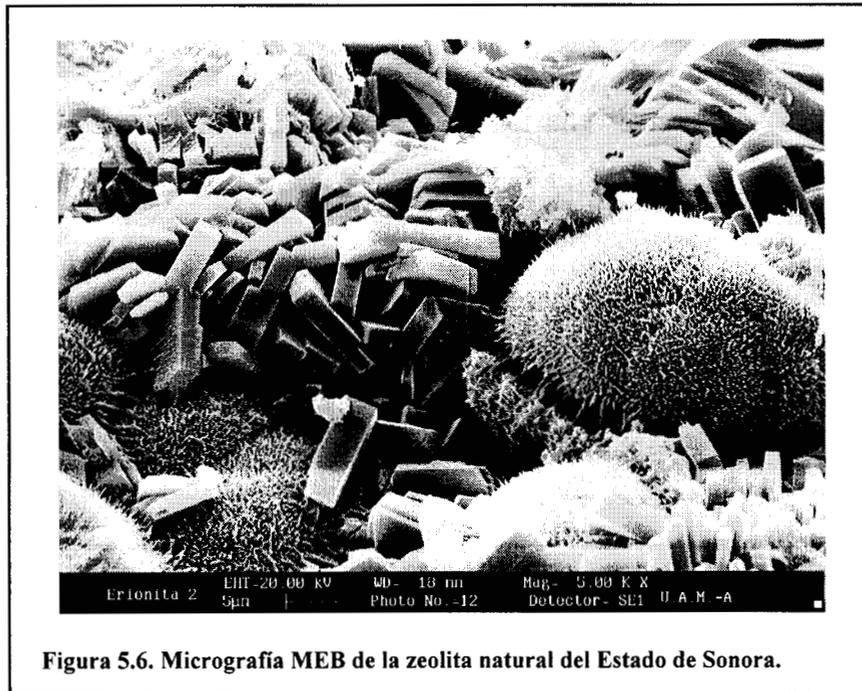


Figura 5.6. Micrografía MEB de la zeolita natural del Estado de Sonora.

En el caso de la erionita, como se puede apreciar en la micrografía de la figura 5.7, existen formaciones aciculares, que son típicas de la erionita que proviene de depósitos de tipo I.

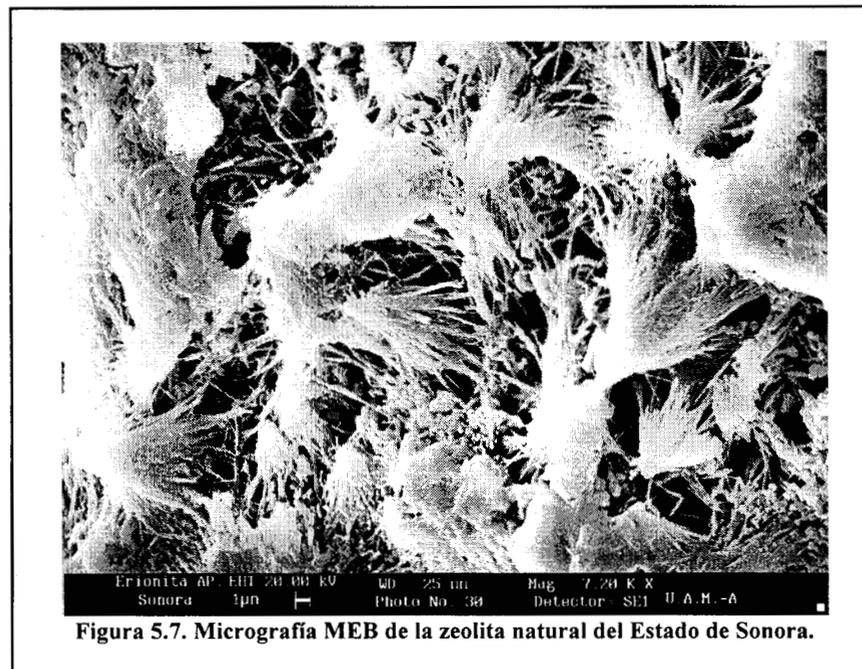
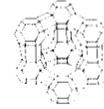


Figura 5.7. Micrografía MEB de la zeolita natural del Estado de Sonora.



En la figura 5.8 se demuestra que la erionita puede existir como fieltros compactos, es decir, como conglomerados de fibras.

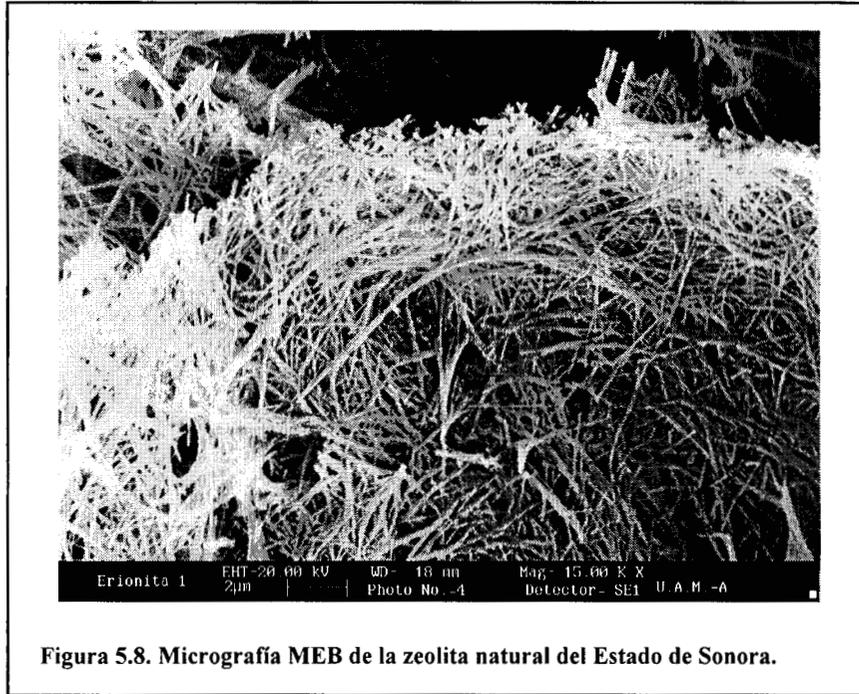


Figura 5.8. Micrografía MEB de la zeolita natural del Estado de Sonora.

En el mineral de Agua Prieta se encontraron formaciones de chabasita cuyos cristales pueden ser cúbicos o rómbicos. En la figura 5.9 se aprecian este tipo de formaciones que fueron encontradas con poca frecuencia.

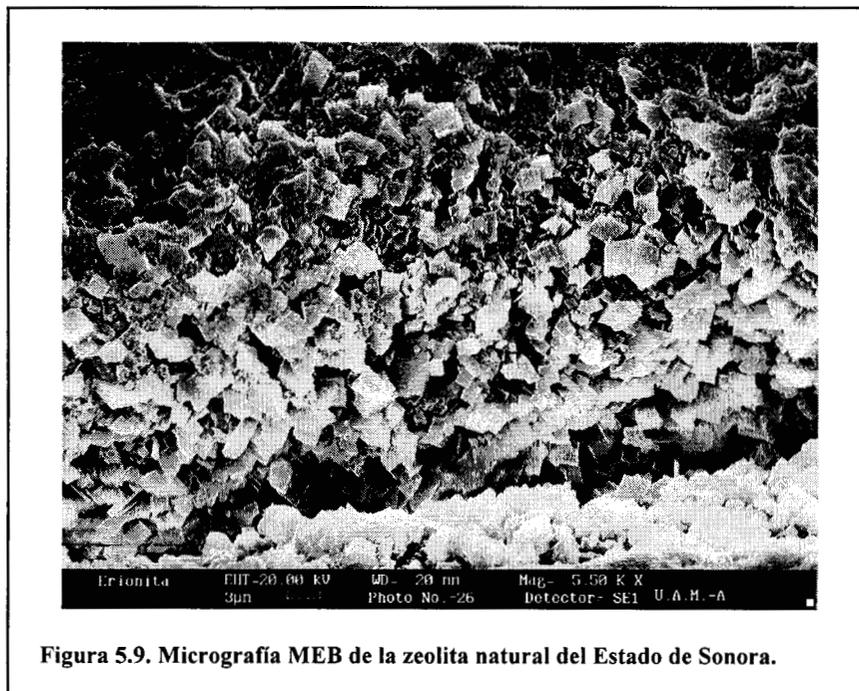


Figura 5.9. Micrografía MEB de la zeolita natural del Estado de Sonora.

CAPITULO 5 RESULTADOS Y DISCUSION.



Cabe señalar que en ambos minerales se encontraron zonas en donde la fase clinoptilolita era muy abundante. La dificultad que representa poder observar al microscopio los cristales de las zeolitas radica en el tratamiento que se le da a las muestras. Es recomendable tomar partículas de un tamaño suficiente que permita una ruptura intencional por la mitad, ya de esta forma, los cristales que se encuentren a lo largo de esta ruptura estarán menos desgastados que aquellos que se encuentren directamente en la superficie.



Análisis Químico.

En las tablas 5.0 y 5.1 se presentan los resultados del análisis químico efectuado en el Microscopio Electrónico de Barrido. Como se explicó anteriormente, el análisis químico se realizó directamente en los cristales de las zeolitas que están presentes en cada mineral. Tanto la difracción de Rayos X como la MEB muestran que cada mineral contiene como impureza a la clinoptilolita.

Se muestran los análisis efectuados a las fibras (mordenita y erionita), a los bloques (clinoptilolita) y a una partícula en bulto: es decir, sin diferenciar a sus componentes. Para observar la estructura de los cristales intercambiados fue necesario utilizar hasta 10,000 aumentos ya que, con los tratamientos efectuados durante los intercambios, los cristales se desgastaban y no permitían una fácil visualización. En el caso de las muestras intercambiadas con rubidio, estroncio y bario no fue posible obtener el análisis químico ya que, para tal efecto, las energías necesarias para excitar los electrones de estos elementos debían ser muy grandes y el equipo no fue capaz de proporcionarlas. Por otro lado el detector no puede realizar análisis de elementos muy ligeros; por esta razón tampoco fue posible llevar a cabo los análisis en las muestras intercambiadas con litio.

Tabla 5.0. Microanálisis químico de las fases presentes en el mineral proveniente de Tamaulipas.

	% atómico							
	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Fe	Si/Al
MO-P F	4.92	0.13	12.43	78.61	0.60	3.28	----	6.30
MO-P B	3.70	0.47	14.43	76.66	0.93	3.76	----	5.31
MO-P P	3.84	0.33	10.80	81.73	0.81	2.50	----	7.56
	% atómico							
MO-Na F	8.95	----	12.14	79.80	----	----	----	6.57
MO-Na B	3.97	0.44	13.41	80.24	0.31	1.63	----	5.98
MO-Na P	7.35	----	10.75	81.90	----	----	----	7.60
	% atómico							
MO-K F	1.31	----	11.74	72.89	14.05	----	----	6.54
MO-K B	1.45	0.40	14.03	72.79	10.18	1.16	----	5.18
MO-K P	1.63	----	11.40	74.62	16.25	0.20	----	6.54
	% atómico							
MO-Mg F	4.41	2.27	12.43	80.88	----	----	----	6.50
MO-Mg B	4.40	0.88	13.66	79.22	0.40	0.40	----	5.80
MO-Mg P	3.56	2.35	12.26	81.83	----	----	----	6.67
	% atómico							
MO-Ca F	5.30	0.40	12.46	77.68	----	4.16	----	6.23
MO-Ca B	3.97	----	14.29	79.04	----	2.69	----	5.53
MO-Ca P	2.55	----	11.06	81.06	----	4.80	----	7.37

F= Fibra (mordenita)

B= Bloque (clinoptilolita)

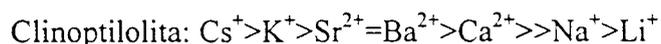
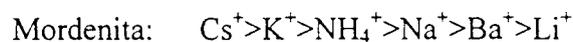
P= Partícula zeolítica

En el caso de la mordenita natural se puede observar (tabla 5.0) que es una zeolita rica en Na y Ca, esto concuerda con lo reportado para mordenitas encontradas en



otros lugares [36]. Por una parte, el análisis mostró que no hay presencia de hierro en este mineral y por otra se puede ver que el calcio es más abundante en la fase clinoptilolita que en la fase mordenita. Para el caso del magnesio, éste es muy abundante en la fase clinoptilolita y, en general, la relación Si/Al se mantiene dentro de los reportado para ambas fases zeolíticas [32]. Sin embargo, la alta relación Si/Al encontrada en el análisis de la partícula bruta demuestra que, además de las zeolitas en estudio, están presentes otras fases que pueden ser compuestos ricos en silicio como el cuarzo que hace que la relación Si/Al aumente.

Cuando el mineral se somete a un intercambio iónico con sodio, se espera un aumento considerable en la cantidad de este elemento en cada una de las fases. Se puede observar que la cantidad de sodio aumenta apreciablemente en la fase mordenita, por el contrario, en la otra fase (clinoptilolita), el intercambio es prácticamente nulo. De manera general, en la fase mordenita, el intercambio de este ion provocó la eliminación total de los iones Mg^{+} , K^{+} y Ca^{2+} ; sin embargo en la clinoptilolita solo se aprecian ligeras disminuciones en la cantidad de los iones K^{+} y Ca^{2+} . El comportamiento anterior puede ser debido a la selectividad que presentan estas zeolitas hacia el intercambio de determinados cationes, según lo reportado en la literatura [37] las selectividades de estas zeolitas son las siguientes:



En efecto, según las selectividades mostradas, los procesos de intercambio iónico con sodio son difíciles en la clinoptilolita. Esto no sucede en el caso de la mordenita.

En lo que concierne a los intercambios con potasio se observa una tendencia diferente. Es posible lograr un alto grado de intercambio, incluso mayor que con el sodio, en ambas fases. Esto también concuerda con las selectividades reportadas. En el caso del magnesio contenido en la clinoptilolita se puede asegurar que se encuentra en posiciones de difícil acceso a los cationes Na^{+} y K^{+} ya que no es posible su reemplazamiento, por lo que su cantidad en esta fase permanece casi invariable.

Por otra parte, puede verse que el único ion que es capaz de sustituir al Mg^{2+} en la clinoptilolita es el Ca^{2+} por lo que se asegura que estos iones ocupan sitios idénticos dentro de la estructura de la clinoptilolita.

En la erionita, según la tabla 5.1, el catión más abundante es el calcio seguido del potasio. La fase erionita presenta altos porcentajes de hierro, generalmente indeseables [38], mientras que en la fase clinoptilolita el hierro no está presente. Se observa que, a diferencia de la mordenita, es difícil remover las cationes Mg^{2+} y K^{+} ; el caso del potasio está claro ya que éste se encuentra localizado dentro de las cavidades cancrinita que son de difícil acceso.

CAPITULO 5 RESULTADOS Y DISCUSION.

Como fue analizado en el caso anterior, la clinoptilolita presenta dificultad para intercambiar los iones Mg^{2+} , pero intercambia fácilmente Ca^{2+} , K^+ lo que hace que la composición de los adsorbentes obtenidos sea más homogénea para estos casos.

Tabla 5.1 Microanálisis químico de las fases presentes en el mineral proveniente de Sonora.

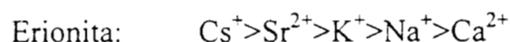
	% atómico							
	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Fe	Si/Al
ER-P (F)	2.35	0.51	12.83	70.33	4.66	5.42	3.91	5.48
ER-P (B)	0.62	0.67	13.02	78.23	1.58	5.88	-----	6.00
Calonites								
ER-Na (F)	13.83	0.69	17.13	67.12	0.42	-----	0.81	3.91
ER-Na (B)	5.57	0.82	14.19	77.14	0.60	1.67	-----	5.43
ER-Na (P)	11.05	0.63	16.19	68.09	1.14	-----	1.14	4.20
% atómico								
ER-K (F)	2.47	0.71	14.46	63.70	18.12	-----	0.55	4.40
ER-K (B)	1.85	1.13	14.43	73.29	7.04	2.25	-----	5.07
ER-K (P)	2.47	0.29	12.09	71.63	13.16	-----	0.37	5.92
% atómico								
ER-Mg (F)	7.50	3.01	16.40	71.20	0.62	-----	1.26	4.34
ER-Mg (B)	3.83	0.84	13.37	79.12	0.71	2.10	-----	5.91
ER-Mg (P)	6.92	3.15	15.85	69.84	2.70	-----	1.52	4.40
% atómico								
ER-Ca (F)	3.91	0.62	17.23	69.65	0.48	7.59	0.52	4.04
ER-Ca (B)	4.16	1.30	14.46	75.81	0.82	3.46	-----	5.24
ER-Ca (P)	4.78	0.74	16.55	69.64	1.58	6.36	0.50	4.20

F= Fibra (erionita)

B= Bloque (clinoptilolita)

P= Partícula zeolítica

La erionita permite altos grados de intercambio con Na^+ , K^+ y Ca^{2+} , pero los intercambios con magnesio son un tanto difíciles. Esto también concuerda con la selectividad reportada para esta zeolita [37]:



La relación Si/Al disminuye drásticamente cuando se analizan las partículas zeolíticas, este caso es contrario al de las mordenitas en donde se encontró un aumento. La disminución de la relación puede deberse a la existencia de otra fase desconocida que es rica en aluminio.

En casi todos los casos analizados se observa una purificación del mineral en cuanto a su contenido de hierro; más de la mitad del hierro presente es removido durante los intercambios con sodio; esto indica que los tratamientos de las zeolitas naturales con soluciones de NaCl conllevan a una purificación en relación a su contenido de hierro según



se describe en algunos trabajos [38]. El hierro remanente puede estar formando parte de la red ocupando posiciones tetraédricas.

Solamente con fines de demostración se incluye un espectro EDS típico (figura 5.10). En este caso corresponde a la comparación entre las fibras de erionita en el mineral sin tratamientos químicos y las fibras de la erionita en el mineral intercambiado con sodio. Se observa claramente un aumento en la intensidad de la señal correspondiente al sodio mientras que la señal de los otros cationes disminuye a causa del intercambio iónico.

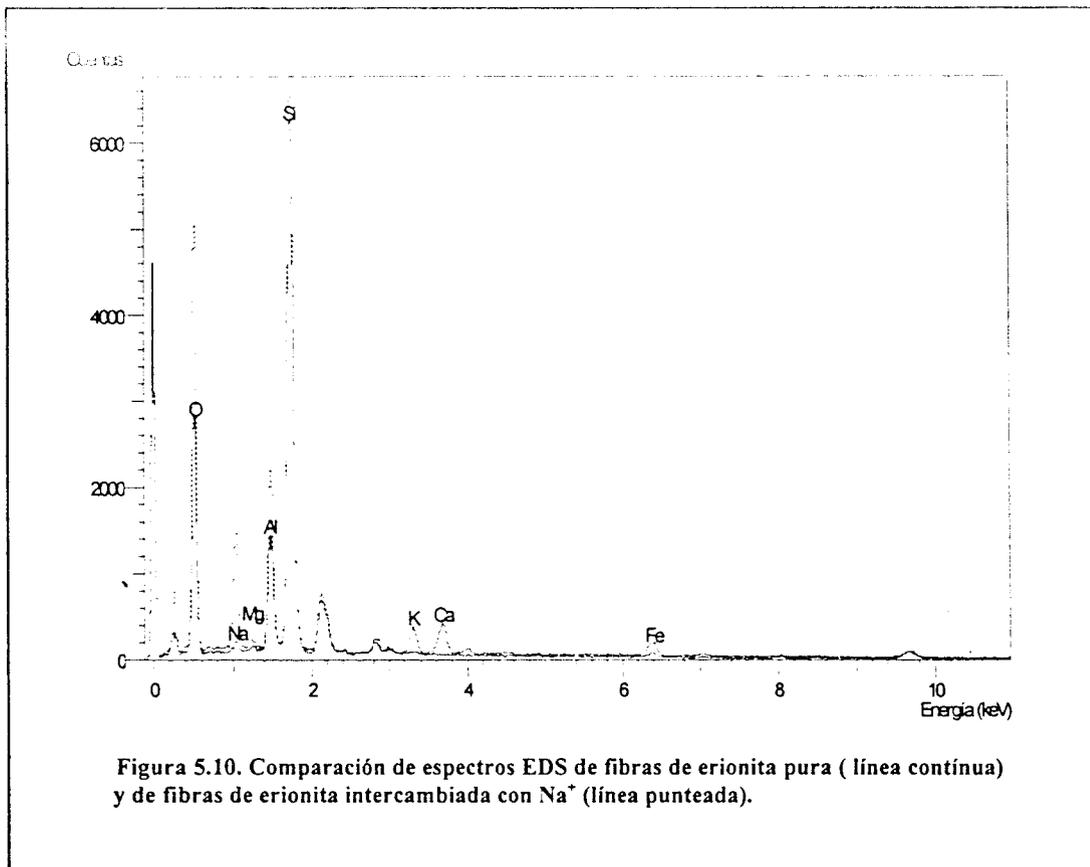


Figura 5.10. Comparación de espectros EDS de fibras de erionita pura (línea continua) y de fibras de erionita intercambiada con Na⁺ (línea punteada).



5.3 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA

Los espectros I.R. de las muestras zeolíticas, mordenita y erionita, en su forma natural, son mostradas en las figuras 5.11 y 5.12. Estos espectros nos pueden dar información sobre la naturaleza de los ligandos (ν entre 4000 y 1200 cm^{-1}) o sobre la interacción de los iones con las estructuras (ν entre 1000 y 400 cm^{-1}). En estas regiones del espectro se dan las vibraciones internas y externas de los grupos SiO_4 y AlO_4 . En general, estas vibraciones no son específicas de los grupos SiO_4 y AlO_4 sino de ambos, por esto son denominadas como vibraciones TO_4 . Las frecuencias de estas vibraciones están relacionadas con las composiciones Si/Al y con la fuerza de los enlaces T-O, en consecuencia son sensibles a la topología de la estructura y a los cambios que se dan en las zeolitas cuando son intercambiadas con cationes multivalentes [39].

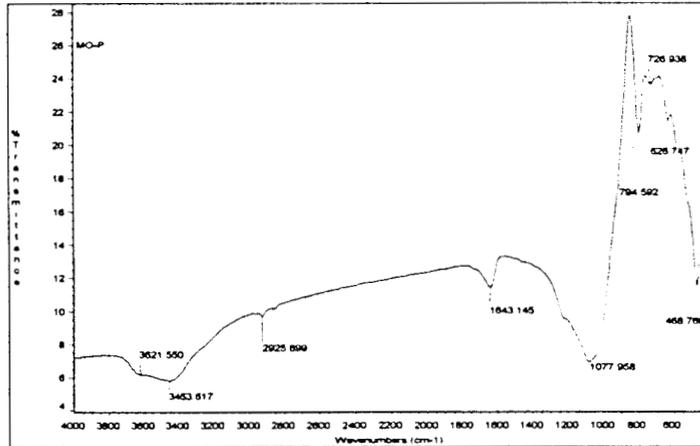


Figura 5.11. Espectro infrarrojo del mineral de mordenita.

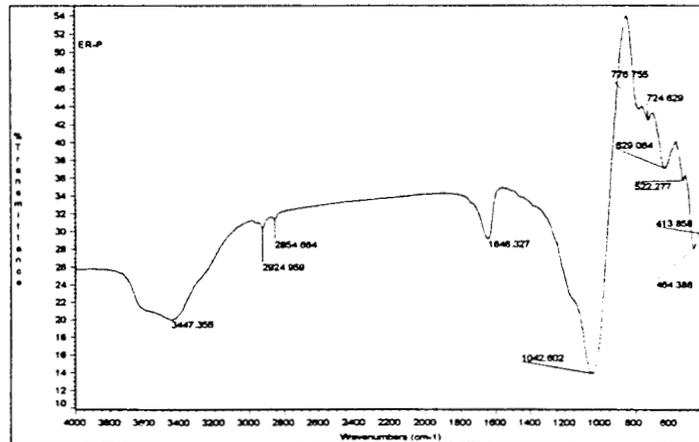


Figura 5.12. Espectro infrarrojo del mineral de erionita.



Los espectros de ambas zeolitas son muy similares. Las bandas a $\nu \approx 3620$, 3450 y 1641 cm^{-1} aparecen en ambas muestras y se presentan como bandas anchas (ν_1 y ν_3) y la tercera (ν_2) como una banda más estrecha, las cuales corresponden a las vibraciones del agua coordinada con los cationes; esta banda es sensible a los tipos de catión intercambiados [39]. Asimismo las bandas a $\nu \approx 1000$ y 720 cm^{-1} , observadas en las mordenitas y en las erionitas intercambiadas, se atribuyen a las vibraciones asimétricas y simétricas, respectivamente, de los tetraedros TO_4 [40]. Esta vibración, para el caso de las mordenitas, está desplazada hacia la región de alta frecuencia ($\nu \approx 1065 \text{ cm}^{-1}$) lo que indica que estas zeolitas presentan una relación Si/Al mayor a la que presentan las erionitas ($\nu \approx 1045 \text{ cm}^{-1}$).

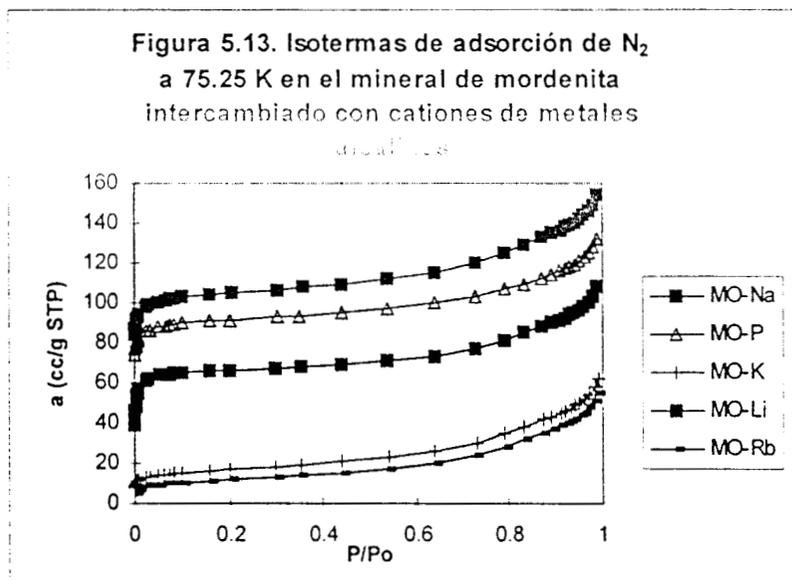
Las vibraciones de deformación de los TO_4 son observadas a $\nu \approx 460 \text{ cm}^{-1}$ y las vibraciones de deformación de los anillos de las unidades 6TO_4 (lados hexagonales de las cajas sodalitas y de los prismas) se presentan a $\nu \approx 570 \text{ cm}^{-1}$. Esta última vibración se desplaza a mayores frecuencias cuando los iones interactúan con los oxígenos de las cajas sodalitas o de los prismas. Las bandas a $\nu \approx 520 \text{ cm}^{-1}$ característica de los llamados dobles anillos, no aparece en las mordenitas lo que demuestra la diferencia estructural existente entre estas dos zeolitas. Los desplazamientos en las frecuencias en esta banda son más marcados en las zeolitas intercambiadas con metales alcalinotérreos que en las intercambiadas con metales alcalinos.

La banda a $\nu \approx 3615 \text{ cm}^{-1}$, se relaciona con los grupos puente Al-OH-Si, y con los cationes ubicados en los canales estrechos, para el caso de las mordenitas [41], esta banda se considera muy importante porque se relaciona con los sitios ácidos de Bronsted esenciales en muchas reacciones catalíticas. Está banda no aparece en las muestras ER-P, ER-Mg y ER-Ca, posiblemente por una descationización de la estructura.



5.4 ADSORCIÓN DE N₂ A 75.25 K EN EL MINERAL DE MORDENITA.

Resulta de gran utilidad comparar los resultados de las isothermas de adsorción en función del tipo de cationes intercambiados; es decir, en este caso podemos hacer la distinción entre cationes de metales alcalinos y alcalinotérreos. En las figuras 5.13 y 5.17 se presentan los resultados para la zeolita del Estado de Tamaulipas.



En la figura 5.13 se muestran las isothermas de adsorción de N₂ obtenidas a 75.25 K para las mordenitas intercambiadas con cationes de metales alcalinos, todas ellas resultaron ser de tipo I (clasificación BDDT), excepto las obtenidas con las muestras intercambiadas con potasio, MO-K y con Rubidio, MO-Rb que son isothermas de tipo II.

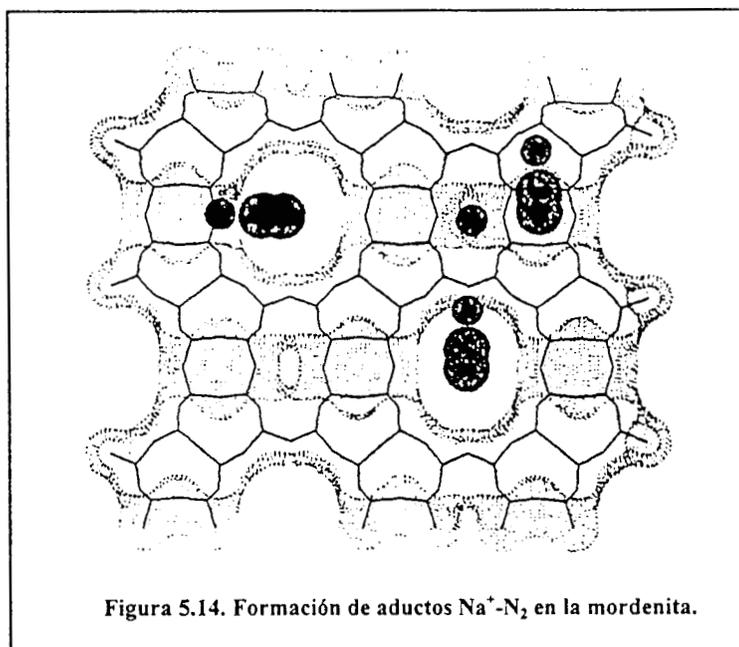
En las isothermas de tipo I obtenidas se observa un aumento brusco en la adsorción de N₂ para presiones relativas menores a 0.1, esto indica que las moléculas de nitrógeno penetran libremente en la microporosidad de la zeolita ($\sigma_{N_2} = 3.7 \text{ \AA}$). Este comportamiento es típico de adsorbentes microporosos [42]. Por otra parte, las isothermas presentan una clara zona de saturación en un intervalo de 0.1 a 0.6 de presión relativa y, posteriormente, a $P/P_0 > 0.6$, presentan un segundo aumento en la cantidad de sustancia adsorbida debido a que dan inicio los procesos de adsorción en multicapas y la condensación capilar en los mesoporos. Este comportamiento es típico de los adsorbentes naturales debido a que están acompañados de impurezas y material amorfo [43]. Es bueno recalcar que si la zeolita no tuviera impurezas, lo que se observaría sería una isoterma de tipo I pero, sin presentar un segundo aumento en la cantidad adsorbida a altas presiones relativas. Todas las isothermas obtenidas presentaron lazos de histéresis lo que demuestra también la existencia de los mesoporos.



En lo que concierne a las propiedades de adsorción, se puede afirmar que solamente el adsorbente intercambiado con litio presenta una mayor capacidad para adsorber nitrógeno que el adsorbente natural. Como una primera suposición se dirá que probablemente los iones litio desplazan fácilmente al sodio y que debido a su mayor densidad de carga interacciona en mayor medida con el cuadrupolo de la molécula de nitrógeno, lo que hace incrementar la capacidad de la adsorción.

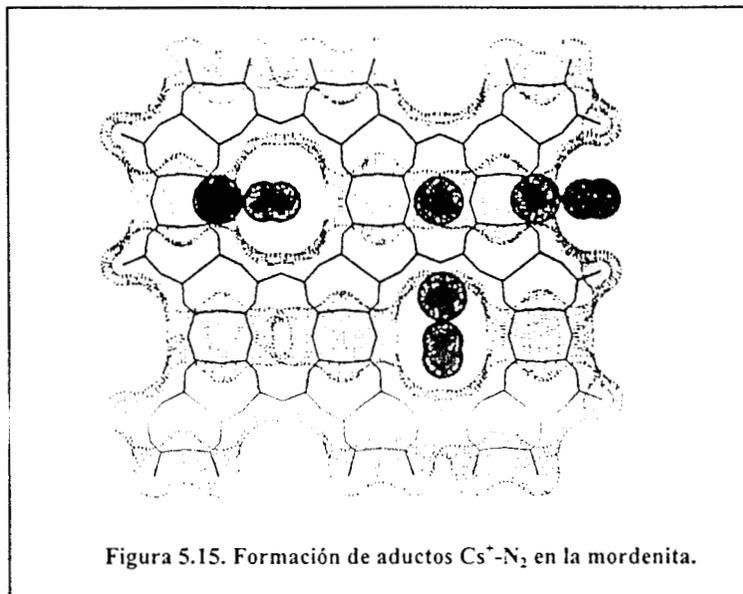
Por otro lado, el hecho que las muestras MO-K y MO-Rb presenten isotermas de tipo II hace suponer que los cationes K^+ y Rb^+ obstruyen las ventanas de entrada a la microporosidad haciendo menor la participación de los microporos y mayor la de los meso

En la figura 5.14 se muestran los resultados de la simulación de la interacción de moléculas de N_2 con los cationes compensadores de carga en la mordenita a bajas temperaturas (77 K) [34]. Con cationes pequeños como H^+ , Li^+ y Na^+ puede existir la formación de aductos en los canales principales y en las cavidades laterales figura 5.15.

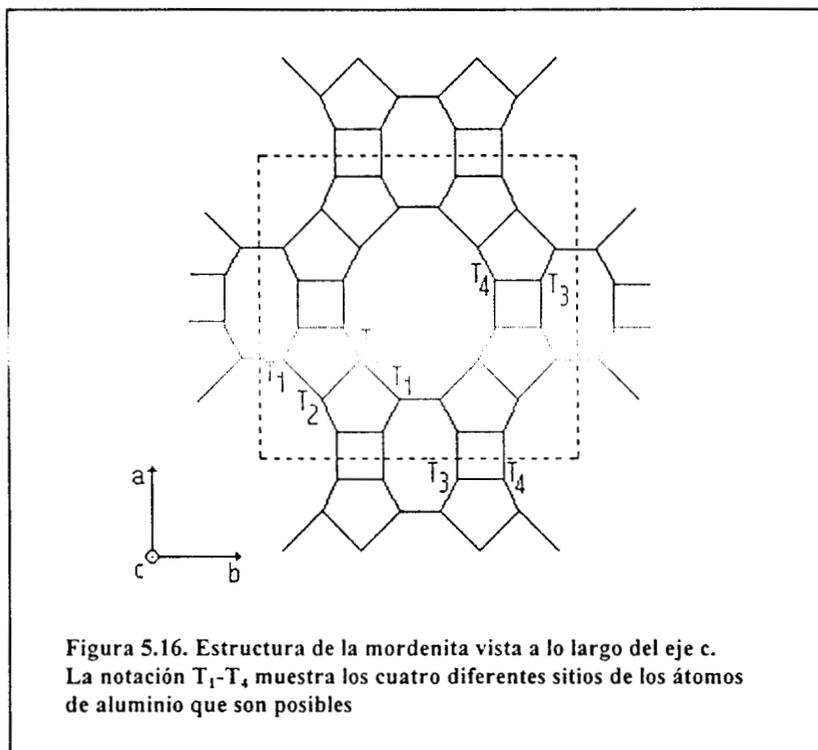


Por otra parte, cuando están presentes cationes grandes como Rb^+ y Cs^+ , solamente los canales principales están accesibles (figura 5.15). Si la mordenita contiene K^+ , la distribución de los cationes es todavía incierta.

El campo eléctrico positivo asociado con los cationes causa la polarización de la molécula de N_2 dando origen a un dipolo inducido y a un correspondiente dipolo derivado, siendo este último el responsable de la aparición de bandas activas en el IR para el N_2 .



Por otro lado, según F. Wakabayashi, usando el IR como técnica complementaria se puede decir también que es posible conocer la posición de los átomos de aluminio dentro de la red de la mordenita y estudiar la influencia que éstos tienen sobre determinadas frecuencias vibracionales [41]. La figura 5.16 muestra el plano *ab* de la estructura de la mordenita donde los átomos de Al están etiquetados como T_1 - T_4 utilizando los subíndices para diferenciar los sitios no equivalentes. Según lo publicado por Bodart *et al.* los átomos de aluminio ocupan preferencialmente posiciones tetraédricas en los anillos de cuatro miembros de la estructura de la mordenita que son los sitios T_3 y T_4 en la figura 5.16. Los sitios T_3 están localizados en las cavidades laterales o canales pequeños mientras que los sitios T_4 se encuentran en el canal principal de la mordenita [44]. Esta diferencia en el entorno ocasiona cambios en las frecuencias de vibración de la banda $\nu(\text{OH})$. De la misma manera se señala que la penetración de las moléculas de N_2 es imposible aún cuando el sitio T_3 es fuertemente ácido. De lo anterior se concluye que la vibración $\nu(\text{OH})$ a 3590 cm^{-1} es originada por grupos hidroxilo puente localizados en los canales pequeños en los sitios T_3 .



Los resultados obtenidos de la aplicación de los modelos de BET, Langmuir y Dubinin-Radushkevich para la caracterización textural de los diferentes adsorbentes está dada en las tablas 5.2 y 5.3.

Tabla 5.2. Resultados de los modelos de BET, Langmuir y DA para la adsorción de N₂ a 75.25 K en el mineral de mordenita intercambiado con distintos cationes.

Muestra	BET			LANGMUIR			DA (n=2)**
	P/Po*	S (m ² /g)	V _m (cc/g)	P/Po*	S (m ² /g)	V _m (cc/g)	Wo (cc/g)
MO-P	0.001-0.08	358	0.127	0.001-0.35	405	0.144	0.142
MO-Li	0.001-0.08	409	0.145	0.001-0.63	489	0.174	0.163
MO-Na	0.001-0.10	260	0.092	0.001-0.40	298	0.106	0.107
MO-K	0.001-0.30	57	0.020	0.001-0.10	65	0.023	0.024
MO-Rb	0.001-0.35	39	0.014	0.001-0.06	42	0.015	0.017
MO-Mg	0.001-0.10	167	0.059	0.001-0.44	199	0.070	0.080
MO-Ca	0.001-0.08	394	0.140	0.001-0.63	472	0.168	0.157
MO-Ba	0.001-0.08	347	0.123	0.001-0.54	396	0.140	0.138
MO-Sr	0.001-0.10	295	0.105	0.001-0.30	334	0.119	0.119

*Intervalo de presión relativa para el cual el coeficiente de correlación es mayor que 0.999

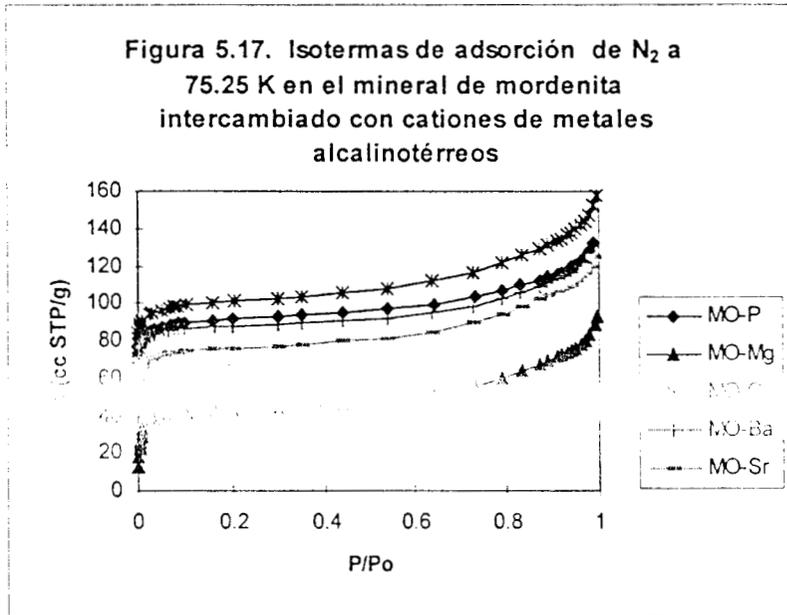
**Intervalo de presión relativa para el cual el coeficiente de correlación es mayor que 0.99



Los resultados de la tabla anterior demuestran que las isothermas de los adsorbentes MO-K y MO-Rb son de tipo II ya que el intervalo de presiones relativas en el que resultó válida la ecuación del modelo de BET es alto (hasta 0.35). En adición a la aseveración anterior se dice que la ecuación de BET describe claramente los procesos de adsorción en adsorbentes cuyas isothermas son de tipo II; es decir, en dónde la participación de los microporos está limitada haciendo más importantes los procesos de adsorción en multicapas. Esto viene a demostrar la suposición hecha en los párrafos anteriores; es decir, los cationes K^+ y Rb^+ se sitúan en posiciones tales que dificultan la entrada del N_2 a la microporosidad. Por otra parte los adsorbentes típicamente microporosos siguen el proceso de adsorción en una sola capa que es descrito por la ecuación de Langmuir, por ello en la mayoría de los casos se aplicó en esta ecuación para describir el proceso de adsorción.

Por otro lado, en la tabla 5.2 se observa que el volumen de microporos obtenido por el método de Dubinin-Radushkevich está en concordancia con el volumen de la monocapa obtenido según el método de Langmuir lo que indica que ambos conceptos, de llenado volumétrico y cobertura de superficie, son igualmente aplicados a estas zeolitas; sin embargo, el concepto de llenado volumétrico de microporos puede ser más apropiado para describir el proceso de adsorción en sólidos microporosos como son las zeolitas.

Por su parte, en los adsorbentes intercambiados con cationes de metales alcalinotérreos (figura 5.17), el adsorbente que presenta la mayor capacidad de adsorción sobre el adsorbente natural es MO-Ca. Se sabe que la participación en el proceso de adsorción de un catión bivalente es grande porque su mayor carga le permite interactuar en mayor medida con el cuadrupolo de la molécula de nitrógeno, esta interacción no es tan grande cuando se trata de un ion con una carga univalente. El tamaño del catión calcio es grande (más pequeño que el potasio) pero se puede presumir que su posición en el esqueleto de aluminios y silicios es tal que no obstruye las ventanas de entrada al sistema microporoso.



La baja capacidad de adsorción de MO-Mg puede deberse al poco grado de intercambio que se pudo haber efectuado; en este caso la influencia mayoritaria estaría a cargo de los cationes Na⁺ que, como ya se explicó, no permiten fácilmente la entrada a la microporosidad a la molécula de nitrógeno haciendo que la adsorción disminuya.

En lo que se refiere a las energías de adsorción características mostradas en la tabla 5.3, éstas se calcularon según el modelo DR, se puede decir que la mayor interacción N₂-adsorbente corresponde a MO-P; es decir, a la muestra sin tratamientos químicos. Esto se puede deber a la gran heterogeneidad catiónica que posee este adsorbente. Los adsorbentes MO-Li y MO-Ca presentan altos grados de interacción con el nitrógeno, las razones de ambos casos ya fueron discutidas.

La última columna de la tabla 5.3 corresponde al cálculo de la microporosidad a partir de la isoterma de adsorción de N₂ a 75.25 K. El cálculo consistió en obtener el volumen de microporos mediante la ecuación DR. Por otra parte se determina el volumen adsorbido cuando la presión relativa es de 0.99. Esta cantidad es directamente el volumen total de poros en donde están comprendidos los procesos de adsorción efectuados en los micro, macro y mesoporos. La simple relación, volumen de microporos/volumen total de poros, proporciona el porcentaje de microporos que constituye a los adsorbentes que, en el caso de las zeolitas, corresponde a la pureza zeolítica del mineral [43].

CAPITULO 5 RESULTADOS Y DISCUSION.



Tabla 5.3. Parámetros de microporosidad del modelo DA (n=2) para la adsorción de N₂ a 75.25 K en el mineral de mordenita intercambiado con distintos cationes.

Muestra	W ₀ (cc/g)	E ₀ (Kcal/mol)	V _Σ (cc/g) [*]	(W ₀ /V _Σ) [‡] x100
MO-P	0.144	2.20	0.205	69.3
MO-Li	0.174	2.15	0.239	68.2
MO-Na	0.106	1.55	0.167	64.1
MO-K	0.023	1.31	0.095	25.3
MO-Rb	0.017	1.16	0.092	20.2
MO-Mg	0.079	0.99	0.136	57.7
MO-Ca	0.157	2.14	0.236	66.5
MO-Sr	0.119	1.94	0.193	61.6

* Volumen total de poros a P/P₀=0.99

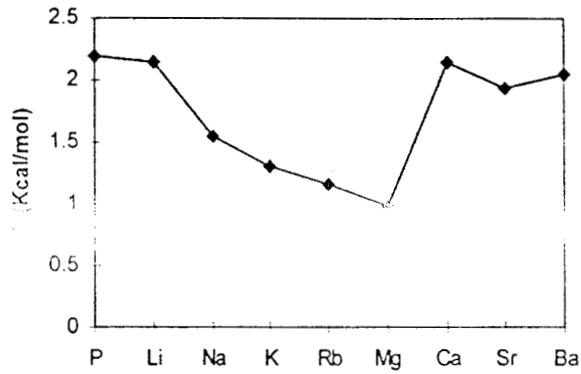
‡ Porcentaje de la microporosidad (pureza zeolítica)

Puede observarse que el mineral del Estado de Tamaulipas consta de un 69% de pureza zeolítica siendo el resto impurezas tal como lo había revelado el comportamiento de las isotermas para este mineral. Es importante resaltar que este método permitió saber que la cristalinidad de los adsorbentes no estaba siendo alterada durante los tratamientos químicos, ya que, de ser así, no sería posible tener la misma microporosidad en MO-Ba, por ejemplo. Por esta razón la técnica de difracción de rayos X fue poco utilizada.

De manera general, como se observa en la tabla 5.3, se puede afirmar que en el caso de las mordenitas, cuando se intercambian con cationes de metales alcalinos, las energías de adsorción disminuyen cuando el tamaño del catión intercambiado aumenta. Esto puede deberse a que los cationes que tienen la misma carga pueden coordinar un mayor número de moléculas de agua mientras más grande es su tamaño. Esta coordinación pueden impedir que la interacción del catión con la molécula de nitrógeno sea eficiente. Esta tendencia también se presenta en el caso de intercambiar cationes alcalinotérreos, con la excepción del magnesio que es difícil de explicar (figura 5.18).



Figura 5.18. Dependencia de la energía característica de la adsorción en el mineral de mordenita en función del tipo de catión intercambiado.

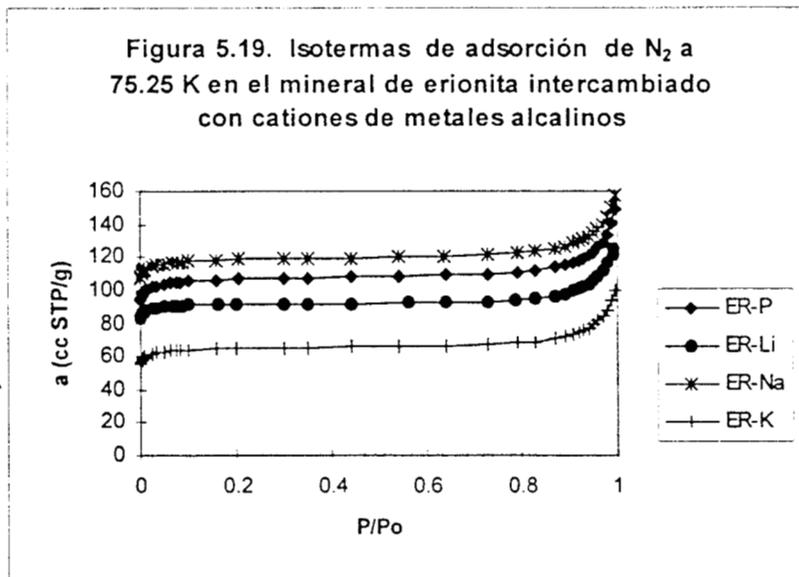




5.5 ADSORCIÓN DE N₂ A 75.25 K EN ERIONITAS.

En lo que concierne al mineral de Agua Prieta, según se puede ver en las isothermas obtenidas en las figuras 5.19 y 5.20, presentan una alta definición de la meseta lo que indica que son más puras que las mordenitas. Todas las isothermas resultaron ser de tipo I como puede verse en los valores del rango de validez de los modelos de BET y Langmuir en la tabla 5.4. Esto es otra prueba que muestra que estos adsorbentes presentan una pureza más alta.

El adsorbente ER-Na es el que presenta la mayor capacidad de adsorción dentro de la muestra estudiada. Esto se debe a la condición de la erionita natural en la que el sodio obstruye las entradas, aquí se sitúa en posiciones diferentes que hace que la accesibilidad de las moléculas de N₂ no se vea alterada.



Como se puede observar, en este caso, el adsorbente intercambiado con potasio interacciona muy poco con la molécula de nitrógeno haciendo que la cantidad adsorbida se vea disminuida hasta en un 40 % respecto al mineral natural. El potasio no obstruye la entrada a la microporosidad pero se sitúa dentro de las cavidades cancrinitas lo que puede ocasionar problemas de difusión a algunas moléculas [32].

CAPITULO 5 RESULTADOS Y DISCUSION.



Tabla 5.4. Parámetros de microporosidad del modelo DA (n=2) para la adsorción de N₂ a 75.25 K en el mineral de erionita intercambiado con distintos cationes.

Muestra	W ₀ (cc/g)	E ₀ (Kcal/mol)	V _Z (cc/g)*	(W _m /V _Z) [‡] x100
ER-P	0.165	2.77	0.217	76.00
ER-Li	0.142	3.27	0.188	75.40
ER-Na	0.183	3.14	0.233	78.80
ER-K	0.100	2.51	0.145	69.30
ER-Mg	0.163	2.87	0.210	77.35
ER-Ca	0.166	2.97	0.212	78.20
ER-Sr	0.149	2.69	0.193	76.94

* Volumen total de poros a P/Po=0.99

‡ Porcentaje de la microporosidad (pureza zeolítica)

En lo que respecta a las energías de adsorción (tabla 5.4), éstas son más altas para los adsorbentes ER-Li, ER-Sr y ER-Na, en tanto que la más baja la presenta ER-K, lo cual es lógico ya que las bajas capacidades de adsorción de este adsorbente son debidas precisamente a la falta de interacción de este catión con la molécula de nitrógeno; hay que recordar que el grado de intercambio de potasio es muy alto en las erionitas como fue demostrado con el análisis químico y que además de tratarse de un catión grande es monovalente lo que no favorece la interacción con el cuadrupolo de la molécula de N₂.

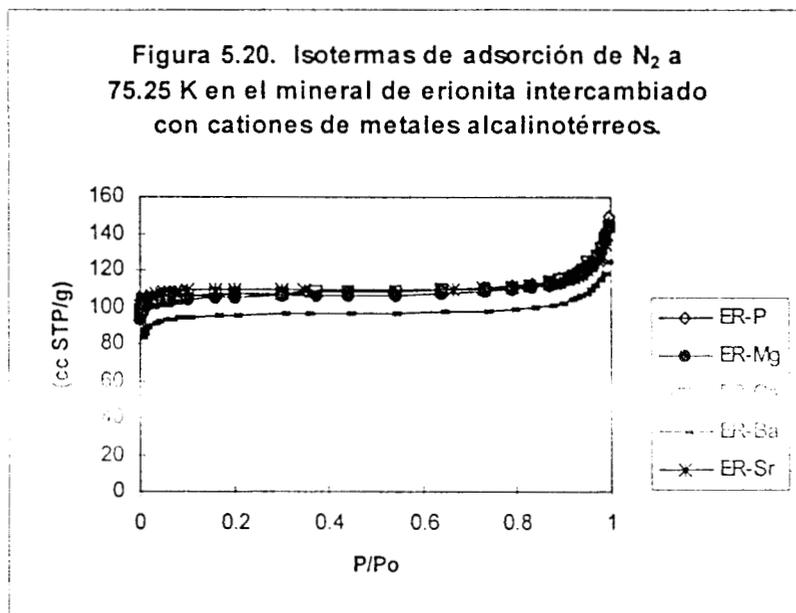
Tabla 5.5. Resultados de los modelos de BET, Langmuir y DA para la adsorción de N₂ a 75.25 K en el mineral de erionita intercambiado con distintos cationes.

Muestra	BET			LANGMUIR			DA (n=2)**
	P/Po*	S (m ² /g)	V _m (cc/g)	P/Po*	S (m ² /g)	V _m (cc/g)	W ₀ (cc/g)
ER-P	0.001-0.07	425	0.151	0.001-0.93	500	0.178	0.165
ER-Li	0.001-0.06	383	0.136	0.001-0.83	421	0.150	0.142
ER-Na	0.001-0.05	483	0.171	0.001-0.93	550	0.195	0.184
ER-K	0.001-0.06	259	0.092	0.001-0.83	294	0.105	0.100
ER-Mg	0.001-0.03	421	0.150	0.001-0.93	484	0.174	0.163
ER-Ca	0.001-0.05	496	0.176	0.001-0.93	435	0.155	0.166
ER-Ba	0.001-0.06	383	0.136	0.001-0.83	426	0.151	0.148
ER-Sr	0.001-0.05	442	0.157	0.001-0.89	497	0.176	0.170

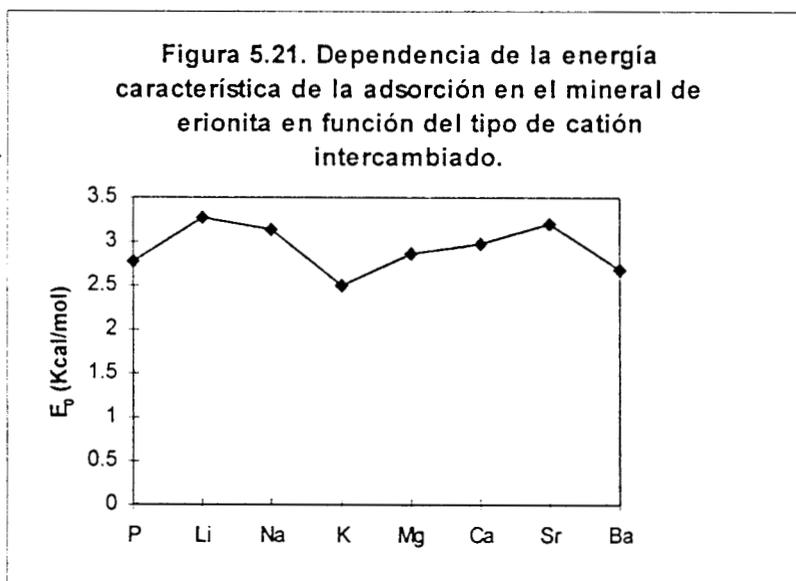
*Intervalo de presión relativa para el cual el coeficiente de correlación es mayor que 0.999

**Intervalo de presión relativa para el cual el coeficiente de correlación es mayor que 0.99

En el caso de los intercambios con cationes de metales alcalinotérreos (figura 5.20), la capacidad de adsorción permanece casi constante disminuyendo ligeramente para el adsorbente ER-Ba.



Para el caso de la erionitas no existe una tendencia clara en el comportamiento de las energías de adsorción (figura 5.21); sin embargo puede verse la existencia de dos máximos importantes que corresponden a ER-Li, y ER-Sr.





5.6 EVALUACION CROMATOGRAFICA

La cromatografía de gases proporciona un análisis confiable para la evaluación de la separación de mezclas gaseosas. En el caso de los adsorbentes naturales, esta técnica ha sido adoptada para determinar la existencia de zeolitas en los minerales. Así, por ejemplo, si un adsorbente natural dado (preactivado previamente *in situ*) no separa cromatográficamente los gases principales del aire se puede suponer que:

- La estructura está compuesta, en su totalidad por meso y macroporos;
- Es posible la existencia de microporos, pero el diámetro de éstos es inferior al diámetro crítico de los gases de interés. Así, para determinar la existencia de microporos, se pueden hacer experimentos complementarios como premodificar la composición química del adsorbente con HCl para eliminar cationes que estén impidiendo la penetración de las moléculas a la microporosidad. Si como resultado de estos pretratamientos se logra la separación de los gases, no hay duda de que el adsorbente en cuestión es un producto zeolítico natural. Si no se cumple con este objetivo será necesario obtener el patrón de difracción de rayos X y la composición química del sólido.
- En el caso de que el adsorbente natural separe cromatográficamente los gases, aunque en forma parcial, no existe ninguna interrogante sobre el contenido zeolítico de la muestra.

En el caso de los adsorbentes en estudio, basta con una simple activación para observar que separan los principales componentes del aire; sin embargo es interesante conocer sus propiedades cuando se modifica su contenido catiónico.

Cuando se requiere la evaluación de la separación de mezclas gaseosas por el método cromatográfico es importante el cálculo de la resolución (R) de la columna, ésta indica la capacidad de separación de dos picos alternos. Para que exista una buena separación es necesario que la resolución sea mayor a 1.5, esto quiere decir que entre ambos picos del cromatograma se dibuja perfectamente la línea base, diciéndose entonces que el cromatograma está resuelto.

5.6.1 SEPARACIÓN DE LA MEZCLA DE AIRE EN MORDENITAS

En la tabla 5.6 se muestran los valores de la resolución a diferentes temperaturas; en ella se observa que existe una dependencia entre la resolución y la temperatura de activación; en general, R aumenta cuando los adsorbentes se activan a temperaturas más altas. Esta dependencia tiene que ver con el hecho de que a mayores temperaturas de activación es posible remover mayores cantidades de moléculas de agua, que pudieran todavía estar coordinadas a los cationes, haciendo que estos actúen como verdaderos centros de adsorción e incrementando su interacción con el cuadrupolo de la molécula de N_2 .



La mordenita intercambiada con estroncio MO-Sr es la que presenta la resolución más alta; esto no siempre es deseable, ya que en la adsorción, el hecho de que un gas interaccione demasiado con el adsorbente, constituye una desventaja ya que el proceso de regeneración del mismo a nivel industrial es más complicado. Asimismo existen adsorbentes que son incapaces de separar la mezcla de aire como el caso de MO-K. Este hecho refuerza la aseveración que se hizo antes en la sección 5.4 cuando se dijo que los cationes K^+ bloquean las ventanas de entrada a la microporosidad.

Tabla 5.6. Cálculos de la resolución cromatográfica para los adsorbentes del mineral de mordenita a diferentes temperaturas de activación.

	623	3.04		553	2.37
	673	4.45		673	3.48
MO-Li	623	4.22	MO-Ca	623	3.00
	673	4.44		673	3.85
MO-Na	623	3.30	MO-Ba	623	3.93
	673	3.39		673	3.73
MO-K	623	1.38	MO-Sr	623	4.24
	673	1.43		673	4.56
MO-Rb	623	0.60			
	673	0.11			

En la cromatografía de gases, la selectividad es la capacidad que tiene la columna para poder separar dos componentes determinados. En la tabla 5.7 están reportadas las selectividades para las mordenitas a distintas temperaturas de activación. Nuevamente se observa una dependencia, esta vez entre la selectividad y la temperatura de activación. En todos los casos, exceptuando la MO-K, se observa que al aumentar la temperatura de activación también mejora la separación. El adsorbente MO-Sr presenta el mayor poder de separación pero la adsorción del nitrógeno es muy fuerte como lo indican los tiempos de retención. Esto hace a este adsorbente poco recomendable para una aplicación a nivel industrial.

En base a los criterios establecidos por la selectividad y la resolución cromatográfica se puede ver que la mordenita intercambiada con litio representa un adsorbente prometedor debido a que separa adecuadamente los gases del aire y no existen fuertes interacciones adsorbato-adsorbente que hagan difíciles los procesos industriales de adsorción-regeneración. Otra ventaja de este adsorbente es que no es necesario activarlo a altas temperaturas como sucede con el adsorbente natural. En cuanto a su textura, como lo reveló la caracterización, es un material que presenta un volumen microporoso grande (tabla 5.2), además el nitrógeno no presenta problemas de difusión dentro del sistema poroso porque los picos cromatográficos son bastante simétricos.



Tabla 5.7. Resultados de la evaluación cromatográfica para los adsorbentes del mineral de mordenita.

Adsorbente	T _{activación} (K)	t _r (min)		α.	Adsorbente	T _{activación} (K)	t _r (min)		α.
		O ₂	N ₂				O ₂	N ₂	
MO-P	553	0.62	1.40	2.5	MO-Ca	553	0.48	1.38	3.4
	623	0.65	1.87	3.5		623	0.61	1.96	4.0
	673	0.76	3.43	6.1		673	0.76	3.64	6.6
MO-Li	553	0.59	1.82	3.6	MO-Ba	553	0.92	2.86	3.4
	623	0.84	2.84	3.8		623	1.50	5.44	3.9
	673	0.51	1.04	4.3		673	1.70	7.03	4.6
MO-Na	553	0.74	2.21	3.3	MO-As	553	0.75	2.0	2.9
	623	0.76	2.41	3.8		623	0.93	3.69	4.6
	673	0.77	2.26	4.2		673	1.17	3.52	4.7
MO-K	553	0.51	1.04	2.3	MO-Mg	553	0.72	1.57	2.4
	623	0.64	1.12	2.0		623	0.78	1.85	2.8
	673	0.60	1.10	2.4		673	0.86	2.43	3.5
MO-Rb	553	0.69	1.06	1.82					
	623	0.68	1.04	1.85					
	673	0.68	1.09	1.92					

Lo anterior concuerda con la literatura ya que a partir de 1990 se han venido desarrollando nuevos adsorbentes sintéticos para la separación de gases. Estos materiales son intercambiados parcial o totalmente con litio para su aplicación [45]. Este hecho no sólo se refiere al uso de zeolitas sino también a otro tipo de materiales como lo son las arcillas [46].

En resumen, las propiedades de este adsorbente natural intercambiado con litio MO-Li, lo hacen un buen candidato para realizar pruebas en equipos de adsorción tipo PSA a nivel laboratorio. El adsorbente MO-Ca también presenta propiedades interesantes como las del anterior; de igual manera resultaría interesante evaluar sus propiedades a mayor escala.

5.6.2 SEPARACIÓN DE LA MEZCLA DE AIRE EN ERIONITAS

En cuanto a las erionitas, según se puede ver en la tabla 5.8, los adsorbentes que no separan los componentes del aire son ER-K y ER-Rb lo cual concuerda con lo que se encontró en el análisis de adsorción de nitrógeno a 75.25 K; es decir, los iones potasio no interactúan con la molécula de nitrógeno (sección 5.4).

CAPITULO 5 RESULTADOS Y DISCUSION.



Tabla 5.8. Cálculos de la resolución cromatográfica para los adsorbentes del mineral de erionita a diferentes temperaturas de activación.

Adsorbente	T _{activación} (K)	Resolución	Adsorbente	T _{activación} (K)	Resolución
ER-P	553	1.26	ER-Mg	553	1.91
	623	2.42		623	0.84
	673	2.75		673	2.80
ER-Li	553	2.47	ER-Ca	553	1.92
	623	2.03		623	2.98
	673	2.34		673	4.37
ER-Na	553	2.49	ER-Ba	553	3.13
	623	2.55		623	4.50
	673	2.77		673	5.77
ER-K	553	1.34	ER-Cr	553	2.87
	623	1.40		623	2.95
	673	1.43		673	2.25
ER-Rb	553	0.94			
	623	1.07			
	673	0.89			

En el caso de ER-Ba, la resolución tan alta que presenta se debe a la existencia de una larga cola en el pico cromatográfico del nitrógeno lo que indica que el nitrógeno tiene problemas para difundirse en los canales. Este comportamiento también es observable en los datos reportados en la tabla 5.9. Se puede ver que existen interacciones muy fuertes del nitrógeno con el adsorbente ER-Ba. Esta interacción no es muy importante en el caso del oxígeno, ya que sus tiempos de retención permanecen casi constantes en la mayoría de los casos. Este comportamiento no hace más que demostrar que existe una interacción entre el nitrógeno y determinados centros de adsorción en el sólido; claramente se deduce que son los cationes compensadores de carga. Esto es debido a que cada catión crea un campo eléctrico diferente que interacciona en mayor o menor grado con el cuadrupolo de la molécula de nitrógeno. El hecho de que los tiempos de retención de oxígeno no varíen demasiado apoya la idea anterior ya que es precisamente la molécula de oxígeno la que menos interacciona con los campos eléctricos porque su cuadrupolo es muy pequeño comparado con el del nitrógeno.

Por otro lado, como puede verse en las tablas 5.8 y 5.9, los adsorbentes que se pueden proponer, por lo que se expuso anteriormente, para aplicaciones más industriales, son ER-Na, ER-Li y ER-Ca activados a bajas temperaturas (553 K).



Tabla 5.9. Resultados de la evaluación cromatográfica para los adsorbentes del mineral de erionita.

Adsorbente	T _{activación} (K)	t _r (min)		α.	adsorbente	T _{activación} (K)	t _r (min)		α.
		O ₂	N ₂				O ₂	N ₂	
ER-P	553	0.78	1.30	1.8	ER-Ca	553	0.65	1.28	2.4
	623	0.92	2.56	3.6		623	0.67	2.26	4.2
	673	0.93	3.00	4.3		673	0.91	4.20	6.4
ER-Li	553	0.78	1.65	2.4	ER-Ba	553	1.13	3.17	3.0
	623	0.82	1.90	3.0		623	1.82	7.77	4.9
	673	0.77	1.71	3.0		673	2.33	12.23	5.9
ER-Na	553	0.78	1.65	2.4	ER-Sr	553	0.88	2.06	2.7
	623	0.81	1.77	2.9		623	1.03	2.80	3.4
	673	0.81	1.77	2.9		673	1.03	2.80	3.4
ER-K	553	0.93	1.67	2.0	ER-Mg	553	0.77	1.43	2.1
	623	0.94	1.71	2.2		623	0.85	2.15	3.4
	673	0.97	1.83	2.3		673	0.91	4.96	7.7
ER-Rb	553	0.78	1.23	1.8					
	623	0.82	1.35	2.0					
	673	0.84	1.40	2.0					

CONCLUSIONES

- 1.- La capacidad de adsorción de N_2 es mayor para las erionitas que para las mordenitas.
- 2.- El mineral de Sonora (erionita) contiene un porcentaje zeolítico mayor que el mineral de Tamaulipas (mordenita).
- 3.- El proceso de purificación e intercambio catiónico no modifican la cristalinidad de estos adsorbentes.
- 4.- Se comprobó por Difracción de Rayos X y Microscopia Electrónica de Barrido que la principal impureza de los minerales es la clinoptilolita.
- 5.- El hábito de ambas zeolitas es la formación de agujas y fibras; en algunos casos la erionita se encuentra como barras.
- 6.- Se estableció que en el mineral de erionita existe una tercera fase no identificada que es rica en silicio, probablemente se trata de cuarzo. En el mineral de mordenita existe una tercera fase tampoco identificada que es rica en aluminio.
- 7.- La clinoptilolita presente en ambos minerales no responde de la misma manera a los intercambios iónicos como la erionita y la mordenita haciendo que el contenido catiónico no sea homogéneo.
- 8.- Los intercambios iónicos con sodio en la erionita favorecen la purificación del mineral eliminando grandes cantidades de hierro.
- 9.- Se lograron altos grados de intercambio con los cationes sodio y potasio en la mordenita y de calcio, potasio y sodio en la erionita.
- 10.- En las mordenitas, todas las isotermas de adsorción de N_2 son de tipo I, con excepción de las intercambiadas con potasio y rubidio. En el caso de las erionitas, todas las isotermas de adsorción de N_2 son de tipo I, con excepción de la intercambiada con potasio.
- 11.- En general, al aumentar la temperatura de activación aumenta el grado de separación de la mezcla de aire.
- 12.- La temperatura de activación óptima para los adsorbentes es de 280 °C, a temperaturas más elevadas existen grandes interacciones entre los adsorbentes y la molécula de N_2 .
- 13.- Se estableció que en el proceso de separación realizado con las mordenitas intercambiadas con estroncio y bario existen interacciones muy fuertes entre el N_2 y determinados centros de adsorción que son debidos al gran poder polarizante que tienen estos cationes.

CONCLUSIONES

14.- Se determinó que los iones potasio y rubidio se sitúan en las ventanas de entrada al sistema microporoso ya que no es posible la penetración de la molécula de N_2 haciendo que la separación de la mezcla de aire no se lleve a cabo.

15.- Las mordenitas intercambiadas con litio y con calcio proporcionan buenos adsorbentes para la separación de la mezcla de aire.

16.-El intercambio de sodio, calcio y litio en la erionita proporciona adsorbentes con buenas propiedades para la separación de la mezcla de aire.

BIBLIOGRAFIA

- [1] D.D. Car. Industrial Minerals and Rocks. Society for Mining, Metallurgy and Exploration, Inc. Colorado (1994)
- [2] D.W. Breck. Zeolite Molecular Sieves. Wiley- Interscience Publication. New York (1974)
- [3] F.A. Mumpton. American Miner. 58 (1973)287
- [4] E.P. Echavarri., Comunicación Personal 1997.
- [5] R.M. Barrer y J.W. Baynham. J. Chem. Soc. (1959) 195
- [6] W.M. Meier y D.H. Olson. Atlas of Zeolites Structures and Types. London (1987)
- [7] J.M. Bennett y J.A. Gard. Nature. 24 (1967) 1005
- [8] T.E. Whyte, E.L. Wu, G.T. Kerr y P.B. Venuto. J. Catal. 20 (1971) 80
- [9] N.Y. Chen, J.L. Schlenker y W.E. Garwood. J. Catal. 86 (1984) 24
- [10] B.P. Bering, M.M. Dubinin y V.V. Serpinski. J. Colloid Interface Sci. 38(1972)185
- [11] M.M. Dubinin, Progress in Surface and Molecular Science, Academic Press, 9 (1975)
- [12] S.J. Gregg y K.S.W. Sing. Adsorption, Surface Area and Porosity. Academic Press, London (1982)
- [13] R.M. Barrer. Zeolite and Clay Minerals as Sorbents and Molecular Sieves. Academic Press, London (1978)
- [14] P. Schneider. Applied. Catal. A. 129 (1995) 157
- [15] B.C. Lippens y J.M. de Boer. J. Catal. 4 (1965) 319
- [16] A. Lecloux y P. Pirard. J. Colloid. Interface Sci. 70 (1979) 265
- [17] M.M. Dubinin. J. Colloid Interface Sci. 23(1967) 487
- [18] H.F. Stoeckly. J. Colloid Interface Sci. 75(1980)34
- [19] H.F. Stoeckly. J. Colloid Interface Sci. 55(1977)184
- [20] K.Kakei, S. Ozeki *et.al.* J. Chem. Soc. Faraday Trans. 86 (1990)371
- [21] D. Atkinson, A.I.McLeod y K.S.W.Sing. J. Chim. Phys. 81(1984)81
- [22] Y.M. Ma. J. Catal. 390(1980)
- [23] P. Bosch e I. Schifter. La Zeolita una Piedra que Hierve. F.C.E. N° 55 (1988)
- [24] D.M. Everett y J.C. Powl. J. Chem. Soc. Faraday Trans. 72(1976)619
- [25] D.M. Everett in Characterisation of porous Solids. Eds. S.J. Gregg, K.S. Sing y H.F. Stoeckly. London Society Chemical Industry. (1979) p 99
- [26] K.S.W. Sing. Trans. Faraday. Soc. 65(1969)1394
- [27] J.H. de Boer. J. Catal. 4(1965)643
- [28] A. Lecloux y P.Pirard. J. Colloid. Interface Sci. 70(1979)2
- [29] S. Lowel y J.E. Shields. Powder Surface Area and Porosity Ed. Chapman and Hall (1991)
- [30] R. Roque-Malherbe. Adsorción Física de Gases. Ministerio de Educación Superior. La Habana (1987)
- [31] F.A Mumpton en Natural Zeolites, Occurrence, Properties, Use. Eds L.B Sand y F.A Mumpton. Pergamon Press (1976)
- [32] G.Gottardi y E.Galli. Natural Zeolites. Springer-Verlay. Berlín (1985)
- [33] E. M Flanigen in Zeolite Chemistry and Catalysis ACS Monograph 171 Ed. J. Rabo. Washington (1978) p86
- [34] F. Geobaldo, C. Lamberti., G. Ricchiardi., S. Bordiga y A. Zecchina. J. Phys. Chem. 99(1995)11167
- [35] G. Aguilar. Adsorción y Catálisis. Universidad Autónoma de Puebla. México (1985)

BIBLIOGRAFIA

- [36] Minato y T, Tamura. In Natural Zeolites, Ocurrence, Properties, Uso. Eds. L. B. Sand y F. A. Mumpton. Pergamon Press (1976)
- [37] D.E. Vaughan. en Natural Zeolites, Ocurrence, Properties, Uso. Eds. L. B. Sand y F. A. Mumpton. Pergamon Press (1976)
- [38] E. G. Derouane, M. Mestdagh y L. Vielvoye. J. Catal. 33(1974)169
- [39] J. Ward. J. Phys. Chem. 72(1968)4211
- [40] H. Pnaliaud, y G. Coudurier. J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 75(1979)2601
- [41] F. Wakabayashi, J. Kendo y A. Wada. J. Phys. Chem. 97(1993)10761
- [42] M. W. Ackley y R. T. Yang. Ind. Eng. Chem. Res. 30(1991)2523
- [43] S. Yamanaka, P. B. Malla y S. Komarneni. Zeolites. 9(1989)18
- [44] P. Bodart y J.G. Nagy. J Phys. Chem 90(1986)5183
- [45] R.T. Yang, Y. D. Chen, Y. D. Chen, J. D. Peck y N. Chen. Ind. Eng. Chem. Res. 35(1996)3093
- [46] L. S. Cheng y R. T. Chang. Ind Eng. Chem. Res. 34(1995)202