

Benemérita Universidad Autónoma de Puebla



LICENCIATURA EN INGENIERÍA QUÍMICA

CARACTERIZACIÓN DE ZEOLITAS PARA APLICACIONES DE ALMACENAMIENTO TERMOQUÍMICO

Tesis para obtener el grado de Licenciado en Ingeniería Química presenta:

Flores Morales Marco Antonio

Director:

Dra. María Catalina Rivera Morales

Co-director:

Dra. María Dolores Guevara Espinosa

Puebla, Pue. a 17 de mayo de 2025.

AUTORIZACIÓN DE IMPRESIÓN

Benemérita Universidad Autónoma de Puebla

Programa de Licenciatura en Ingeniería Química.

Tesis: *Caracterización de Zeolitas para Aplicaciones de Almacenamiento Termoquímico*

Autor: Flores Morales Marco Antonio.

Aesor: María Dolores Guevara Espinosa.

Vo Bo: _____

Dra. María Catalina Rivera Morales

Presidente

Vo Bo: _____

Dra. María de los Ángeles Velazco Hernández

Secretario

Vo Bo: _____

Dra. Maria Dolores Guevara Espinosa

Vocal 1

Vo Bo: _____

Dr. Azgad Casiano Ramos

Director Externo

RESUMEN

Actualmente en el mundo se han estado desarrollando nuevas tecnologías que hacen más eficientes las ya existentes o incluso invenciones que realizan nuevos procesos, algunas de estas se basan en explotar el potencial de materiales o métodos con falta de investigación a fondo o aplicación. Aunado a esto, y debido a los problemas causados por el calentamiento global, se ha registrado que los sistemas de refrigeración tienen cada vez más demanda. En México, estos datos no son muy diferentes, sabiendo esto, es aquí donde surge la idea de buscar alternativas para satisfacer esta necesidad, pero usando materiales naturales por su facilidad de acceso y potencial de aprovechamiento, para el caso específico de esta tesis un material que cumple con las características mencionadas es la Zeolita, ya que basándose en la propiedad de adsorción reversible que estas poseen, se puede hacer un arreglo que logre replicar el fenómeno de refrigeración. (Fraunhofer, 2021)

A lo largo de la investigación se describen las características más importantes de un tipo específico de zeolita llamada Mordenita, no sin antes describir las características generales, estructura y aplicaciones. Una vez hecho esto se procedió a proponer un modelo real el cual tuviera las características esenciales para estudiar el proceso, es así como después de varias iteraciones se logra encontrar un arreglo adecuado el cual proporciona todos los datos necesarios para cumplir el objetivo. Al final de este, se obtienen datos cuantitativos, los cuales se representan de manera gráfica para hacer más fácil su interpretación y posterior explicación, demostrando así el potencial del

proceso, su funcionalidad y su relación con lo estudiado a lo largo de la Licenciatura en Ingeniería Química, finalmente cabe mencionar que también se incluyen algunas inquietudes que evocan la necesidad de continuar con su desarrollo.

ÍNDICE GENERAL

Resumen	II
Índice general	IV
Índice de figuras	V
1 Introducción	1
1.1. Objetivo general	2
Objetivos específicos	2
1.2. Descripción general del documento	2
2 Zeolitas	4
2.1. Descripción	4
2.2. Propiedades Físicas y Químicas	6
2.3. Ubicación Geográfica en México	14
2.4. Usos	19
Aplicaciones de las zeolitas naturales	20
2.5. Adsorción y almacenamiento de energía termoquímica	22
2.6. Una opción de refrigeración	23
2.7. Mordenita	25
Propiedades Químicas	27
Propiedades Físicas	27
Aplicaciones	28
Estructura	29
3 Materiales y métodos	31
3.1. Enfriamiento por adsorción	31
Principales ventajas del enfriamiento por vacío	35
Dificultades del enfriamiento por vacío	36

3.2. Aparato experimental	37
4 Resultados	42
5 Discusión	45
Referencias	47

ÍNDICE DE FIGURAS

2.1. Representación simplificada del cuboctaedro (a) aparecen los átomos de oxígeno (o) y los de aluminio o silicio. b)Estos cuboctaedros unidos forman a la zeolita faujasita (c).	7
2.2. Estructura de una zeolita faujasita	7
2.3. Red en cadenas (SiO ₃) _n . En la red cristalina muchas de estas cadenas se unen a discreción entre sí, en forma paralela, mediante cationes y anillos síxtuples de tetraedros unidos en el plano	7
2.4. ion ortosilicato	8
2.5. Nesosilicato constituido por la unión de (a) dos tetraedros, (b) tres tetraedros, (c) cuatro tetraedros o (d) seis tetraedros.	8
2.6. Localización de los sitios I, II y III en la red de una zeolita faujasita.	10
2.7. Clasificación de algunas zeolitas	12
2.8. Modo esquemático la superficie de una zeolita en forma sódica que se intercambia con iones de calcio	13
2.9. Reacción de reestructuración Zeolítica	14
2.10. Formación de zeolitas en la naturaleza.	15
2.11. Yacimientos de zeolitas en la zona de Etlá, Oaxaca (1978).	16
2.12. Yacimientos de zeolitas en la República Mexicana. Mumpton describe el yacimiento y hace notar que este tipo de piedra se usa en Oaxaca	16
2.13. Estructura de zeolita mordenita, la estructura define canales unidimensionales (12 anillos, 6,5 × 7,0 Å) paralelos al eje	26
2.14. Espectros XRD de zeolita mordenita	27

2.15. Proyección de la estructura de mordenita sobre (001), basada en los refinamientos de Alberti et al. (1986) y Simoncic y Armbruster (2004).	30
3.1. Diagrama de Temperatura vs Tiempo para el agua a presión atmosférica. . .	32
3.2. Ciclo de Refrigeración por adsorción y desorción (Cortés Correa, 2009)	34
3.3. Comparación de costos respecto al enfriamiento por vacío y aire forzado . .	36
3.4. Diagrama utilizado en la primera propuesta para el sistema	37
3.5. Capacidad de vacío de la bomba utilizada	38
3.6. Segunda propuesta para el sistema	39
3.7. Ultima propuesta para el sistema de refrigeración	40
3.8. Arreglo físico de refrigeración	41
4.1. Gráfica de cambio de presión en el proceso	43
4.2. Gráfica de cambio de temperaturas en el proceso	44

INTRODUCCIÓN

Para comenzar, es importante mencionar que el almacenamiento termoquímico es un tipo de sistema donde se proporciona calor a una reacción endotérmica reversible y se puede recuperar cuando ocurre la reacción inversa, es aquí donde se resalta la importancia de su desarrollo ya que se evita la pérdida de energía la cual simplemente va a los alrededores. Este fenómeno descrito, pero mediante adsorción ha demostrado poseer una serie de ventajas que demuestran un gran potencial comparado con el almacenamiento térmico sensible o latente (el cual acumula energía aumentando la energía interna de la sustancia). Por otro lado, el enfriamiento por vacío es una técnica que aprovecha una condición de los estados de la materia para pasar de estado líquido a gaseoso sin necesidad de proporcionar energía al sistema, solo cambiando la presión, como dato adicional su uso esta actualmente enfocada en alimentos, ya que ocurre de forma rápida y eficiente. (Ortega y Gutiérrez, 2023)

Es por lo cual que debido a la actual necesidad de buscar formas alternativas de almacenar energía sin usar metales o compuestos químicos que puedan ser potencialmente dañinos para el entorno, se propone el uso alternativo de la zeolita debido a que

por sus características es capaz de realizar la misma función. Dada su capacidad de las zeolitas de permitir la adsorción de gases y la encapsulación de los hidratos de sal sin perder su integridad y entramado básico, dan la posibilidad de almacenar energía.

1.1. Objetivo general

Implementar una metodología para la comprobación del funcionamiento de la zeolita Mordenita en aplicaciones de refrigeración por adsorción.

Objetivos específicos

1. Realizar una recopilación de información basada en bibliografía confiable para definir las características generales de las zeolitas y particulares de la Mordenita que sean de utilidad para que el proceso se lleve a cabo, así como información de utilidad para comprender el proceso.
2. Crear un arreglo físico funcional el cual compruebe y arroje resultados cuantitativos que comprueben el funcionamiento del proceso.

1.2. Descripción general del documento

Este documento de tesis se divide en 5 capítulos. El Cap. 1 comprende una vista general del fenómeno de refrigeración, así como de una breve descripción de las características más importantes de la zeolita, las cuales confieren un uso potencial para los fines de esta tesis. Para el capítulo 2 se describen las características Físicas y Químicas más importantes de las Zeolitas en general, así como su ubicación geográfica y algunos usos de estas. Además de lo anterior, incluye la misma investigación dicha anteriormente pero ahora enfocada a la Mordenita, que es la usada en el proceso experimental.

Pasando ahora al capítulo 3, en este se describe el método de refrigeración utilizado, que en este caso es por adsorción o vacío, de manera adicional se describen sus ventajas y dificultades. Como parte final del mismo se encuentra el proceso de construcción del aparato experimental utilizado, plasmando el paso a paso cada una de las propuestas, así como las razones por las que fue evolucionando el arreglo. Respecto al capítulo 4 aquí solo se enuncia la interpretación de los resultados obtenidos mediante las gráficas dadas por el vacuómetro digital.

Para terminar, el capítulo 5 habla acerca de la discusión de los resultados (más específicamente del por qué de los mismos), una reflexión acerca del cumplimiento de los objetivos, las posibles mejoras que pudiera tener el sistema, retos, inquietudes y una motivación personal fundamentada de por que seria bueno continuar con el desarrollo de este tema.

ZEOLITAS

2.1. Descripción

Las Zeolitas son una familia de minerales, las cuales específicamente se caracterizan por ser aluminosilicatos hidratados, los cuales son altamente cristalinos (ya que están constituidos por Al, Si, Na y O), los cuales al deshidratarse desarrollan en el cristal ideal, una estructura porosa cuyos diámetros mínimos son de 3 a 10 Å de cationes alcalinos y alcalinotérreos, los cuales están constituidos por tetraedros de silicio y aluminio unidos por un oxígeno compartido, esta estructura que le confiere la unión de las moléculas forma cavidades ocupadas por iones y estructuras de agua, las cuales tienen gran libertad de movimiento, permitiendo así el intercambio iónico y la deshidratación reversible (siendo esta su vital característica para su uso en esta tesis). Existen alrededor de 40 tipos de zeolitas naturales incluidas en rocas sedimentarias, volcánicas y 200 sintéticas (las cuales se describen con su nombre mineral, por ejemplo: Mordenita, por otra parte, las que son de tipo sintético se suelen designar con una letra o un grupo de letras que les asigna el investigador), de las cuales 13 son los principales tipos (como Laumontita,

Erionito y Natrolita por ejemplo) debido a las aplicaciones que estas tienen a nivel industrial y de investigación. (Curia, Granda, Lima, y Sous, 2006) De manera estructural, las zeolitas son tectosilicatos y constituyen el mayor grupo de esta categoría; constan de un arreglo de tetraedros SiO_4 , que como se ha visto es el esqueleto de la estructura cristalina. Esta es menos compacta que la de los feldespatos, por ejemplo. En los huecos abiertos de la estructura (como se ha visto), las moléculas de agua no participan en la formación de la red; varios de los autores encontrados a lo largo de la investigación le llaman "agua zeolítica", es por eso que las zeolitas forman espuma al calentarse. Debido a esta propiedad de formación se debe su nombre: "piedra que hierve"; la cual a su vez proviene del griego, zeo: hiervo, y lithos: piedra.

Por otro lado, a manera de refuerzo, en 1896 M.G. Friedel en un artículo del boletín de la sociedad francesa de mineralogía y cristalografía titulado "Sobre algunas propiedades nuevas de las zeolitas". A manera de cita, comentaba que:

''Además, y ese es el hecho importante, esta agua no tiene ningún papel en la estabilidad de la red cristalina y se puede eliminar sin que la red se destruya. Su papel químico en la molécula es nulo. Parece impregnar a la red como a una "esponja". Esto es lo que los experimentos siguientes me parecen establecer claramente ''

Usando lo anterior como referencia y considerando que de acuerdo al documento (Bosch y Schifter, 2003), ''si se deshidrata un cristal grande de chabasita y se rocía con unas cuantas gotas de agua, dicho cristal frío rechina y cruje violentamente, se vuelve polvo por el efecto de la súbita dilatación y la reacción se acompaña de una emisión de calor considerable, muy notable aun al tacto, y que se puede poner en evidencia con el termómetro más rudimentario. No creo que este hecho, muy curioso y fácil de comprobar, se haya señalado anteriormente. Por otro lado, si el cristal se expone al aire húmedo, recupera su estado inicial."

Continuando con la descripción de las zeolitas, entre las características generales de las zeolitas están las siguientes:

- Diámetro de poro: 2 a 12 angstroms.
- Diámetro de cavidades: 6 a 12 Å.
- Superficie interna: varios cientos de m²/g.
- Capacidad de intercambio catiónico: 0 a 650 meq/100g.
- Estabilidad térmica: desde 200° hasta más de 1.000°C.

2.2. Propiedades Físicas y Químicas

Sabiendo que las zeolitas son porosas, y se impregnan de agua, este simple hecho les confiere propiedades notables. En general es una estructura regular periódica (si se imagina la molécula esta tendría una estructura cúbica), los grupos de átomos ocupan posiciones tales que forman cubos de lado igual a 24.8 angstroms (1 angstrom = 10^{-10} metros). La estructura mostrada como ejemplo es la de una zeolita faujasita (figura 5). En esta figura, los átomos de silicio y de aluminio ocupan los vértices. Cada uno de ellos está rodeado por oxígenos y a su vez estos se encuentran en medio de los segmentos delimitados por los enlaces. Esto se encuentra repetido de manera finita y genera un sistema de cavidades comunicadas que resulta en una serie de canales, la simetría cúbica es evidente, así como la aparición de otras propiedades (por ejemplo, la tortuosidad). Esta estructura se basa en un conjunto de cuboctaedros (constituidos cada uno por 24 tetraedros). (Xu, 2007)

La “gran cavidad” específica que se forma tiene un diámetro de 12.5 Å, logrando así la formación de un acceso a la “cavidad sodalita” de 6.6 Å de diámetro por las caras hexagonales, a través de aberturas de 2.2 Å. En resumen, son esas mismas caras hexagonales las que sirven para unir a los cuboctaedros, la pequeña cavidad de comunicación es el prisma hexagonal. Esta estructura microscópica origina grandes cristales cúbicos, estos se pueden apreciar fácilmente usando un microscopio electrónico de barrido, en el cual

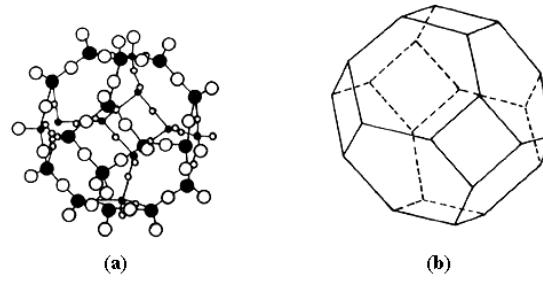


Figura 2.1: Representación simplificada del cuboctaedro (a) aparecen los átomos de oxígeno (o) y los de aluminio o silicio. b) Estos cuboctaedros unidos forman a la zeolita faujasita (c).

se vería de manera simplificada como se muestra a continuación. (Bosch y Schifter,

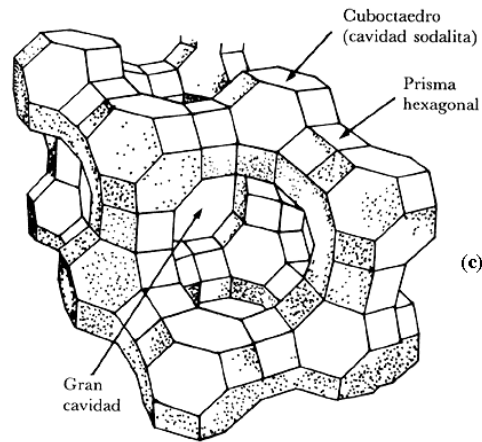


Figura 2.2: Estructura de una zeolita faujasita

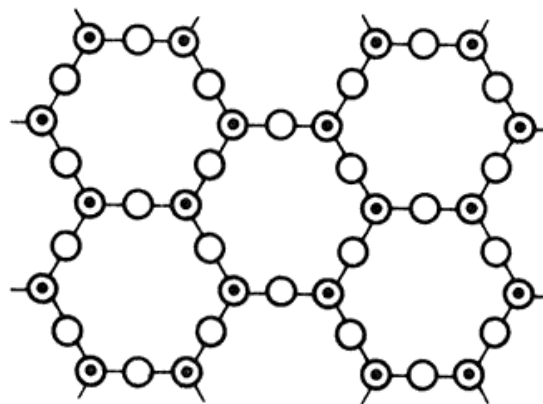


Figura 2.3: Red en cadenas $(\text{SiO}_3)_n$. En la red cristalina muchas de estas cadenas se unen a discreción entre sí, en forma paralela, mediante cationes y anillos sítuples de tetraedros unidos en el plano

En resumen, la existencia de una abrumadora cantidad de silicatos en la corteza terrestre coloca al silicio como segundo elemento en abundancia sobre la Tierra. Casi todas las arcillas, rocas y suelos de la Tierra están compuestos por silicatos de aluminio, hierro o magnesio. Todos tienen la característica de que están formados por una unidad estructural tetraédrica (como ya se ha mencionado integrada por un átomo de silicio en el centro y cuatro de oxígeno) que constituyen el "ion ortosilicato". Cabe mencionar que la identidad de ion se da porque le faltan cuatro cargas eléctricas para completar su último nivel de energía y estar en equilibrio. Tiende por lo tanto (como todas las moléculas) a generar enlaces para compensar la carga (como se muestra en la siguiente figura)

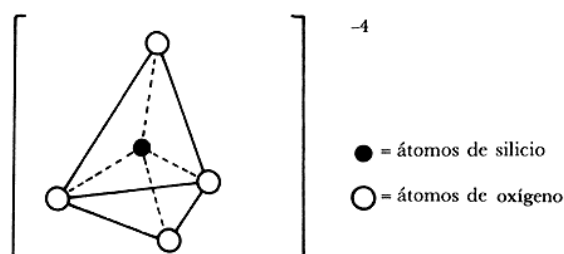


Figura 2.4: ion ortosilicato

(Barrer, 1982)

Hasta esta parte del documento, se ha hecho notar que las estructuras de los silicatos son muy variadas debido a la forma en que se enlazan los grupos tetraedrales que comparten al ion oxígeno, por lo que es de esperarse una alta complejidad de las estructuras. De acuerdo con los resultados experimentales, estos arreglos se unen entre sí dependiendo de su disposición y la gran variedad de especies minerales conocidas.

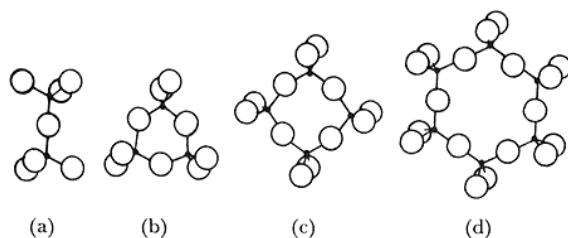


Figura 2.5: Nesosilicato constituido por la unión de (a) dos tetraedros, (b) tres tetraedros, (c) cuatro tetraedros o (d) seis tetraedros.

(Barrer, 1982)

Los tetraedros pueden agruparse y acomodarse en la red cristalina de modo muy diverso, esto con el fin de que las moléculas queden saturadas, en cada caso por los cationes apropiados (los cuales son iones cargados positivamente), provocando así que se mantengan unidos unos a otros. Dependiendo de los tipos de estructura de los silicatos, se pueden distinguir varios grupos, entre estos estan:

- Los ortosilicatos: tetraedros (SiO_4)-4 independientes entre sí y unidos por cationes.
- Los nesosilicatos: dos, tres o cuatro o seis tetraedros unidos entre sí.
- Las redes en cadena: los tetraedros se acomodan en serie, uno tras del otro, cada uno enlazando al siguiente formando una cadena abierta muy larga. En la red del cristal estas cadenas se unen entre sí, en forma paralela, mediante cationes. Así se forman cadenas (SiO_3) presentes en minerales como la jadeíta o la tremolina.
- Las redes en cinta (inosilicatos): se forman cintas por unión simétrica de dos cadenas que se acomodan como un objeto frente a un espejo.
- Las redes estratificadas: estas estructuras en hojas (o filosilicatos) se caracterizan por anillos sextuples de tetraedros unidos en el plano, unos detrás de otros. Un ejemplo de esto es la caolinita, en la cual hay Al^{+3} en sitios octaedrales.
- Las redes en andamiaje: en este tipo de estructura de silicatos, todos los átomos de oxígeno pertenecen simultáneamente a dos tetraedros; los SiO_4 forman redes unidas tridimensionalmente.

(Brauns y Chudoba, 1963) Ahora que ya se sabe de manera general su estructura y algunas características importantes, es importante saber como funciona su nomenclatura, en un inicio las zeolitas se clasificaron en función de su apariencia externa, pero debido a que esto es poco objetivo y ambiguo, se propuso hacerlo en función de las

características estructurales considerando de las propiedades fisicoquímicas, aunque la clasificación y nomenclatura todavía están en proceso de cambio y refinamiento debido a la gran variedad de zeolitas. En algunos casos puede parecer poco clara debido a una caracterización inadecuada de zeolitas previamente nombradas. En la actualidad, por lo general, los materiales naturales se describen por su nombre mineral, por ejemplo, modernita. Las que son de tipo sintético se suelen designar con una letra o un grupo de letras que les asigna el investigador, por ejemplo: A, X, Y, L, ZSM. Es decir, los tipos X y Y están estructural y topológicamente relacionados con una zeolita mineral y se les referencia a menudo como zeolitas del tipo faujasita.

(Brauns y Chudoba, 1963) Por ahora, se encuentra plasmado en este documento como a partir de tetraedros de silicio o de aluminio se forma la red de zeolita. Pero es importante recalcar que la presencia de los aluminios origina una deficiencia de carga eléctrica en la estructura, lo cual tiene como consecuencia centros ácidos, además de una capacidad de intercambio iónica alta. En las faujasitas, como ya se mencionó, dichos iones pueden ser Na, K, Ca, etc., y se encuentran en la red de la zeolita.

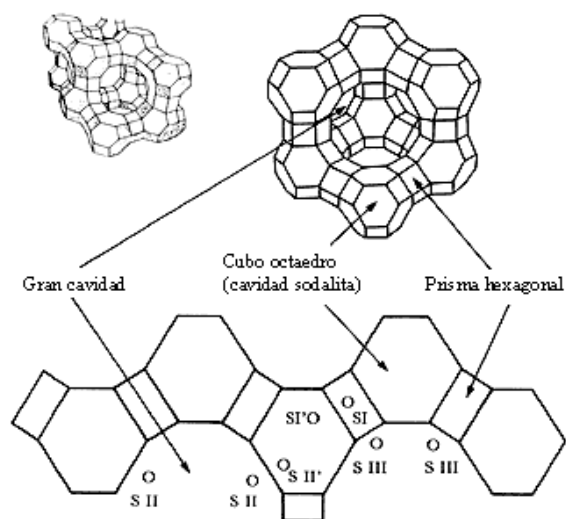


Figura 2.6: Localización de los sitios I, II y III en la red de una zeolita faujasita.

Si se analiza cuidadosamente la figura anterior se comprueba que hay varios tipos de cavidades (gran cavidad, cavidad sodalita y prisma hexagonal) en las cuales se pueden

encontrar los sodios. En esta figura, además de la representación convencional y general de la zeolita, se plasma una esquematización de la red en dos dimensiones, esto con el fin de señalar las posiciones conocidas (o también llamadas sitios debido a su uso como soportes de catalizadores).

A lo largo de su estudio se han hecho pruebas usando cristalógrafos, estos demostraron que los sodios se suelen colocar en los sitios I, II y III. Pero además de eso, se pudo identificar que los cationes que están en contacto con moléculas de agua, por afinidad electrónica cambian su posición en las que estaban colocados (cercanas a los oxígenos de la estructura). En promedio, por celda unitaria, 7.5 iones de Na^+ se suelen encontrar en el sitio I, 30 Na^+ en el II y alrededor de 20 Na^+ en sitios I'. Además, de aquí es de donde surge otra característica importante de los cationes, ya que al mezclarse el agua, estos se comportan como una solución fuerte y flotan libremente en la estructura. Sin embargo, es importante mencionar que contrario a lo que pasa con el agua, los cationes no tienen la libertad de romper en enlace con los cristales, a menos que se les cambie por un equivalente electroquímico o por otros iones de igual carga, esto debido a que se debe neutralizar la carga aniónica de la red del aluminosilicato. Por otro lado, debido al cambio de lugar de los iones y la posibilidad de cambiarlos, las zeolitas adquieren propiedades fisicoquímicas con un potencial enorme.

(Xu, 2007)

(Brauns y Chudoba, 1963)

En relación a lo anterior, es importante saber que el intercambio catiónico se puede efectuar de varios modos:

- En contacto con una solución salina acuosa (intercambio hidrotérmico) o con un solvente no acuoso.
- En contacto con una sal fundida. Por ejemplo, una zeolita A, originalmente con calcio, se pone en contacto con nitratos de litio, potasio o rubidio fundidos hacia 350°C .

		Volumen de poro *
<i>Grupo de las analcimas</i>		
Analcimas	$\text{Na}_{16} (\text{Al}_{16}\text{Si}_{32}\text{O}_{96}) 16\text{H}_2\text{O}$	0.18
Wairakita	$\text{Ca}_8 (\text{Al}_{16}\text{Si}_{32}\text{O}_{96}) 16\text{H}_2\text{O}$	0.18
Leucita	$\text{K}_{16} (\text{Al}_{16}\text{Si}_{32}\text{O}_{96})$	0
<i>Grupo de las natrolitas</i>		
Natrolita	$\text{Na}_{16} (\text{Al}_{16}\text{Si}_{24}\text{O}_{80}) 16\text{H}_2\text{O}$	0.21
Edingtonita	$\text{Ba}_2 (\text{Al}_4\text{Si}_6\text{O}_{20}) 6\text{H}_2\text{O}$	0.35
Thomsonita	$\text{Na}_4\text{Ca}_8 (\text{Al}_{20}\text{Si}_{20}\text{O}_{80}) 24\text{H}_2\text{O}$	0.32
<i>Grupo de las filipsitas</i>		
Filipsita	$(\text{K},\text{Na})_5 (\text{Al}_5\text{Si}_{11}\text{O}_{32}) 10\text{H}_2\text{O}$	0.30
Garronita	$\text{NaCa}_{2.5} (\text{Al}_5\text{Si}_{10}\text{O}_{32}) 14\text{H}_2\text{O}$	0.41
Gismondina	$\text{Ca}_4 (\text{Al}_8\text{Si}_8\text{O}_{32}) 16\text{H}_2\text{O}$	0.47
<i>Grupo de las heulanditas</i>		
Heulandita	$\text{Ca}_4 (\text{Al}_8\text{Si}_{28}\text{O}_{72}) 24\text{H}_2\text{O}$	0.35
Clinoptilolita	$\text{Na}_6 (\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72}) 24\text{H}_2\text{O}$	0.34
Estilbita	$\text{Na}_2\text{Ca}_4 (\text{Al}_{16}\text{Si}_{28}\text{O}_{72}) 32\text{H}_2\text{O}$	0.38
<i>Grupo de las mordenitas</i>		
Mordenita	$\text{Na}_8 (\text{Al}_8\text{Si}_{40}\text{O}_{96}) 24\text{H}_2\text{O}$	0.26
Ferrierita	$\text{Na}_{1.5}\text{Mg}_2 (\text{Al}_{5.5}\text{Si}_{30.5}\text{O}_{72}) 18\text{H}_2\text{O}$	0.24
Epistilbita	$\text{Ca}_3 (\text{Al}_6\text{Si}_{18}\text{O}_{48}) 16\text{H}_2\text{O}$	0.34
<i>Grupo de las chabasitas</i>		
Chabasita	$\text{Ca}_2 (\text{Al}_4\text{Si}_8\text{O}_{24}) 13\text{H}_2\text{O}$	0.48
Erionita	$(\text{Ca},\text{Mg},\text{Na},\text{K})_{4.5} (\text{Al},\text{Si}_{27}\text{O}_{72}) 27\text{H}_2\text{O}$	0.36
Zeolita L	$\text{K}_6\text{Na}_3 (\text{Al}_5\text{Si}_{27}\text{O}_{72}) 21\text{H}_2\text{O}$	0.28
<i>Grupo de las faujasitas</i>		
Faujasitas (X, Y)	$\text{Na}_{12}\text{Ca}_{12}\text{Mg}_{11} (\text{Al}_{59}\text{Si}_{133}\text{O}_{384}) 26\text{H}_2\text{O}$	0.53
Zeolita A	$\text{Na}_{12} (\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48}) 27\text{H}_2\text{O}$	0.47
Zeolita ZK-5	$\text{Na}_{30} (\text{Al}_{30}\text{Si}_{60}\text{O}_{192}) 98\text{H}_2\text{O}$	0.45
<i>Grupo de las laumontitas</i>		
Laumontita	$\text{Ca}_4 (\text{Al}_6\text{Si}_{16}\text{O}_{48}) 16\text{H}_2\text{O}$	0.35
Yugawaralita	$\text{Ca}_4 (\text{Al}_6\text{Si}_{20}\text{O}_{56}) 16\text{H}_2\text{O}$	0.30
<i>Grupo de las pentasil</i>		
Zeolita ZSM-5	$\text{Na}_n (\text{Al}_n\text{Si}_{96-n}\text{O}_{192}) 16\text{H}_2\text{O}$	0.32
Zeolita ZSM-11		

* cm^3 de agua/ cm^3 de cristal.

Figura 2.7: Clasificación de algunas zeolitas

- En contacto con un compuesto gaseoso. Por ejemplo, una zeolita faujasita Y, originalmente en su forma Na, se pone en contacto con HCl anhidro o NH_3 , hacia 250°C .

(Curia y cols., 2006) En general, es importante enfocarse en el intercambio hidrotérmico, ya que es el proceso más utilizado. En general, este consiste en que el catión de sodio (Na^+) de la faujasita se cambie por iones de calcio (Ca^{+2}). Para lograr esto, se debe poner en contacto una cierta cantidad de zeolita faujasita (sodio) con una solución acuosa de una sal de calcio (como por ejemplo: nitrato de calcio). A continuación, se presenta de modo esquemático la superficie de una zeolita en forma sódica que se intercambia con iones de calcio (como ya se describió). De manera explícita se muestran los átomos de silicio (Si), aluminio (Al), oxígeno (O), sodio (Na) y calcio (Ca). Las paredes de la estructura que forman la superficie interna están constituidas por iones de oxígeno. Estas contienen un arreglo regular de cationes cuya carga depende de que tan simétrica sea el arreglo debido a los iones de oxígeno en la red. Estos contienen un arreglo muy

parecido de cationes. (Curia y cols., 2006)

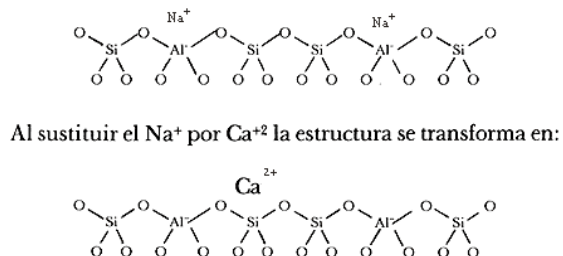


Figura 2.8: Modo esquemático la superficie de una zeolita en forma sódica que se intercambia con iones de calcio

Como se puede apreciar, solo es necesario un calcio para equilibrar las cargas de los dos grupos AlO_4 . Si se mira la estructura real, se podría notar que la carga negativa no se ubica en un solo tetraedro, al contrario, esta queda distribuida sobre en los oxígenos, de tal modo que entre seis y doce de estos, están vinculados con un catión.

Un caso interesante relacionado a la variedad de arreglos y por sus propiedades ácidas, es la obtención de la zeolita Y en una forma tal que existen cationes de hidrógeno. Este material se obtiene remplazando los sodios por moléculas de NH_4^+ que por calentamiento se descomponen en NH_3 y H^+ , posibilitando así la estructura:

Del proceso anterior, cabe recalcar que la forma de sintetizar zeolitas sin cationes metálicos, es conocida como forma descationizada, donde la localización exacta de los

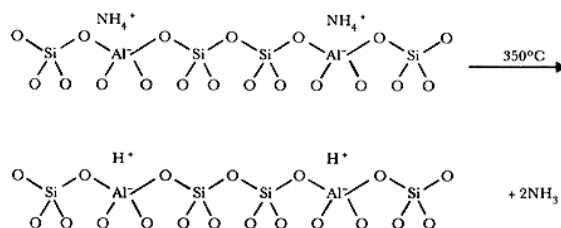


Figura 2.9: Reacción de reestructuración Zeolitica

iones e hidrógeno (H^+) en la estructura no está plenamente definida. En resumen y de acuerdo con la bibliografía, el intercambio de iones en las zeolitas depende de:

- La naturaleza de las especies catiónicas.
- Temperatura.
- Concentración de las especies catiónicas en solución.
- Especies aniónicas asociadas al catión en la solución.
- Solvente (la mayor parte de los intercambios se efectúan en solución acuosa, aunque no es exclusivo).
- Las características estructurales de la zeolita en particular.

(Malherbe y R., 1988)

2.3. Ubicación Geográfica en México

Debido a que México es un país en donde hay numerosas zonas volcánicas, es de esperarse que haya zeolitas naturales.

Sin embargo, no es sino hasta 1973 cuando F.F. Mumpton publica en la revista *American Mineralogist*, 28,287 (1973) un artículo que titula "First Reported Occurrence of Zeolites in Sedimentary Rocks of Mexico" (Primer informe sobre la presencia de zeolitas en rocas sedimentarias de México). De ese trabajo se transcriben los siguientes párrafos

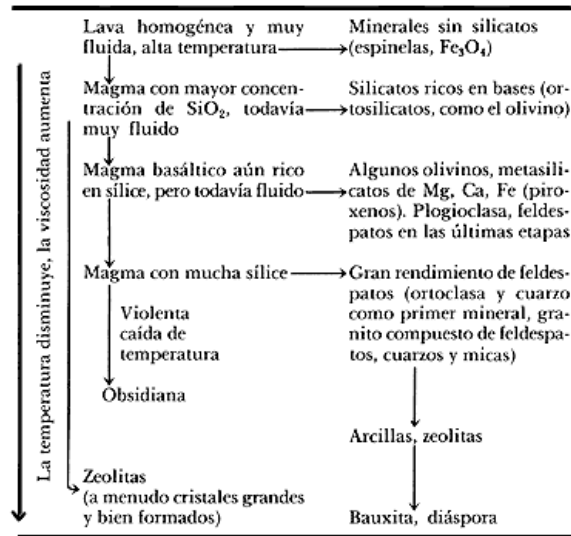


Figura 2.10: Formación de zeolitas en la naturaleza.

pues el mismo Mumpton quien describe el descubrimiento: "Durante las primeras etapas de la exploración para encontrar zeolitas en este país [se refiere a EUA] (1958-1962), la similitud geológica de las regiones volcánicas y piroclásticas entre el norte de México y el sur de Arizona y California sugería que deberían existir yacimientos de zeolitas al sur de la frontera; sin embargo, no se hizo ningún esfuerzo por probar esta posibilidad, y hasta la fecha no se ha informado de minerales zeolíticos en las rocas sedimentarias de México." (Bosch y Schifter, 2003) Durante el verano de 1972 el autor examinó una serie de sedimentos piroclásticos del valle del río Atoyac, alrededor de 15 km al noroeste de Oaxaca, en el sur de México. Aunque límites de tiempo le impidieron una exploración extensiva del área, se recogieron varias muestras de un prominente yacimiento verde, situado como a alrededor de 100 m al este de la supercarretera 190, a 3 km al norte del pueblo de Etla. Exámenes subsecuentes por difracción de rayos X de estas muestras indicaron que el yacimiento estaba constituido casi únicamente por zeolitas, específicamente por mordenita y clinoptilolita. Esta identificación confirmaba lo que se especulaba, se encontraba ante el primer descubrimiento de zeolitas minerales en rocas sedimentarias de México.

(Bosch y Schifter, 2003)

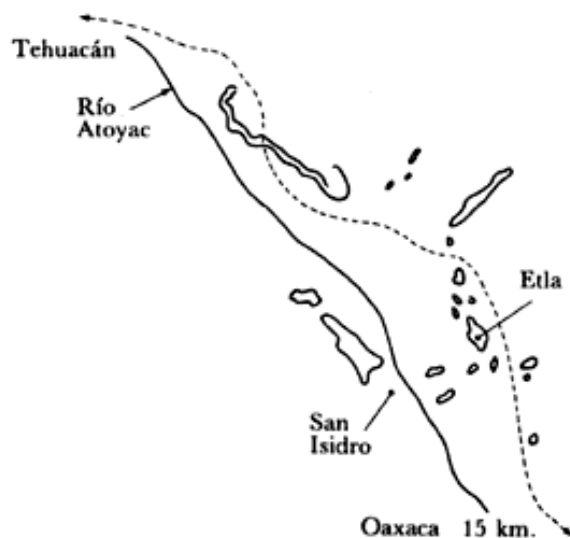


Figura 2.11: Yacimientos de zeolitas en la zona de Etlá, Oaxaca (1978).

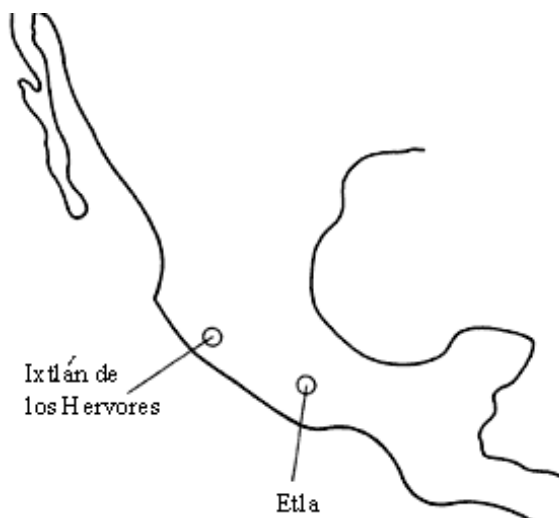


Figura 2.12: Yacimientos de zeolitas en la República Mexicana. Mumpton describe el yacimiento y hace notar que este tipo de piedra se usa en Oaxaca

Buscando en diferentes fuentes, se pudo notar que en la mayoría de casos se recalca la presencia de este mineral en edificios, muros, cimientos y otras estructuras de nuestros ancestros prehispánicos (por lo que su descubrimiento real se remonta muchos años atrás), entre esos, los más conocidos son los edificios arqueológicos de Mitla y Monte Albán. De manera más actual, la presencia de la zeolita en los muros de la catedral central en Oaxaca, es lo que llama la atención y propició la exploración de campo posterior, pero buscando otras aplicaciones para la resolución de problemas actuales.

En la figura 2.12 se presentan un mapa del Oeste de México con los primeros yacimientos de zeolitas. Este mismo, es el que fuera descubierto por Liberto de Pablo, plasmado en su libro "The clay deposits of Mexico" (Yacimientos de arcillas en México), trabajo presentado en la Conferencia Internacional de Arcillas en 1978. Cinco años después del hallazgo de Mumpton ya figura, no solo el yacimiento de Etlá, sino que también el de Ixtlán de los Hervores igualmente plasmado en el mapa. De igual manera en 1987 se reportaron dos nuevos yacimientos, pero esta vez localizados en el estado de Sonora, uno de ellos era rico en clinoptilolita (en el municipio de Rayón) y el otro abundante en erionita (correspondiente al municipio de Agua Prieta). Esta identificación confirma lo que se cree ser el primer descubrimiento de zeolitas minerales en rocas sedimentarias de México, específicamente en estados como Guanajuato, Guerrero y Michoacán. Los antecedentes geológicos, sugieren que las zeolitas se generan a partir de un magma basáltico rico en SiO_2 , las cuales se forman cuando disminuye la temperatura o bien si el fluido se pone en contacto con soluciones salinas y alcalinas.

Por otra parte, muchos autores están de acuerdo en la existencia de cuatro ambientes o tipos genéticos de yacimientos zeolíticos; estos son: diagenéticos, metamórficos, hidrotermales y magmáticos, cada uno de ellos con varios subgrupos que los caracterizan.

Tipo diagenético:

- Diagénesis en suelos.
- Diagénesis en un sistema hidrológico abierto.
- Diagénesis en un sistema hidrológico cerrado.
- Diagénesis en sedimentos marinos
- Génesis en geoautoclaves.

Tipo metamórfico:

- Diagénesis de enterramiento.

- Metamorfismo de contacto.

Tipo hidrotermal:

- Zeolitas en coladas volcánicas continentales.
- Zeolitas en campos geotérmicos.
- Zeolitas de hidrotermalismo submarino.
- Zeolitas en estadios hidrotermales tardíos de rocas plutónicas y pegmatíticas.

Tipo magmático

Específicamente es importante mencionar que los yacimientos zeolíticos asociados con sistemas hidrológicos abiertos constituyen en la actualidad el tipo más conocidos y de mayor importancia industrial por su variedad de aplicaciones.

En resumen y acoplando todos eventos importantes para las zeolitas, el primer yacimiento compuesto por mordenita y clinoptilolita descubierto en el estado de Oaxaca, en el Valle de Atoyac cerca de Etla, fue reportado por Frederick A. Mumpton en 1973. A 35 km del Noroeste de la ciudad de Oaxaca, Liberto de Pablo-Galán reporta mordenita en 1986, y en 1996 se reportan acumulaciones de varias zeolitas, incluida la mordenita, en las cercanías de Oaxaca, en la Sierra Madre Occidental. En el Valle de Etla, Antonio Aquino y Fernando Reséndiz reportaron en 1991 la existencia de las especies mordenita y clinoptilolita. En 2004, María del Carmen Calderón Velázquez realiza un estudio profundo de los yacimientos registrados en Oaxaca, tanto de mordenita, como de clinoptilolita y heulandita. De manera más actual, en 2015 Karla Ortega y compañía estudian la porosidad de mordenita proveniente de Oaxaca y de otros estados del país para aplicaciones de adsorción de gases.

2.4. Usos

En general, los usos de las zeolitas van desde la engorda de animales, hasta desodorantes, bactericidas y componentes esenciales para la transformación de petróleo, así como para la fabricación de detergentes no contaminantes, absorción de contaminantes, energía y en la creación de membranas semipermeables. Este tipo de estructura microporosa mencionado anteriormente hace que las zeolitas presenten una superficie interna extremadamente grande si se compara con su superficie externa. La IUPAC reconoce tres tipos de poros relacionado a su tamaño. Si son mayores de 50 nm se conocen como macroporos, si su diámetro está comprendido entre 2 y 50 nm se trata de mesoporos y si son menores de 2 nm (como es el caso de los poros de las zeolitas). Cabe recalcar que cuando la distancia entre dos superficies es suficientemente corta, los potenciales de adsorción se suman, de forma que una molécula situada en el interior del poro es afín a toda la superficie del poro, aumentando la fuerza con la que se ve atraída. Se podría decir que a medida que disminuye el tamaño del poro, aumenta la profundidad del potencial. En el caso de que el poro sea suficientemente ancho, las moléculas se van adsorbiendo, formando así una monocapa a una distancia determinada de la superficie (conocida como distancia de adsorción), y a medida que aumenta, el adsorbato se ordena en capas subsecuentes (conocido como llenado en multicapas) (Gregg y Sing, 1967). Por otra parte, la alta eficiencia de adsorción de las zeolitas está relacionada a la gran superficie interna que esta posee, ‘ ‘ cuando el tamaño del poro disminuye se produce un incremento significativo del potencial de adsorción, ocasionado por el solapamiento de los potenciales de las paredes del poro. Así, para un mismo adsorbato, la interacción con las paredes del poro es mayor cuanto menor es el tamaño del poro, y, por tanto, mejor el confinamiento de la molécula adsorbida. ‘ ‘ (Xu, 2007)

Aplicaciones de las zeolitas naturales

En general se resumen en los siguientes puntos:

- Cargas en la industria del papel para la mejora de la calidad de impresión, relleno de poros y fibras, aporte de brillo, opacidad, retención y blancura.
- Áridos ligeros en construcción.
- Intercambiadores iónicos en purificación de aguas.
- Descontaminantes de residuos sólidos, líquidos y gaseosos.
- Catalizadores y soportes de catalizadores mediante: craqueo catalítico, hidrocrackeo, hidroisomerización, transformación del metanol en gasolina, alquilación, isomerización de aromáticos C8, polimerización, síntesis orgánica y química inorgánica.
- Soportes de fertilizantes y acondicionadores de suelos en sistemas de zeopónicos.
- Adsorbentes resistentes a los ácidos en secado de gases.
- Trampas para elementos radioactivos en efluentes líquidos de instalaciones nucleares y como materiales de relleno y cubierta de residuos radioactivos en sus almacenamientos. Como retenedor-distribuidor del óxido nítrico (NO) en el organismo humano para la estabilización de la tensión arterial, tratamiento de la trombosis (que es la coagulación en los vasos sanguíneos); como agente antibiótico, así como para el control de enfermedades renales.
- Como intercambiadores iónicos mediante: ablandamiento de aguas industriales y domésticas (remoción de Ca^{2+} y Mg^{2+}); eliminación de iones de NH_4^+ en aguas servidas; soporte de fertilizantes y drogas medicinales; y en el almacenamiento de desechos.

- En la fabricación de vidrios sódico-cálcicos.
- En la fabricación de cosméticos y en la industria de los fármacos para la elaboración de productos donde actúan como sustancias portadoras-liberadoras de principios activos.
- Adsorción e intercambiador catiónico.
- Productos para la mejora de los índices de conversión de alimentos, reducir los efectos tóxicos de las altas concentraciones de amoníaco en los fluidos ruminales, captación el amoníaco, dióxido de carbono, ácido sulfhídrico y exceso de agua en las excretas, así como la total desodorización de estas últimas, favoreciendo la adsorción intestinal de los nutrientes, etc.
- Medios filtrantes para controlar el nivel de acidez, alcalinidad, olor y sabor, color y turbidez, cloro libre, gérmenes, bacterias patógenas y estabilidad de la calidad del agua en general.
- Como lecho en los filtros de tratamiento de agua, para mejorar el olor y sabor, así como la mayor remoción de materia orgánica (disminución del fitoplancton) y disminución del índice bacteriano.
- Eliminación de agentes patógenos en el agua, sustitución de los floculantes tradicionales, tales como el $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, y eliminación de elementos contaminantes como el hierro y el manganeso.

(Brauns y Chudoba, 1963)

2.5. Adsorción y almacenamiento de energía termoquímica

En general, la adsorción ocurre de manera superficial en la molécula de la que se trate, se puede interpretar como el enriquecimiento de uno o más componentes en la interfase, una de las fases es necesariamente sólida para que se pueda llevar a cabo el proceso, conocido como el adsorbente, además de la fase del fluido, la cual puede ser gas o líquido.

Las zeolitas son una de estas soluciones de almacenamiento de energía. A diferencia del agua, las zeolitas no almacenan el calor directamente, sino que el calor elimina el agua que se almacena dentro del material. Por tanto, en estado energético, las zeolitas están completamente secas y sin cambios en su estructura por este proceso; en cambio, cuando el vapor de agua pasa por los gránulos, se libera calor. La ventaja de esto es que la energía no se almacena en forma de aumento de calor, sino en forma de estado químico. Esto significa que el calor no se pierde durante el almacenamiento a largo plazo. Por lo tanto, no sólo son un buen método de almacenamiento térmico, sino que de manera natural, pocos tienen esta capacidad.

Por otra parte, el almacenamiento termoquímico por adsorción ha demostrado poseer una serie de ventajas, confiriéndole así un gran potencial si se compara con el almacenamiento térmico sensible o latente (los cuales son procesos mas complejos y con alta pérdida de calor). Los primeros estudios realizados se han llevado a cabo en un lecho fijo de zeolita empleando vapor de agua. De manera general y de acuerdo a las fuentes consultadas, se han realizado una serie de ensayos modificando algunos parámetros y variables importantes (como lo son: temperatura, humedad relativa, caudal de entrada, diámetro de partícula, altura del lecho ocupado, el potencial del almacenamiento termoquímico TCS, del inglés Thermo Chemical Storage), tanto para procesos de sorción como de reacción química, es una opción muy interesante y aun en desa-

rollo para el almacenamiento de energía térmica debido a una serie de ventajas ya mencionadas que hace frente a las otras tecnologías de almacenamiento, debido a su alta densidad energética y volumen reducido de almacenamiento, así como a pérdidas de calor despreciables durante el almacenamiento.

Actualmente sigue siendo una tecnología con un bajo nivel de desarrollo y todavía es necesario seguir investigando tanto en los materiales TCS como en su implementación en un sistema ciclo. Existen ya materiales para estos sistemas que han sido ensayados en condiciones de operación muy variadas tanto para adsorción (silicagel, zeolitas, sales, estructuras órgano-metálicas, materiales compuestos zeolita-sal, así como para absorción y sistemas con reacción química.

Aunque hay algunos informes que revelan aspectos prometedores tanto técnicos como económicos de estos sistemas, todavía hay algunos obstáculos que deben considerarse antes de prometer un futuro. Los autores que se han consultado siempre han recalcado que son conscientes del estado de madurez de la tecnología TCS, casi al 100 por ciento en nivel de I+D, de algunos de los puntos críticos (costes, estabilidad, cinética, complejidad del sistema) así como del potencial de esta tecnología, en particular para aprovechamiento de calores residuales. Por todo ello se considera muy importante y vital cualquier avance en la caracterización de este tipo de sistemas, así como en el desarrollo de soluciones particulares que permitan mejorar el diseño y/o los componentes con una implementación especial (por ejemplo, con técnicas como el washcoating). (Bielsa y cols., 2015)

2.6. Una opción de refrigeración

Una característica importante y a mi parecer es lo que le confiere buena parte de su potencial, es la baja conductividad térmica, y por tanto está limitada la transferencia de calor, lo que facilita evitar pérdidas sin usar sistemas alternativos (lo cual es una gran

ventaja), por lo que no sólo son un buen método de almacenamiento térmico sino que son su propio aislante térmico. Por ejemplo, en los vehículos comerciales, el calor que se pierde en el motor podría utilizarse para el aire acondicionado como parte de un ciclo termoquímico. Desde el punto de vista de los investigadores del Fraunhofer FEP, los materiales híbridos utilizados para ello presentan nuevos retos. Es por ello, es que nace la idea en esta tesis de lograr avanzar en las soluciones para el suministro flexible de calefacción y refrigeración. (Saadat y cols., 2024)

No cabe duda que uno de los problemas más preocupantes de la humanidad y por lo tanto para la ciencia es el manejo de la energía. Donde más que la producción, es el almacenamiento de la misma. Todos los sistemas basados en el almacenamiento térmico tienen un mismo problema, complejo e inevitable, descrito por la Termodinámica, cuyos principios regulan el flujo de energía y como interactúan en los tipos de sistemas que existen, siendo una de las leyes que la energía no se crea ni se destruye, solo se transforma, en específico la ley cero indica que la transferencia de calor siempre se da desde el cuerpo con mayor energía a otro con menor energía. La consecuencia de esto es que el calor no se genera ni cuando, ni donde se necesita, necesariamente, y gran parte de él, se disipa en el medio ambiente, no siendo ni sirviendo para ser aprovechado, de hecho cerca del 70 por ciento del calor que proporciona la gasolina es aprovechado por el motor, por lo que mantener un sistema térmicamente acondicionado es a costa de pérdidas desproporcionadas, concluyendo así que todos los sistemas resultan ser ineficaces por la falta de desarrollo en aprovechamiento de energía.

De hecho la clave de las pilas es el aislamiento, que pretende replicar las condiciones térmicas del material empleado como soporte térmico. El agua fue históricamente el primero de los utilizados, dadas sus características de gran calor específico (calor que absorbe la sustancia para elevar su temperatura un grado centígrado por cada gramo de la misma). De manera natural los mares efectúan la función de acumular una enorme cantidad de calor en el agua del planeta y acondicionan la temperatura del mundo de

forma muy eficaz. Regresando al calor específico del agua, este es de 4,184 Julios por gramo y grado centígrado (1 caloría por gramo y por grado). Es decir que un solo litro de agua requiere 4184 julios para elevar la temperatura un solo grado, es decir $0.24 \times 4184 = 1004$ calorías, lo que es igual a 1 caloría por cada gramo y cada grado. Para lograr imaginar esta capacidad, se propone pensar que el calor específico de un suelo, el cual se sitúa alrededor de 1,9 julios por gramo y grado y el de la materia orgánica alrededor de 2,47 julios por gramo y grado, es aquí donde se puede hacer una comparativa con el agua, es por eso que en la parte experimental de esta tesis se toma como base a este compuesto (el cual es el mas abundante en el planeta). (Zhukoborsky, 1985)

2.7. Mordenita

La mordenita fue descrita y nombrada por How (1864) por el material encontrado a lo largo de la costa de la Bahía de Fundy, de 3 a 5 km al este de Morden, condado de King, Nueva Escocia, Canadá. Lleva el nombre del descubrimiento y la localidad tipo.

(RODRÍGUEZ, 2015) describe la formación masiva de zeolita, variedad mordenita, por efecto de alteraciones provocadas por soluciones calientes que circulan en zonas de yacencia de vidrio volcánico; este material, dada su alta susceptibilidad a alterarse, se torna muy reactivo frente a estas soluciones, transformándose en variedades opalinas, minerales del grupo de las esmectitas, calcita y fundamentalmente mordenita. Este material cristalino no es peligroso, ni toxico y es amigable con el medio ambiente por todo lo mostrado anteriormente, en la síntesis d este material se controla la humedad del aire con la incorporación o eliminación de vapor de agua. A su vez, durante el proceso de desorción, utiliza aire caliente como medio de calentamiento por medio de un contacto directo con los rayos solares. Esta nueva tecnología de desumidificación es un ejemplo de síntesis de mordenita.

Por otra parte, de manera natural, la mordenita es una zeolita de poros grandes, rica

en sílice, que se encuentra fácilmente en la naturaleza con una porosidad del 28 por ciento. Aunque esta se presenta en la naturaleza como un mineral, las mordenitas sintéticas son más adecuadas debido a su alta pureza, ya que cumple con los estrictos requisitos de los procesos catalíticos y de adsorción. La mordenita con poros bidimensionales fue la estructura determinada por W.M. Meier en 1961. Su sistema de poros consta de canales principales de $6,5 \times 7,0 \text{ \AA}$, que están conectados por poros tortuosos de $2,6 \times 5,7 \text{ \AA}$ que forman las llamadas “bolsas laterales”. La celda unitaria de la forma de sodio de la mordenita tiene las siguientes dimensiones: $a = 18.13 \text{ \AA}$, $b = 20.49 \text{ \AA}$ y $C = 7.52 \text{ \AA}$, y su constitución química está representada por $(\text{Na}_2\text{O})_4.(\text{Al}_2\text{O}_3)_4.(\text{SiO}_2)_{40}.24\text{H}_2\text{O}.4$ (Breck, 1974) Por otro lado, la síntesis de mordenita generalmente se prepara dentro

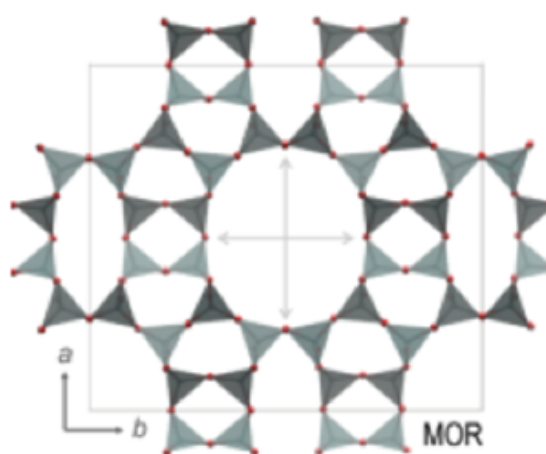


Figura 2.13: Estructura de zeolita mordenita, la estructura define canales unidimensionales (12 anillos, $6,5 \times 7,0 \text{ \AA}$) paralelos al eje

de parámetros bien delimitados de relaciones $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (para lograr la estructura deseada). La mayoría de los estudios sobre síntesis directa se reportan con proporciones de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ que varían de 9 a 20. Para la síntesis específicamente se utilizó sílice en forma de silicato de sodio y gel de sílice. A lo largo de varios experimentos se pudo notar que si se comenzaba con gel de aluminosilicato en lugar de óxidos individuales, se facilitaba su síntesis.

A manera de referencia y siguiendo con el proceso de síntesis, el aluminosilicato

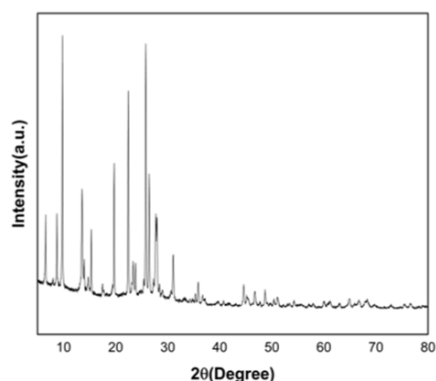


Figura 2.14: Espectros XRD de zeolita mordenita

de sodio se prepara mezclando aluminato de sodio con silicato de sodio. Si se requería más sílice, se agregaba la cantidad adecuada de gel de sílice al silicato de sodio antes de preparar el gel. La solución caliente de la mezcla de partida se debía de mantener en el autoclave para la reacción hidrotérmica. Al final de cada análisis realizado, durante un período de tiempo determinado, el producto se filtraba y posteriormente se lavaba con agua destilada caliente hasta que el pH del filtrado alcanza 7. Los patrones de XRD de las muestras de mordenita mostraban picos de reflexión agudos entre 5° y 50°

Propiedades Químicas

- Fórmula: $(\text{Na}_2, \text{Ca}, \text{K}_2)\text{Al}_2\text{Si}_{10}\text{O}_{24} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
- Elementos químicos: Na, Ca, K, Al, Si, O, H
- Composición química (porcentaje): K: 0,22, Na: 0,39, H: 1,61, H_2O : 14,41, Ca: 2,75, Si: 32,12, O: 56,73, Al: 6,17.

(Malherbe y R., 1988)

Propiedades Físicas

- Dureza de Mohs: 4-5

- Color: Incoloro, blanco, amarillo pálido, rosa pálido
- Estructura cristalina: Ortorrómbica H₂O: 14,41, Ca: 2,75, Si: 32,12, O: 56,73, Al: 6,17.
- Brillo: Vítreo o sedoso; nacarado en 010
- Transparencia: transparente a translúcido
- Índice de refracción: 1.472-1.487
- Densidad: 2.12-2.15
- Escote: Perfecto en 100, Distinto/bueno en 010
- Fractura: concoidea o irregular/desigual
- Raya: Blanca
- Luminiscencia: Ninguno
- Pleocroísmo: Ninguno
- Birrefringencia: 0.005
- Dispersión: Ninguna
- Fenómenos ópticos: Chatoyance

(Breck, 1974)

Aplicaciones

Debido a su alta estabilidad térmica y ácida, la mordenita se ha utilizado como catalizador para reacciones importantes como hidro craqueo, hidroisomerización, alquilación, reformado, desparafinado y producción de dimetilaminas. Estas reacciones tienen lugar

preferiblemente en la superficie del canal principal debido al rango de tamaños de canales dentro de la estructura de la zeolita mordenita.

Esta también se ha utilizado en la adsorción y separación de mezclas de gases y líquidos, así como tamiz molecular y desecante. Además, se ha considerado para aplicaciones en semiconductores, sensores químicos y óptica no lineal. Es importante mencionar que las propiedades de la mordenita se pueden modificar ajustando diferentes parámetros sintéticos, como como fuente de aluminio, la presencia de semillas, el uso de bajas temperaturas, tiempos de cristalización más prolongados y diferentes proporciones de sílice a alúmina. Este tipo de zeolitas con altos contenidos de sílice se prefieren cuando las reacciones tienen lugar a altas temperaturas y en particular cuando están involucrados componentes ácidos. (Bruhns y Ramdohr, 1964)

Estructura

El refinamiento de la mordenita de Elba por Alberti et al. (1986) y otro de Jarbridge, Nevada, EE. UU. de Simoncic y Armbruster (2004) determinaron los sitios y la ocupación de cationes fuera del marco. El sitio Ca (en la figura anterior), unido al oxígeno de los tetraedros T3, estaba ocupado en un 50 por ciento por Ca^{2+} , mientras que el K^{+} ocurre en los sitios K solo cuando el sitio Ca no está ocupado.

La estructura cristalina de la mordenita fue determinada por Meier (1961) y refinada por Gramlich (1971) en cristales naturales intercambiados con Na de Challis, Idaho, EE. UU. La topología de la estructura se caracterizaba por anillos tetraédricos de 5 miembros, que formaban parte de la unidad de construcción compuesta mor. Estas unidades de construcción están unidas por bordes compartidos en cadenas a lo largo de c, que a su vez están unidas entre sí por 4 anillos para formar una hoja fruncida perforada con agujeros de 8 anillos. Estas láminas permeables están orientadas paralelas a (010). Uniendo estas láminas entre sí con 4 anillos, se forman canales de 12 anillos paralelos a [001]. Los orificios de 8 anillos de láminas sucesivas no se alinean para formar canales

paralelos a [010]:

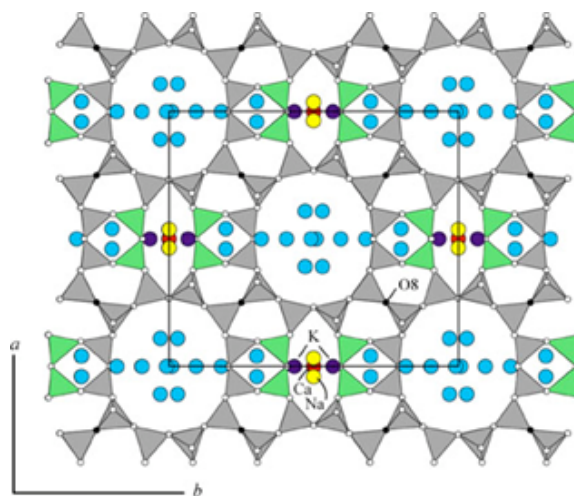


Figura 2.15: Proyección de la estructura de mordenita sobre (001), basada en los refinamientos de Alberti et al. (1986) y Simoncic y Armbruster (2004).

La distribución de Si,Al en los sitios tetraédricos está en gran medida desordenada, pero el Al se concentra en los tetraedros T3, que en la imagen están sombreados en verde claro. La mayoría de los cationes fuera de la estructura se encuentran en los canales del anillo de 8 miembros. Los círculos rojos representan sitios de Ca^{2+} con aproximadamente un 50 por ciento de ocupación; círculos morados, cationes K^{+} con 25 por ciento de ocupación; y amarillo, Na^{+} con alrededor del 50 por ciento de ocupación. El K^{+} y Na^{+} restantes probablemente ocurren en los otros sitios con moléculas de H_2O (azul) en los canales de 12 anillos, paralelos a [001] (Wu y cols., 2024)

MATERIALES Y MÉTODOS

3.1. Enfriamiento por adsorción

El enfriamiento por vacío cuando el producto evapora la humedad desde el interior. Este proceso requiere de energía que se extrae del calor del producto o del mismo medio, asegurando de esta forma un enfriamiento rápido. La refrigeración rápida y uniforme (la superficie y el interior tienen la misma temperatura después de la refrigeración por vacío) contribuye a garantizar una mayor vida útil de los productos (que es su principal uso). La tecnología de preenfriamiento por vacío es simple en principio y tiene una velocidad de enfriamiento alta, y se usa ampliamente en la conservación, el transporte y el almacenamiento de productos vegetales. En términos generales, la tecnología de enfriamiento al vacío se basa en los siguientes 2 puntos:

- El agua líquida necesita absorber la cantidad de calor para convertirse en vapor de agua. Dado que las moléculas de agua vaporosa tienen mayor energía que las moléculas de agua líquida, el agua debe absorber el calor cuando se vaporiza.
- El punto de ebullición del agua disminuye a medida que disminuye la presión del

aire. La disminución del punto de ebullición hace que el agua líquida sea más fácil de vaporizar. Por ejemplo, a una presión atmosférica estándar (101 325 Pa), el agua hierve a 100 ° C; la temperatura de ebullición del agua es de 76 ° C a 40 196.6 Pa, 29 ° C a 4 kPa y 14 ° C a 1.6 kPa.

(Zhukoborsky, 1985) El proceso de enfriamiento por vacío se produce en dos etapas (como se explicará posteriormente); en la primera, con el producto dentro de la cámara a temperatura ambiente, la presión se disminuye del valor atmosférico para aproximadamente 20 mbar. Durante este tiempo la evaporación es lenta y el enfriamiento es pequeño, siendo que, la temperatura del producto se mantiene constante hasta que se alcanza la presión de saturación. Una vez que esta se alcanza, el agua se comienza a evaporar y el producto se enfría rápidamente. La segunda etapa comienza simultáneamente con el fin de la primera, la presión se disminuye hasta alcanzar la presión correspondiente a la temperatura final deseada. Productos con una alta relación “superficie a peso” como ensaladas de hoja verde, espinacas, setas, raíces y flores, se prestan perfectamente para pre enfriar por vacío (hablando de su aplicación más común en la actualidad). Como se puede ver en la Fig. 3.1 se muestra un esquema general de cómo funciona este sistema aplicado a la industria alimenticia pero que no se aleja mucho del objetivo de esta tesis ya que es el mismo principio, pero solo considerando el agua:

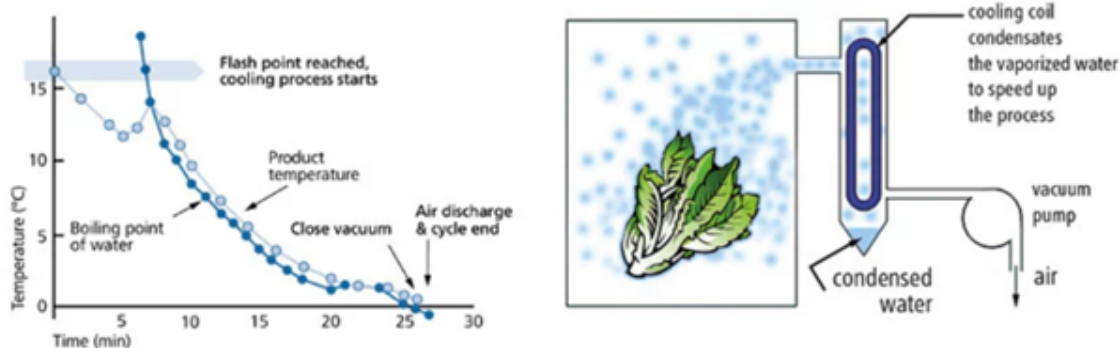


Figura 3.1: Diagrama de Temperatura vs Tiempo para el agua a presión atmosférica.

Se trata de una alternativa más rápida y eficiente que el enfriamiento atmosférico o

ambiental tradicional.

Dentro de la cámara de vacío, el aire se eliminará a través de un sistema de vacío. A medida que el vacío se hace más profundo, se elimina más vapor de agua y la temperatura del producto se reduce hasta alcanzar la temperatura deseada. El vapor de agua debe eliminarse para que el proceso funcione de manera eficiente. El vacío extrae el vapor de agua a través de bobinas de refrigeración que condensan el vapor nuevamente en agua. El proceso de enfriamiento en general consta de los siguientes pasos:

- Se introduce producto a enfriar una cámara de vacío.
- Se elimina el aire del interior mediante una bomba de vacío que reduce la presión.
- Al reducirse la presión disminuye el punto de ebullición del agua y empieza a evaporarse.
- Con la evaporación, se va eliminando la energía y por lo tanto disminuyendo la temperatura.
- Se continua con este proceso de enfriamiento hasta lograr la temperatura deseada.

(Vegflor, 2022) En este intervalo de presión, el volumen de vapor es mil o varios cientos de veces más grande que el del agua, por lo que la presión aumentará con rapidez si no se descarga el vapor generado. Si la presión aumenta, la refrigeración por evaporación ya no será posible a la temperatura deseada. Por este motivo, el sistema de refrigeración por evaporación utiliza una bomba de vacío de alta capacidad que no solo puede crear vacío por aspiración de aire, sino que también descarga el vapor generado durante la refrigeración por evaporación. De manera análoga mordenita utilizada en este trabajo cumple la misma función que la bomba de vacío absorbiendo el vapor de agua.

Por otro lado, debido a que sufre cambios de volumen específico debido al cambio de fase, y variaciones de presión y temperatura debido al proceso de adsorción y desorción, no es posible representar el proceso de refrigeración por adsorción con los mismos

diagramas de P vs. V y T vs. S. El ciclo de un sistema de refrigeración por adsorción es discontinuo debido a que el lecho adsorbente fijo en el generador necesariamente opera de esta forma. (Vegflor, 2022)

La refrigeración por adsorción puede ser vista como una tecnología de enfriamiento amistosa con el medio ambiente sin potencial de agotamiento del ozono y calentamiento global. Este tipo de refrigeración es un potencial candidato para remplazar los sistemas de refrigeración convencionales basados en compresión de vapor, específicamente los basados en adsorción de zeolita

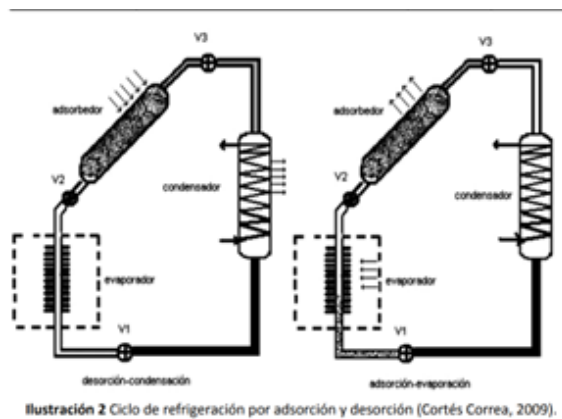


Figura 3.2: Ciclo de Refrigeración por adsorción y desorción (Cortés Correa, 2009)

Un ciclo teórico típico de refrigeración por adsorción, también se puede comprender en cuatro etapas basándose en la imagen anterior:

- Etapa de evaporación-adsorción, en la cual se obtiene el efecto refrigerante.
- Etapa de calentamiento isostérico (cantidad adsorbida constante) en el generador.
- Etapa de desorción-condensación.
- Etapa de enfriamiento isostérico en el generador.

El comportamiento descrito en cada una de las etapas en los sistemas de refrigeración se puntualiza a continuación:

- Etapa 1: Comportamiento isobárico, la cantidad adsorbida aumenta mientras la temperatura del sistema disminuye, el paso representa la adsorción del fluido en el adsorbente. Es en esta etapa que se logra el efecto frigorífico deseado.
- Etapa 2: Existe un calentamiento isostérico con aumento en la presión del sistema, este es el fenómeno transitorio para llegar al punto de desorción del adsorbato.
- Etapa 3: Se produce la desorción del adsorbato. En este paso se observa el calentamiento isobárico del sistema, propiciando una disminución de la cantidad adsorbida por el efecto de la desorción. El material desorbido es condensado.
- Etapa 4: Existe un enfriamiento isostérico del sistema con disminución de la presión, debido a la disipación de calor del sistema al ambiente. La tecnología adsorción de sílice agua-gel está en auge en las últimas décadas debido a su idoneidad para las fuentes de calor de bajo grado.

(COLDMAX, 2019)

Principales ventajas del enfriamiento por vacío

Las ventajas del enfriamiento por vacío deben considerarse en relación a los métodos de enfriamiento tradicionales, que utilizan aire o agua para eliminar el calor por medio de una combinación de métodos de conducción y convección (como la circulación de aire forzado o chorros de agua):

- Es mucho más rápido, mientras que otros procesos pueden llevar muchas horas.
- Es mucho más seguro, dado que, al ser más rápido, las bacterias tienen menos tiempo para multiplicarse en el alimento y en el agua o el aire que se usan como refrigerantes (centrándose en su aplicación en el sector agrícola, por ejemplo).

- Distribuye la temperatura de manera uniforme, mientras que otros procesos enfrían los bordes más que el centro.
- Consume mucha menos energía, dado que los procesos convencionales la necesitan por más horas (el enfriamiento por vacío sólo gasta una cuarta parte de energía que el enfriamiento por aire forzado).

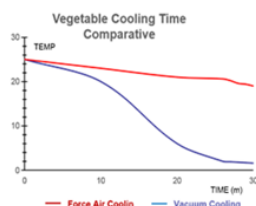
Dificultades del enfriamiento por vacío

A pesar de las grandes ventajas, también existen algunos retos que se muestran a continuación:

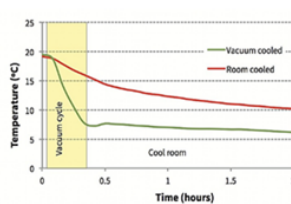
- El proceso requiere equipos y personal cualificados para controlar de forma efectiva la presión, la temperatura y el tiempo de enfriamiento necesarios para que no se produzca una pérdida excesiva de humedad.
- Son caros comparados con los métodos de refrigeración convencionales

A continuación, se muestra una comparativa del enfriamiento por vacío en cuanto al rendimiento el costo del mismo respecto a un método de refrigeración por aire forzado (pero aplicado a un caso de estudio que bien puede servir como referencia):

¿Cómo se compara el rendimiento del enfriamiento por vacío con el enfriamiento por aire forzado?



¿Cómo se compara el rendimiento del enfriamiento por vacío con el de la cámara frigorífica?



¿Cómo es el costo de enfriamiento: un estudio de caso con brócoli?

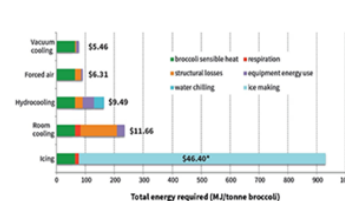


Figura 3.3: Comparación de costos respecto al enfriamiento por vacío y aire forzado

Como bien se puede apreciar, es más rápido y mucho menos costoso debido a su naturaleza y forma de enfriamiento.

(COLDMAX, 2019)

3.2. Aparato experimental

En la presente tesis se usó un manómetro de 2 válvulas de latón con mangueras de 3 ft para R-22/R-404A/R-134a con un juego de mangueras para refrigeración tipo HC3SMB, además de una bomba de paletas con 1/3 HP la cual da el vacío que se muestra en la figura 3.2. El sistema sufrió varios cambios debidos a las necesidades requeridas para obtener los resultados deseados, como primera propuesta se usó el que se muestra a continuación:

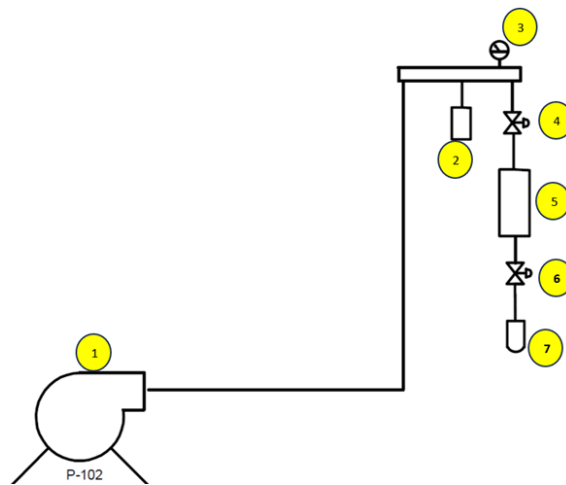


Figura 3.4: Diagrama utilizado en la primera propuesta para el sistema

En este caso:

- 1) Bomba de vacío
- 2) Barómetro electrónico
- 3) Barómetro de aguja
- 4) Válvula 1
- 5) Recipiente metálico con zeolitas
- 6) Válvula 2
- 7) Tubo de ensayo con 25 ml de agua

Las fallas encontradas en este primer diseño fueron las siguientes:

- Existencia de aceite en el interior de las mangueras de refrigeración.
- Absorción de aceite por parte de las Zeolitas
- Pérdida de presión de vacío
- Cambio de temperatura del agua bajo

Como solución a este problema y sabiendo que la bomba da un vacío de alrededor de 24 In-Hg como se muestra en la imagen3.5



Figura 3.5: Capacidad de vacío de la bomba utilizada

Ahora se propone la siguiente configuración:

Donde ahora:

- 1) Bomba de vacío
- 2) Válvula
- 3) Recipiente metálico con zeolitas
- 4) Válvula
- 5) Tubo de ensayo con 25 ml de agua

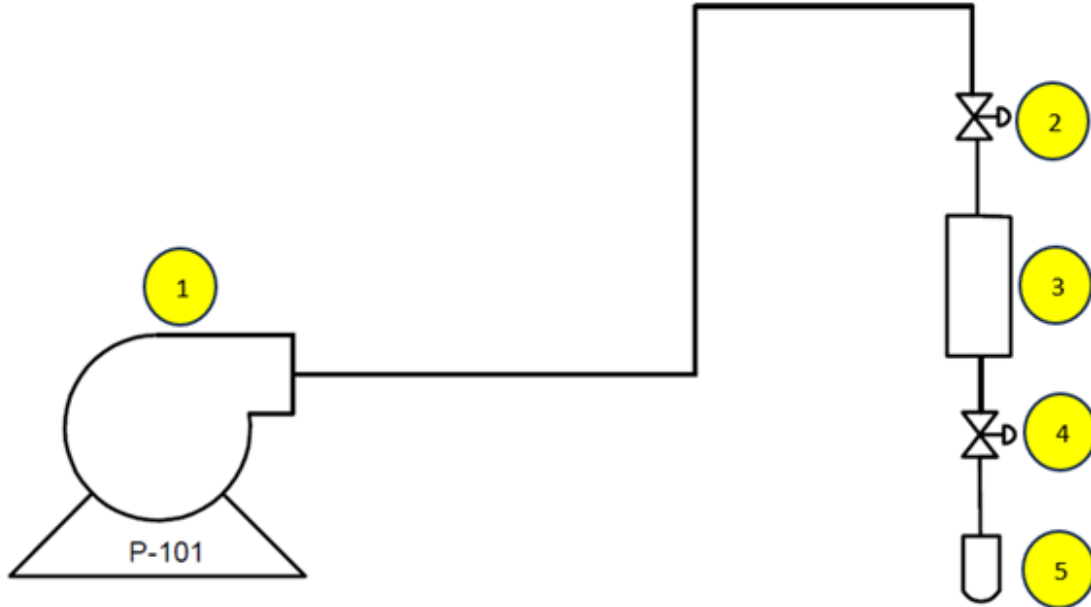


Figura 3.6: Segunda propuesta para el sistema

En este nuevo sistema se eliminaron algunos de los problemas al recortar el sistema solo dejando lo más indispensable, evitando así fugas y pérdida de carga debida a la gran distancia de recorrido. En cuanto a los problemas que persistieron fueron la absorción de aceite por parte de las zeolitas además de uno nuevo el cual era la falta de instrumentos conectados al sistema que nos pudieran indicar la temperatura y presión. Debido a que se requería de una T de cobre tipo Flare para adherir el vacuómetro electrónico al sistema, se hizo nuevamente un ajuste al arreglo propuesto como se muestra a continuación:

En este último caso:

- 1) Bomba de vacío
- 2) Válvula
- 3) Recipiente metálico con mordenita
- 4) Vacuómetro electrónico
- 5) Tubo de ensayo con 25 ml de agua

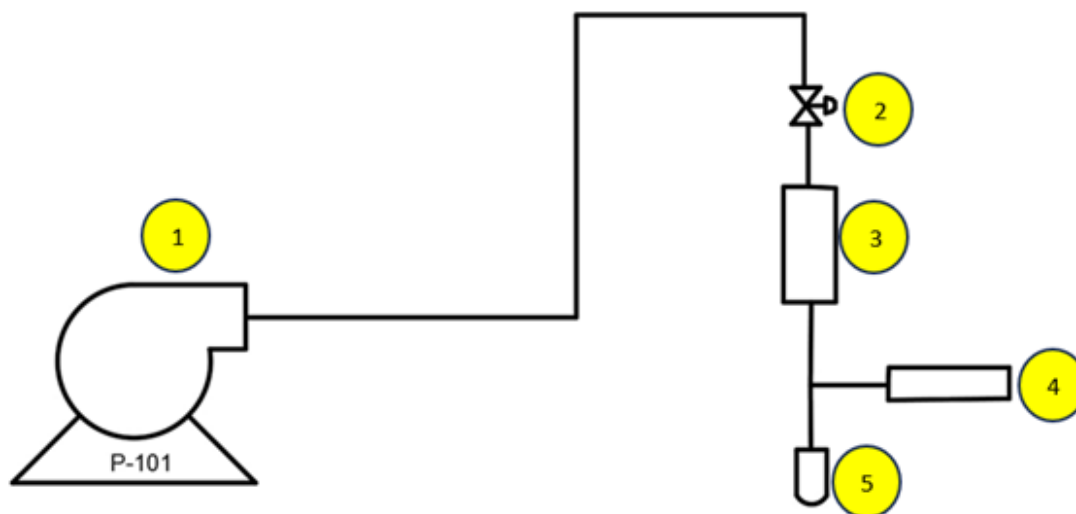


Figura 3.7: Ultima propuesta para el sistema de refrigeración

En esta última iteración se eliminó el problema debido a la falta del vacuómetro electrónico, pero la absorción de aceite por las zeolitas aún seguía presente. Después de investigar en internet se encontraron problemas parecidos con bombas de vacío, pero no el mismo, al final se llegó a la hipótesis de que este efecto era causado por el equilibrio mecánico (de presiones) causado por una mala operación. El efecto consistía en que después de llevar a cabo el experimento, se apagaba la bomba antes de cerrar la válvula de la misma, esto hacía que el vacío presente en el sistema se equilibrara con el de la bomba, y dado que la línea de salida del equipo tiene contacto directo con el aceite, este se salía hacia el sistema. Una vez comprendiendo cual era el problema, la solución fue que después de cada experimento se debía de cerrar la válvula del equipo antes de apagarlo, de igual manera al empezar el proceso se debía primero encender la bomba y después abrir la válvula de la misma. Al cabo de varias pruebas se comprobó la hipótesis propuesta, eliminando así todos los problemas del arreglo.

Por último, se anexa una imagen del sistema real con el que se trabajó:



Figura 3.8: Arreglo físico de refrigeración

RESULTADOS

Una vez obtenido el arreglo final que ya no tenía ningún obstáculo (como los anteriores) y que podría dar los resultados que se esperaban, se procedió a realizar y documentar el experimento. En esta parte se encuentran descritas y anexas las 2 gráficas obtenidas a partir del software que incluye el sistema del vacuómetro digital, el cual facilita y hace más precisas las mediciones:

- 1) Tiempo en segundos vs Presión en in Hg
- 2) Tiempo en segundos vs Temperatura en °C

Para comenzar, cabe resaltar que se grafican 51 segundos del experimento, dado que pasado este lapso se logra apreciar un estado estacionario en el sistema. Como se puede observar en la gráfica 4.1, a partir del segundo 1 comienza una caída de presión notable que va desde 0.4863 inHg hasta 0.3858 inHg (en el segundo 30), provocado por la bomba de vacío conectada al sistema. Pasando ahora a la gráfica 4.2, aquí a la par del tiempo y vacío de la anterior, se plasma una comparativa de la temperatura ambiente con respecto a la del sistema, todo esto con el fin de hacer más notable el cambio de esta

variable, la cual a partir del segundo 1 tiene un cambio que va de 21,9°C hasta 11.2 °C en el segundo 30 aproximadamente.

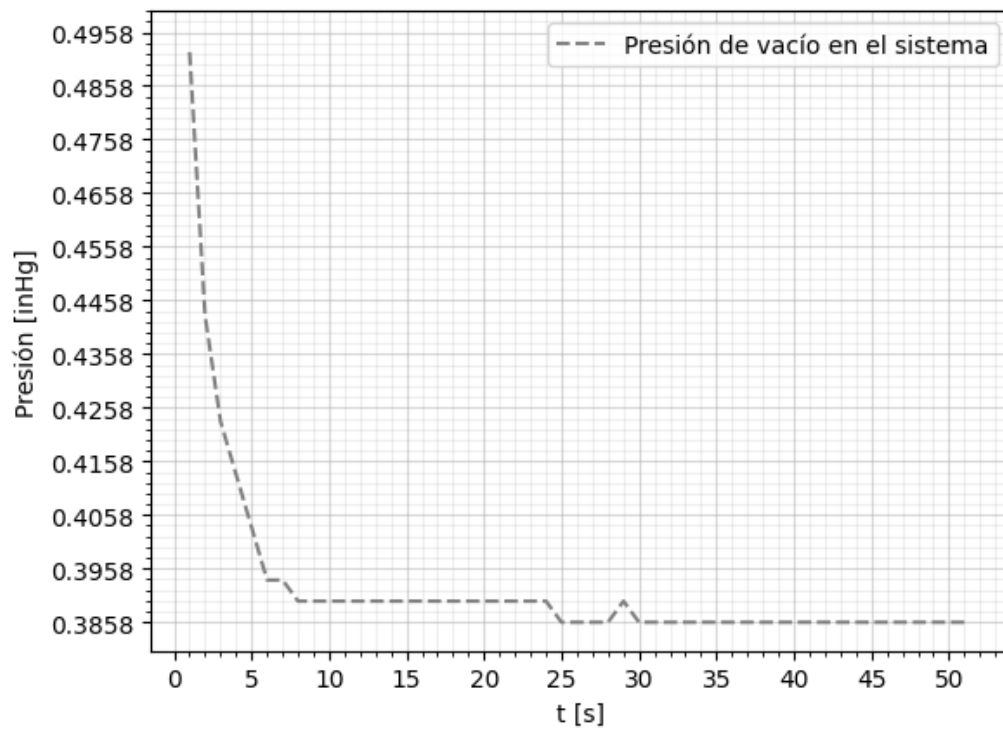


Figura 4.1: Gráfica de cambio de presión en el proceso

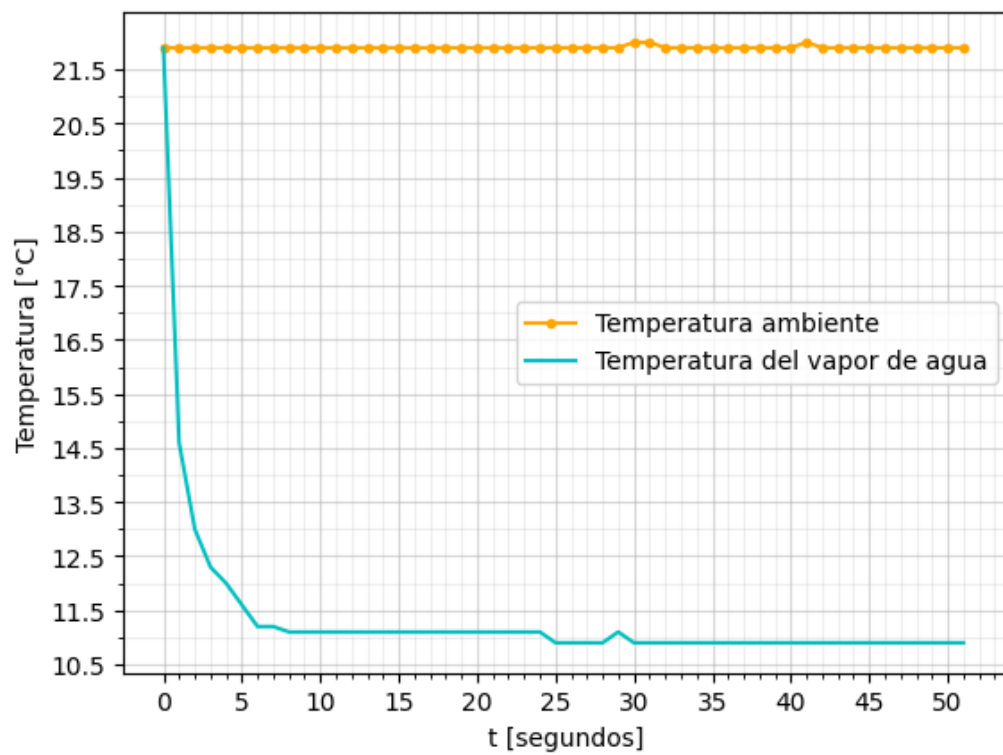


Figura 4.2: Gráfica de cambio de temperaturas en el proceso

DISCUSIÓN

Después de la recopilación de información, se sabe que la zeolita es un mineral que presenta una propiedad con especial relevancia para los fines de esta tesis, la cual es el intercambio iónico, ya que le confiere la capacidad de hidratarse y deshidratarse reversiblemente. Como se pudo observar en el capítulo de resultados, las curvas obtenidas por el experimento fueron las esperadas, debidas al fenómeno de enfriamiento del agua por aplicación de vacío, el cual se llevó a cabo a condiciones específicas, pero más allá de la gráfica, fue muy perceptible el cambio de temperatura del líquido a pesar de que la bomba usada tenía sus limitaciones. Al final se logró el objetivo de crear un sistema de refrigeración usando mordenita después de hacer diferentes arreglos, identificar deficiencias y tener claro el objetivo. De manera adicional me gustaría mencionar que personalmente me quedó la inquietud de hacer que este sistema fuera cíclico, es decir, que en la parte donde se contenía la mordenita hubiera un sistema de calentamiento el cual evaporara el agua, para posteriormente condensarse en el recipiente con el líquido. A pesar de que hay algunas complicaciones como la transferencia de calor en zonas no deseadas, el uso de materiales sin aislamiento y que se contraen con las presiones bajas,

considero que este fenómeno a las condiciones descritas tiene potencial y valdría la pena seguir con las investigaciones, las cuales espero hacer en un futuro no muy lejano, pero ahora a nivel maestría.

Resumiendo lo anterior, se concluye que la zeolita tiene gran capacidad de adsorción calórica y por tal motivo es muy viable para utilizarse en sistemas de refrigeración, al ser abundante y barato en nuestro país. La variedad de los posibles usos de las zeolitas naturales se deriva de su alto potencial como intercambiadores iónicos, adsorbentes y tamices moleculares en un gran número de procesos. La gran mayoría de las zeolitas para que sean aplicables en distintas áreas de la industria deben reunir ciertos requisitos, pero además deben ser/estar en sitios accesibles y tener una pureza aceptable. Un gran reto se avecina para la aplicación de las zeolitas naturales en la industria mexicana. Por tanto, es una nueva oportunidad para convertir a México en un país con un excelente desarrollo en esta temática, sobre todo considerando el gran número de yacimientos reportados y no reportados de este tipo de minerales con una amplia gama de aplicaciones.

REFERENCIAS

- Barrer, R. (1982). *Hydrothermal chemistry of zeolites* (Vol. 360). Academic Press.
- Bielsa, D., Alcalde, M., Herrero, M., María, J., Nonay, Z., y Fernández, L. (2015, 7). *Eficiencia energética y sostenibilidad instalación experimental para el estudio de sistemas zeolíticos de almacenamiento térmico mallada viana, reyes (2) ; pina iritia, maría p. (2)*.
- Bosch, P., y Schifter, I. (2003). *La zeolita: Una piedra que hierve* (Ciencia para todos ed., Vol. 55). Fondo de Cultura Economica USA.
- Brauns, R., y Chudoba, K. (1963). *Allgemeine mineralogie* (UTEAH ed.; K. F. Chudoba, Ed.). De Gruyter.
- Breck, D. (1974). *Zeolite molecular sieves* (J. W. . Sons, Ed.). Wiley.
- Bruhns, W., y Ramdohr, P. (1964). *Petrografía* (Hispano Americana ed.; ed. en aleman / por Maria Teresa Toral, Ed.). Sammlung Goshen.
- COLDMAX. (2019, 9). *Principio de funcionamiento de la tecnología de enfriamiento por vacío*. Descargado de <https://www.coldmax-ru.com/info/working-principle-of-vacuum-cooling-technology-40521966.html>
- Curia, A., Granda, W. J. V., Lima, H. M., y Sous, W. T. (2006, 5). *Las zeolitas y su aplicación en la descontaminación de efluentes mineros*. Descargado de https://www.scielo.cl/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0718-076420060006000017
- Fraunhofer. (2021, 10). *Almacenamiento térmico para la transición energética*. Des-

-
- cargado de <https://www.quimica.es/noticias/1172993/almacenamiento-termico-para-la-transicion-energetica.html>
- Malherbe, y R., R. (1988). *Física química de las zeolitas* (Zeolitas ed.). CENIC-MES.
- Ortega, I., y Gutiérrez, M. (2023, 1). *Almacenamiento térmico: el camino hacia la optimización de la gestión energética*. Parque Tecnológico de Álava, Albert Einstein 48. Descargado de <https://cicenergigune.com/es/blog/almacenamiento-termico-optimizar-gestion-energetica#:~:text=Se%20utilizan%20fluidos%20de%20transferencia,o%20la%20conductividad%2C%20entre%20otros.>
- RODRÍGUEZ, F. S. M. (2015, 1). *Zeolitas: generalidades, potenciales y sus aplicaciones en energía*. Descargado de <https://repositorio.itm.edu.co/bitstream/handle/20.500.12622/197/MejiaRodriguezFerneySantiago2016.pdf?sequence=2&isAllowed=y>
- Saadat, F., Hashmi, A. R., Zheng, X., Pan, Q., Wang, B., y Gan, Z. (2024, 11). Progress in zeolite–water adsorption technologies for energy-efficient utilization. *Energy*, 308, 133001. doi: 10.1016/J.ENERGY.2024.133001
- Vegflor. (2022). *Enfriamiento por vacío*. Descargado de <https://www.vegfor.com/about-vacuum-cooling-es.html>
- Wu, W., Yi, H., Tang, X., Kadja, G. T., Zhao, S., Zhang, Y., ... Yu, Q. (2024, 10). Review on mn/zeolite: Active species, influence factors and application in air pollution control. *Chemical Engineering Journal*, 497, 154940. doi: 10.1016/J.CEJ.2024.154940
- Xu, R. (2007). *Chemistry of zeolites and related porous material : synthesis and structure* (J. W. . Son, Ed.). Wiley.
- Zhukoborsky, S. L. (1985, 1). Application of natural zeolites in refrigeration. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 24, 547-554. doi: 10.1016/S0167-2991(08)65324-0