



**BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE  
PUEBLA**

---

---

**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**

**“ESTUDIO CROMATOGRÁFICO DE LA  
ADSORCIÓN DE CO<sub>2</sub> Y CH<sub>4</sub> EN  
CLINOPTILOLITA Y CARBÓN DE CÁSCARA  
DE NUEZ MODIFICADOS CON CALCIO”**

**TESIS PROFESIONAL**

Que para obtener el Título de:

**LICENCIADO EN QUÍMICA**

Presenta:

**ROSA ARELY BARRERA QUIROZ**

Directora de Tesis:

**DRA. MARÍA ANA PÉREZ CRUZ**

Asesora de Tesis:

**DRA. ROSARIO HERNÁNDEZ HUESCA**



Puebla, Pue., Enero 2015

## AGRADECIMIENTOS

A *mi madre*:

*Sandra Quiroz Vargas* por su apoyo incondicional y por el cariño que me tiene, a mis hermanos *Carlos* y *Mariela* por su apoyo, su cariño y por todos los momentos que hemos compartido.

A *mi padre*:

*Pablo Barrera Canales* por el apoyo que me brindo en este trayecto de mi vida.

A *mi familia*:

En especial a mi abuelo *Manuel Quiroz Luna* y mis tías *Paty*, *Tere* y *Daniel Quiroz Vargas* por su apoyo en esta etapa de mi vida; por el inigualable cariño que me tienen.

A la *Dra. Ma. Ana Pérez Cruz*:

Por su infinito apoyo, por su tiempo, dedicación, experiencia y conocimientos en la elaboración de este trabajo de investigación y porque a pesar de las circunstancias siempre me ha permitido demostrar mis conocimientos y mi esfuerzo.

A la *Dra. Rosario Hernández Huesca*:

Por su apoyo en la realización en este trabajo de investigación.

A la *Comisión Revisora*:

*Dra. Ma. Patricia Amador Ramírez*, *Mtro. Andrés M. Camacho Iyañez* y *Mtro. Mario Alberto Guzmán Guerrero*, por haber empleado su valioso tiempo en la revisión de este trabajo.

A los *integrantes del laboratorio*:

Por su amistad y compañerismo además por los momentos que hemos compartido.

A mis *amigas*:

*Lucia Pancoatl*, *Paulina Mendieta*, *Brenda Crespo*, *Keyri Ayala* y *Mayra Sánchez*, por su apoyo a lo largo de este trayecto de mi vida, gracias por hacerme reír, por apoyarme en los momentos más difíciles y por disfrutar junto a mí los momentos felices y los logros alcanzados.

A **Enrique**:

Por estar conmigo en todos los momentos alegres y tristes, por el apoyo y ánimo que me brindo cuando las cosas no marchaban bien y sobre todo por su paciencia, apoyo y cariño incondicional.

A la **Vicerrectoría de Investigación y Estudios de Posgrado (VIEP)**:

Por la beca otorgada para la realización de este trabajo.

Y sobre todo a **Dios** por permitirme concluir esta etapa de mi vida.

# DEDICATORIAS

A mi hija  
*Enid Fernanda*  
por llenar de amor mi vida

A la memoria de mi *abuelita*

## RESUMEN

En el presente trabajo se estudió la capacidad de adsorción de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) y metano ( $\text{CH}_4$ ) en materiales zeolíticos y carbonáceos por cromatografía inversa de gases (CIG). Se midieron isotermas e isósteras de adsorción en el intervalo de temperatura de 30 a 100 °C; así como también la velocidad de adsorción (cinéticas de adsorción). La caracterización y el control de las muestras estudiadas se realizó por los métodos de Espectroscopía de Absorción Atómica (AA), Espectroscopía Infrarroja (FT-IR) y por adsorción de nitrógeno a -196 °C. La capacidad de adsorber  $\text{CO}_2$  que presentan las zeolitas y los carbones naturales e intercambiados con calcio aumenta al pasar de las muestras naturales a las intercambiadas con calcio obteniéndose mejores resultados a presiones bajas. El hecho de que se adsorba una mayor cantidad de  $\text{CO}_2$  en comparación con el  $\text{CH}_4$  se le atribuye a la fuerte interacción de las muestras con los pares de electrones libres presentes en el oxígeno en la molécula de  $\text{CO}_2$  lo cual no ocurre con el  $\text{CH}_4$  ya que éste carece de pares de electrones libres. De acuerdo a los resultados obtenidos se propone el empleo de la muestra CCN-Ca, para la separación de mezclas  $\text{CO}_2$ - $\text{CH}_4$  a temperatura ambiente (30 °C) usando el método de vaivén de presión para la regeneración del adsorbente o recuperación del  $\text{CO}_2$ .

# ÍNDICE

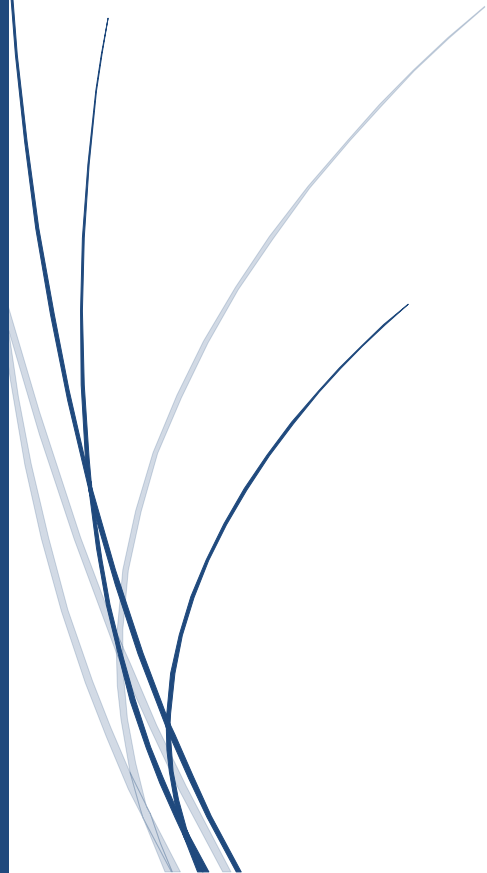
<b>INTRODUCCIÓN</b> .....	<b>1</b>
Introducción .....	2
<b>OBJETIVOS</b> .....	<b>3</b>
Objetivo general .....	4
Objetivos particulares .....	4
<b>CAPÍTULO I. ANTECEDENTES</b> .....	<b>5</b>
Antecedentes .....	6
<b>CAPÍTULO II. MARCO TEÓRICO</b> .....	<b>9</b>
Marco Teórico.....	10
II.1 Adsorción .....	10
II.1.1 Adsorción física y química .....	11
II.1.2 Determinación experimental de isothermas de adsorción.....	12
II.2 Aplicaciones de la cromatografía en separaciones analíticas .....	13
II.2.1 Descripción general de la cromatografía.....	13
II.2.2 Cromatogramas .....	13
II.2.3 Velocidades relativas de migración de solutos .....	13
II.2.3.1 Factor de retención, $\kappa$ .....	14
II.2.3.2 Factor de selectividad, $\alpha$ .....	15
II.2.4 Resolución de la columna .....	16
II.2.5 Eficacia de la columna cromatográfica .....	17
II.2.5.1 Teoría de platos en cromatografía .....	18
II.2.5.2 Teoría cinética .....	20
II.2.5.2.1 Término A (difusión por turbulencia) .....	20
II.2.5.2.2 Término B (difusión longitudinal) .....	21
II.2.5.2.3 Término C (resistencia a la transferencia de masa) .....	22
II.3 Cromatografía inversa de gases.....	23
II.4 Estudios de adsorción utilizando cromatografía inversa de gases .....	24
II.5 Estudio termodinámico por cromatografía gas-sólido .....	27
II.5.1 Entalpía de adsorción .....	28
II.6 Construcción de isothermas de adsorción .....	29
II.7 Mecanismos de separación.....	30

II.8 Clasificación de poros .....	30
II.9 Cinética de adsorción .....	31
II.9.1 Importancia.....	31
II.9.2 Velocidad de adsorción .....	31
II.10 Calor de adsorción .....	32
II.11 Zeolitas .....	33
II.11.1 Origen y definición.....	33
II.11.2 Estructura de las zeolitas .....	33
II.11.3 Zeolita clinoptilolita .....	34
II.12 Carbones activados .....	34
<b>CAPÍTULO III. DESARROLLO EXPERIMENTAL .....</b>	<b>36</b>
Desarrollo Experimental .....	37
III.1.1 Adsorbentes en estudio .....	37
III.1.2 Adsorbibles .....	37
III.1.3 Preparación de la muestra .....	37
III.2 Caracterización .....	37
III.2.1 Espectroscopía de absorción atómica .....	38
III.2.2 Espectroscopía de infrarrojo .....	38
III.2.3 Adsorción de nitrógeno.....	38
III.2.3.1 Superficie específica, volumen de poro y tamaño de poro .....	38
III.3 Estudio cromatográfico.....	39
III.3.1 Cromatografía inversa de gases .....	39
III.3.2 Determinación del flujo óptimo .....	39
III.3.3 Determinación de las propiedades termodinámicas de adsorción .....	40
III.3.4 Determinación de isotermas de adsorción .....	40
III.3.5 Determinación de curvas de calor isostérico de adsorción .....	41
III.4 Sistema volumétrico.....	42
III.4.1 Medición de curvas cinéticas de adsorción.....	42
III.4 Aplicaciones de la cromatografía en separaciones analíticas .....	44
<b>CAPÍTULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....</b>	<b>45</b>
Resultados y Discusión .....	46
IV.1 Caracterización .....	46
IV.1.1 Espectroscopía de absorción atómica .....	46

IV.1.2 Espectroscopía de infrarrojo .....	46
IV.1.3 Propiedades texturales por adsorción de nitrógeno .....	48
IV.2 Cromatografía inversa de gases .....	50
IV.2.1 Determinación del flujo óptimo.....	50
IV.2.2 Determinación de las propiedades termodinámicas de adsorción .....	52
IV.2.3 Determinación de isothermas de adsorción .....	53
IV.2.3.1 Comparación de las isothermas de adsorción .....	59
IV.2.4 Medición de curvas cinéticas de adsorción .....	61
IV.2.5 Determinación de curvas de calor isostérico de adsorción .....	62
IV.2.6 Parámetros cromatográficos .....	64
<b>CONCLUSIONES.....</b>	<b>71</b>
Conclusiones.....	72
<b>BIBLIOGRAFÍA.....</b>	<b>73</b>
Bibliografía.....	74



# INTRODUCCIÓN



# INTRODUCCIÓN

La necesidad de obtener gases puros a partir de mezclas ha llevado a desarrollar nuevos materiales y métodos, para este propósito; una de las mezclas de mayor interés es el biogás, el cual se compone principalmente de metano ( $\text{CH}_4$ ; 50-70% en volumen) y de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ; 25-45% en volumen).

Actualmente, existen varios métodos a nivel comercial para la eliminación de dióxido de carbono y otros gases del biogás. Estos métodos pueden incluir la adsorción o absorción química sobre una superficie sólida, separación por membrana, la separación criogénica [1] y la conversión química.

Los procesos de adsorción se han convertido en una vía competitiva y favorable en operaciones de pequeña a mediana escala. Estos métodos implican la transferencia de un componente en la corriente de gas a la superficie de un material sólido, donde se concentra principalmente como resultado de fuerzas físicas de tipo Van der Waals. La purificación de gases por medio de la adsorción, particularmente para la eliminación de  $\text{CO}_2$ , se ha realizado en varios grupos de adsorbentes tales como alúminas [2], carbones activados [3], zeolitas [4] y arcillas [5].

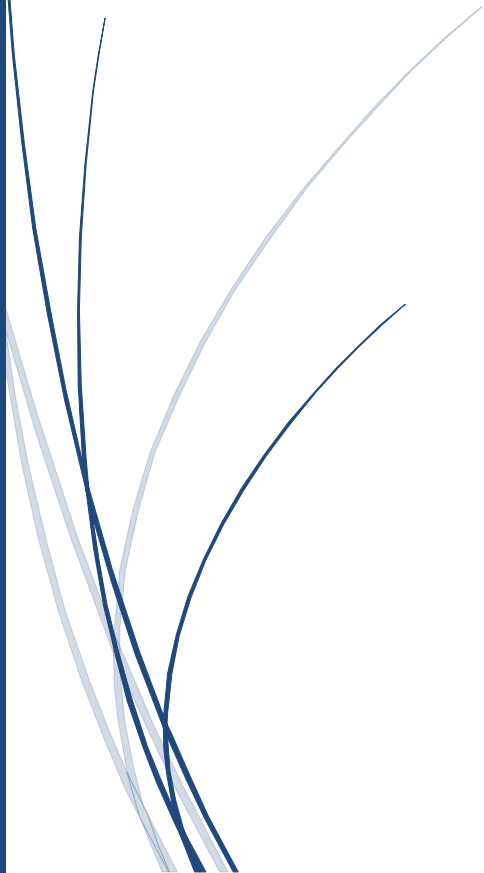
Debido a lo anteriormente expresado, en este trabajo se propone el estudio de la adsorción de dióxido de carbono y metano, en zeolita clinoptilolita y carbón de cáscara de nuez naturales e intercambiados con calcio por el método de Cromatografía Inversa de Gases (CIG) donde el objetivo de estudio es la fase sólida (estacionaria) a partir de un conjunto seleccionado de solutos gaseosos de propiedades fisicoquímicas conocidas, que se utilizan como *patrones* que se introducen en la columna cuyas características superficiales se quieren estudiar.

La respuesta de estos patrones en su recorrido por la columna, proporciona información significativa sobre las características fisicoquímicas de la superficie sólida en estudio.

Ante este panorama, se pretende estudiar la adsorción de  $\text{CO}_2$  y  $\text{CH}_4$  empleando materiales porosos como lo son las zeolitas y los carbones activados, con la finalidad no tan solo de controlar las emisiones de estos contaminantes, si no también que se puedan emplear estos adsorbentes en procesos para la separación de mezclas de  $\text{CO}_2$ - $\text{CH}_4$ , principalmente en la recuperación de  $\text{CH}_4$  ya que éste es un gas de gran interés debido a sus diversas aplicaciones en la industria química, como materia prima para la producción de hidrógeno, metanol, ácido acético y anhídrido acético, además, tiene gran importancia para la generación de energía eléctrica ya que se emplea como combustible en turbinas de gas o en generadores de vapor, así como su uso doméstico.



# OBJETIVOS



## **OBJETIVO GENERAL**

El objetivo del presente trabajo consiste en el estudio de la adsorción de  $\text{CO}_2$  y  $\text{CH}_4$  en la zeolita natural tipo clinoptilolita y en el carbón de cáscara de nuez; previamente modificados con Ca, y con base en los resultados establecer cuál de las muestras estudiadas es la más idónea para la separación de mezclas de  $\text{CO}_2$ - $\text{CH}_4$ .

## **OBJETIVOS PARTICULARES**

- a) Modificar con calcio la zeolita natural tipo clinoptilolita y el carbón de cáscara de nuez.
- b) Determinar las propiedades termodinámicas de adsorción de  $\text{CO}_2$  y  $\text{CH}_4$  en clinoptilolita y carbones de cáscara de nuez naturales e intercambiados con calcio por el método cromatográfico a diferentes temperaturas.
- c) Medición de las isothermas de adsorción de diferentes gases en clinoptilolita y carbón de cáscara de nuez; naturales, e intercambiadas con calcio.
- d) Comparar la separación de la mezcla  $\text{CO}_2$ - $\text{CH}_4$  en los distintos materiales.



# CAPÍTULO I: ANTECEDENTES

## ANTECEDENTES

El biogás se puede formar en los vertederos y las instalaciones de tratamiento de aguas residuales o se produce por la fermentación anaeróbica del estiércol; además, es un combustible con un alto valor energético que se compone principalmente de metano ( $\text{CH}_4$ ; 50-70% en volumen) y de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ; 25-45% en volumen) y puede contener contaminantes tales como agua ( $\text{H}_2\text{O}$ ), ácido sulfhídrico ( $\text{H}_2\text{S}$ ), y siloxanos [6]. El  $\text{CO}_2$  es el gas responsable del efecto invernadero; sin embargo, el  $\text{CH}_4$  tiene un potencial de calentamiento de 25 veces más que el  $\text{CO}_2$  [7], por ello el biogás puede ser utilizado como una fuente de energía renovable como sustituto para el gas natural o gas licuado de petróleo.

La eliminación de  $\text{CO}_2$  del biogás es un proceso importante en la mejora de éste como combustible [8,9]. Actualmente, existen varios métodos a nivel comercial para la eliminación de dióxido de carbono y otros gases del biogás. Estos métodos pueden incluir la adsorción [5]. Existen dos métodos generales por medio de los cuáles se pueden medir las isothermas de adsorción dichos métodos son el estático y el dinámico. El método estático permite medir la cantidad de sustancia adsorbida en dependencia de la presión, es decir, obtener las isothermas de adsorción. Por otro lado, el método dinámico se puede llevar a cabo por medio de la cromatografía de gases y la desorción térmica. En nuestro caso es de especial interés el método cromatográfico debido a que nos permite investigar las propiedades del sistema adsorbente-gas (vapor) para cualquier mezcla compleja de gases. Lo que es de mucha importancia para fines prácticos. Es por eso que actualmente el método cromatográfico es uno de los métodos más importantes en la investigación de la adsorción de gases y vapores. Además de tales aplicaciones analíticas para la separación de los componentes de las mezclas sobre la base de su diferente adsorción o solubilidad, la cromatografía de gases puede ser aplicada para resolver el problema inverso (Cromatografía Inversa de Gases (CIG)), es decir el estudio de la fuerza de interacción que tienen los adsorbentes usando un gas con propiedades conocidas.

Algunos de los estudios que se han realizado empleando el método de cromatografía inversa de gases son los realizados por Rubio y col. [10], quienes caracterizaron la superficie de tres fibras diferentes de carbono por CIG a bajas presiones determinando parámetros como la energía de Gibbs, índices ácido-base y funciones de distribución de energía. Por otro lado, Palomino y col. [11], estudiaron las propiedades termodinámicas de adsorción de zeolitas tipo faujasita intercambiadas con calcio, obteniendo como resultado la adsorción selectiva de hidrógeno sobre estos materiales. Así mismo, Lazarevic y col. [12], aplicaron la CIG para evaluar las propiedades de la superficie de un adsorbente tipo sepiolita modificada con hierro (Fe-sepiolita). Este grupo de investigación midió las isothermas de adsorción de compuestos polares y no polares (*n*-hexano, benceno, cloroformo y tetrahidrofurano), para calcular la superficie específica, calor isostérico de adsorción y distribución de energía de adsorción; para la adsorción de moléculas orgánicas. Maple y col. [13], estudiaron la separación de  $\text{N}_2$ - $\text{CH}_4$  sobre tamices moleculares zeolíticos por el método de CIG. Estos investigadores emplearon la CIG para determinar los volúmenes de retención específicos y las entalpías de adsorción de  $\text{N}_2$  y  $\text{CH}_4$  en silicoaluminofosfatos (SAPO-18, SAPO-34 y el silicato de titanio

ETS-4). Los resultados arrojaron que los SAPOs separan mezclas  $N_2$ - $CH_4$ , favoreciendo la selectividad hacia el  $CH_4$ . Mientras que la inclusión de cationes metálicos en la ETS-4, los llevó a obtener (revertir) la selectividad deseada.

Por otro lado, la purificación de gases por medio de la adsorción, particularmente para la eliminación de  $CO_2$ , se ha realizado en varios grupos de adsorbentes tales como los estudiados en los trabajos que se mencionan a continuación: Ribeiro y col. [14], estudiaron la adsorción de  $CO_2$ ,  $CH_4$  y  $N_2$  en monolitos de carbón activado. Ellos midieron la adsorción en equilibrio a 293, 323, 348, 373 y 423 K sobre un intervalo de presión de 0-700 kPa. La capacidad de adsorción del monolito de carbón activado fue en el siguiente orden  $CO_2 > CH_4 > N_2$ . Hamon y col. [15], estudiaron simulaciones de la separación de  $CO_2$ - $CH_4$  por adsorción sobre Cu-BTC; encontrando que este material es un candidato interesante para la separación de  $CO_2$  por adsorción; debido a su alta selectividad de este material hacia el  $CO_2$ . Zhao y col. [16], estudiaron por primera vez el comportamiento de adsorción de  $CO_2$  y  $CH_4$  en  $AlPO_4$ -14 (tamiz molecular neutro) encontrando que el  $CO_2$  se adsorbe fuertemente en  $AlPO_4$ -14, y la selectividad  $CH_4$ - $CO_2$  puede llegar a 21.77 a 273 K. La interacción adsorbato-adsorbente y el efecto estérico deben ser responsables de la adsorción de  $CO_2$  en este adsorbente. Truiner y col. [17], estudiaron un novedoso proceso para el tratamiento del biogás basado en lecho de relleno criogénico operado dinámicamente (CPB); además, compararon el rendimiento de este método con la adsorción a vacío con vaivén de presión (VSPA) para la purificación del  $CH_4$  del biogás; considerando los siguientes criterios de comparación: pureza, recuperación del producto obtenido, dimensiones del lecho y requerimiento de energía. Los estudios realizados revelaron que la pureza, recuperación de  $CH_4$  y la productividad es mayor para el método CPB, además que por este método se requiere un menor gasto energético. Morishige [18], estudió la adsorción y separación de  $CO_2$ - $CH_4$  en dos tipos de tamiz molecular de sílice amorfa (ASMS-3A y ASMS-5A). En dicho estudio encontró que en la muestra ASMS-3A se lleva a cabo la adsorción preferencial de  $CO_2$ , debido a que el diámetro cinético de la molécula de  $CH_4$  es mayor que el diámetro de poro de la muestra, lo que impide el paso de esta molécula en el interior del adsorbente. Estos resultados sugirieron que la muestra ASMS-3A es un candidato prometedor para la separación y purificación de  $CO_2$  de diversas mezclas  $CO_2$ - $CH_4$  tales como gas natural y gas de vertederos por un proceso de vaivén de presión (PSA). Lee y col. [19], investigaron la adsorción de  $CO_2$  a temperatura ambiente en zeolitas (13X) y carbones activados (Calgon, USA) modificados con metales alcalino y alcalinotérreos ( $K^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ); empleando un aparato de adsorción de lecho fijo; por medio del cual obtuvieron información sobre efectos de los cationes impregnados. Observaron que en particular los adsorbentes impregnados con  $Ca^{2+}$  tuvieron la mayor capacidad de adsorción. Frankiewicz y col. [20], encontraron que una muestra de clinoptilolita natural puede ser económicamente viable para la separación, de mezclas de  $N_2$  y  $CH_4$  por el método vaivén de presión (PSA) y que la eficiencia de esta separación puede ser controlada por la población catiónica del sólido. Solar y col. [21], prepararon con éxito carbones activados a partir de residuos de aceituna, donde encontraron que los materiales obtenidos, mostraron una interesante adsorción de  $CH_4$  a presiones cercanas a 50 Bares. Aguilar-Armenta y col. [22], propusieron muestras de clinoptilolita, para la separación de mezclas de  $N_2$ ,  $CH_4$  y  $CO_2$ , donde su investigación reveló que la

muestras intercambiadas con calcio y sodio eran las más idóneas para la separación de  $\text{CH}_4$  y  $\text{CO}_2$ , adsorbiendo selectivamente  $\text{CO}_2$ .

En este trabajo, en el cual se estudiaron los adsorbentes zeolíticos y carbonáceos naturales e intercambiados con calcio, tales como CCN, CCN-Ca, ZSL y ZSL-Ca, se espera que el  $\text{CO}_2$  sea la especie adsorbida en mayor proporción con respecto al hidrocarburo, debido a la interacción que puede existir entre los pares de electrones libres presentes en el oxígeno de la molécula de  $\text{CO}_2$  y la estructura de los materiales en estudio, mientras que con el  $\text{CH}_4$  la interacción será menor; esta afirmación esta soportada en el hecho de que el  $\text{CO}_2$  tiene un momento cuadrupolar permanente, lo cual hace posible introducir grupos funcionales en el sólido con el fin de mejorar la interacción entre el gas y el adsorbente de carbono [23] ya que dichos materiales poseen en su estructura oxalato de calcio hidratado ( $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) principalmente [24]. Por otro lado, en el caso de las zeolitas la adsorción de  $\text{CO}_2$  sobre CaO principalmente forma complejos monodentados a temperatura ambiente [25].



# MARCO TEÓRICO

## II.1 Adsorción

La *adsorción* en un sólido se define como el enriquecimiento de uno o de más componentes de un fluido (gas o líquido) en la región entre dos fases, es decir, la interfase. Se llama *adsorbente* al sólido en el cual se lleva a cabo la adsorción, *adsorbato* a la sustancia que se retiene en el adsorbente. Este fenómeno se debe a la instauración del campo de fuerzas de la superficie del adsorbente que al entrar en contacto con un fluido es capaz de establecer una asociación (Figura 2.1).

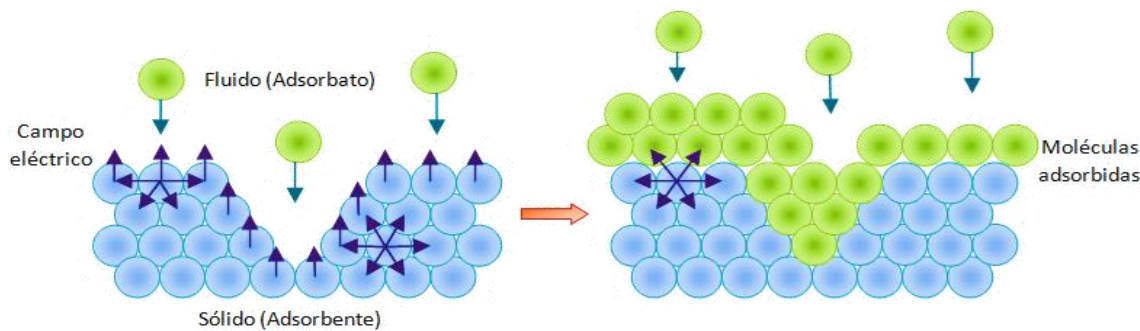


Figura 2.1. Representación esquemática de la instauración del campo de fuerzas en la superficie de un sólido.

La adsorción es un proceso constituido por dos procesos elementales: adsorción y desorción. La adsorción involucra la transición de una molécula (adsorbato) del volumen a la superficie de un sólido (adsorbente), mientras que la transición en dirección opuesta se denomina desorción [26].

El proceso de adsorción de gases es fundamentalmente un fenómeno termodinámico. Si se ponen en contacto dos fases  $\alpha$  y  $\beta$  (se entiende por fase toda parte de un sistema homogéneo), aparece espontáneamente una región, con un espesor ( $z$ ), en la que no existe homogeneidad respecto a las fases  $\alpha$  y  $\beta$ , tal como se esquematiza en la Figura 2.2. Las dos fases implicadas son la superficie y el gas o vapor [27].

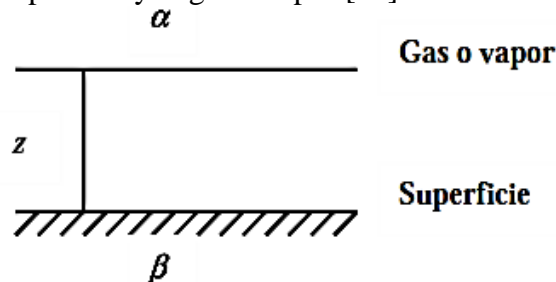


Figura 2.2 Proceso de adsorción de gases.

Desde un punto de vista termodinámico, este fenómeno es un proceso espontáneo [28] por lo que se acompaña de un descenso de energía libre del sistema ( $\Delta G$ ). La adsorción

supone necesariamente la pérdida de algunos grados de libertad de las moléculas gaseosas en el paso de la fase gas a la superficie, con lo que la entropía ( $\Delta S$ ) disminuirá (ecuación 2.1):

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad 2.1$$

La variación de la entalpía ( $\Delta H$ ) debe ser negativa y el proceso de fisorción será exotérmico. Las condiciones para el equilibrio químico y el equilibrio de fases se formulan más convenientemente en términos de funciones de estado llamadas potenciales químicos, que se relacionan íntimamente con la energía libre del sistema G [29].

$$\Delta\mu = \Delta H - T\Delta S \quad 2.2$$

Donde  $\Delta\mu$  representa el cambio de potencial químico del gas adsorbido. Las ecuaciones 2.1 y 2.2 tienen la misma forma general, ambas incluyen los términos entrópicos y entálpicos que contribuyen a la energía libre.

El grado de saturación energética de la superficie determina el tipo de enlace que surge entre la partícula adsorbida y la superficie. Según la naturaleza del enlace de adsorción, ésta puede ser:

- a) Adsorción física (fisorción)
- b) Adsorción química (quimisorción).

### II.1.1 Adsorción física y química

En la adsorción física las moléculas están unidas a la superficie por fuerzas físicas de dispersión (fuerzas de van der Waals, enlaces de hidrógeno, etc.). La molécula adsorbida no está fija en un lugar específico de la superficie, sino más bien está libre de trasladarse dentro de la interfase.

La adsorción química se caracteriza por la transferencia de electrones de la molécula adsorbida al adsorbente y viceversa, dando origen a un nuevo compuesto superficial. La formación de enlaces durante la adsorción química hace que el proceso sea más selectivo, es decir, dependa de la naturaleza de las sustancias involucradas.

El tipo de enlace de adsorción se determina no sólo por el grado de instauración de la superficie, sino también por las condiciones en que se efectúa el proceso de adsorción.

Aunque la distinción entre ambos procesos es conceptualmente útil, no siempre es fácil determinar con qué tipo de adsorción se está tratando, fisorción o quimisorción, ya que existen muchos casos intermedios.

Los criterios generales [30] para distinguir a la fisorción de la quimisorción se muestran en la Tabla II.1:

Tabla II.1. Criterios que permiten distinguir entre la adsorción física y la adsorción química.

Fisisorción	Quimisorción
Carácter exotérmico (8-20 kJ/mol) No específica. Formación de monocapa y multicapas. Dependencia lineal con la temperatura. Rápida y puede ser lenta. No activada. Reversible. No hay transferencia de electrones, aunque la polarización del adsorbato puede ocurrir.	Carácter exotérmico (40-800 kJ/mol) Altamente específica. Formación sólo de monocapa. Dependencia exponencial con la temperatura (Arrhenius). Lenta. Activada. Puede ser reversible o irreversible. Hay transferencia de electrones llevando a la formación de enlaces químicos adsorbato-superficie.

## II.1.2 Determinación experimental de las isothermas de adsorción

Los procesos que se llevan a cabo en el límite de separación de fase sólido-gas tales como la purificación y recuperación de gases, separación de mezclas de gases, cromatografía de gases, estudio de las propiedades de las reacciones químicas heterogéneas en particular de las catalíticas, tienen una gran importancia tanto en la industria como en la técnica de laboratorio. Existen dos métodos generales por medio de los cuales se pueden determinar las isothermas de adsorción (Figura 2.3):

- Método estático:** Permite medir la cantidad de sustancia adsorbida en dependencia de la presión, es decir, obtener isothermas de adsorción.
- Método dinámico:** El método dinámico consiste en que un flujo de gas o vapor se hace pasar en las condiciones de equilibrio a través de una capa de adsorbente y se determina constantemente la variación de la concentración del gas o vapor después de que el adsorbato haya pasado por la capa del adsorbente.

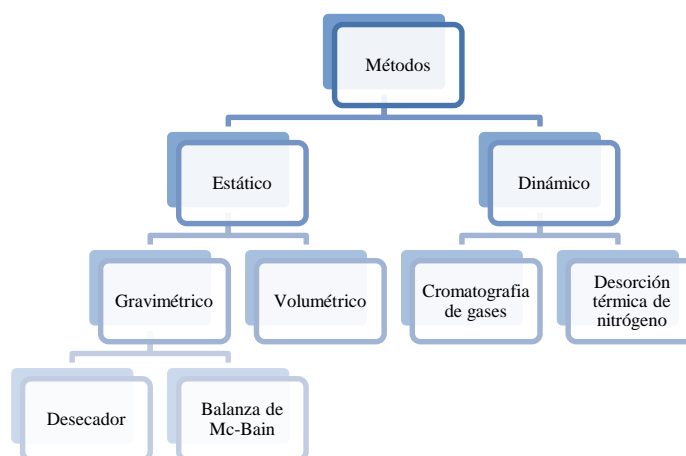


Figura 2.3. Métodos y técnicas para la obtención experimental de las isothermas de adsorción.

El método dinámico que tiene una mayor difusión se llama *método cromatográfico*, y la curva que nos da dicha variación se llama *cromatograma*. El estudio de los cromatogramas permite estudiar una serie de propiedades de adsorción del sistema adsorbente-gas (vapor). La obtención de las propiedades de adsorción se realiza en una forma mucho más fácil y rápida por el método cromatográfico que por los métodos estáticos [31].

Por otro lado, el método cromatográfico permite investigar las propiedades del sistema adsorbente-gas (vapor) para cualquier mezcla compleja de gases, lo que es de mucha importancia para fines prácticos. Es por eso que actualmente el método cromatográfico es uno de los métodos más importantes en la investigación de la adsorción de gases y vapores. Además de tales aplicaciones analíticas para la separación de los componentes de las mezclas sobre la base de su diferente adsorción o solubilidad, la cromatografía de gases puede ser aplicada para resolver el problema inverso (Cromatografía Inversa de Gases (CIG)).

## **II.2 Aplicaciones de la cromatografía en las separaciones analíticas**

La cromatografía es un método muy empleado para la separación, identificación y determinación de los componentes químicos de mezclas complejas. Ningún otro método de separación es tan poderoso ni tiene tantas aplicaciones como la cromatografía [29].

### **II.2.1 Descripción general de la cromatografía**

El concepto *cromatografía* se aplica a una gran variedad de sistemas y técnicas. Sin embargo, todos estos métodos tienen en común el empleo de una *fase estacionaria* y una *fase móvil*. Los componentes de una mezcla se pasan a través de una fase estacionaria mediante el flujo de una fase móvil y las separaciones están basadas en las diferencias en la velocidad de migración entre los componentes de la fase móvil [32].

### **II.2.2 Cromatogramas**

Si durante la elución se coloca en el extremo de la columna un detector que responda a la concentración del soluto y se hace un gráfico de la señal como función del tiempo (o del volumen de fase móvil adicionada), se obtiene una serie de picos; este gráfico, denominado *cromatograma* es útil para un análisis cuantitativo como cualitativo. La posición de los picos en el eje del tiempo se puede utilizar para identificar por comparación con referencias los componentes de la muestra; el área bajo los picos proporciona una medida cuantitativa de la cantidad de cada especie [32].

### **II.2.3 Velocidades relativas de migración de los solutos**

La eficiencia de una columna cromatográfica para separar dos solutos depende, en parte, de las velocidades relativas a las cuales se eluyen dos especies. Estas velocidades están determinadas por la relación de la concentración del soluto en cada una de las dos fases [32].

### II.2.3.1 Factor de retención, $\kappa$

El factor de retención es un parámetro experimental importante que se utiliza para describir las velocidades de migración de solutos en columnas. Para el soluto A, el factor de retención,  $\kappa_A$  se define como:

$$\kappa_A = \frac{K_A V_S}{V_M} \quad 2.3$$

En donde  $K_A$  es la constante de distribución del soluto A.  $V_S$  y  $V_M$  son los volúmenes del soluto y de la fase respetivamente. Al sustituir la ecuación 2.3 en la ecuación 2.4, obtenemos (Ecuación 2.5):

$$v = \mu x \frac{1}{1 + K_C V_E / V_M} \quad 2.4$$

$$v = \mu x \frac{1}{1 + \kappa_A} \quad 2.5$$

En la ecuación 2.4;  $v$  es la velocidad de migración,  $\mu$  es la velocidad lineal promedio del movimiento de las moléculas en la fase móvil,  $K_C$  es el coeficiente de distribución y  $V_E$  y  $V_M$  son los volúmenes de la fase estacionaria y de la fase móvil. Con el fin de demostrar cómo se puede obtener  $K_A$  a partir de un cromatograma, se sustituyen las ecuaciones 2.6 y 2.7 en la ecuación 2.4 y obtenemos la ecuación 2.8:

$$v = \frac{L}{t_R} \quad 2.6$$

En donde  $L$  es la longitud del relleno de la columna y  $t_R$  el tiempo de retención.

$$\mu = \frac{L}{t_M} \quad 2.7$$

En donde  $t_M$  es el tiempo muerto.

$$\frac{L}{t_R} = \frac{L}{t_M} x \frac{1}{1 + \kappa_A} \quad 2.8$$

Esta ecuación se reacomoda como:

$$\kappa_A = \frac{t_R - t_M}{t_M} \quad 2.9$$

Como se muestra en la Figura 2.4,  $t_R$  y  $t_M$  se obtienen fácilmente a partir de un cromatograma. Cuando el factor de retención para un soluto es mucho menor que la unidad, la elución tiene lugar tan rápido que es difícil determinar los tiempos de retención. Cuando el factor de retención es mayor que 20 o 30, el tiempo de elución se vuelve excesivamente largo. De manera ideal, las separaciones se deben realizar en condiciones en las que los factores de retención para los solutos de una mezcla estén en un intervalo entre 1 y 5.

Se pueden variar los factores de retención en cromatografía de gases al cambiar la temperatura y el empaque de la columna [32].

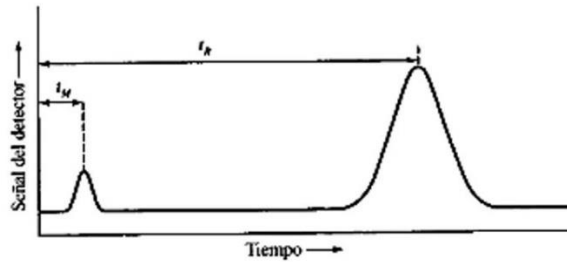


Figura 2.4. Cromatograma típico para una mezcla de dos componentes. El pico pequeño, a la izquierda, representa un soluto que no es retenido en la columna y, por tanto, llega al detector casi inmediatamente después de que empieza la elución. Así, su tiempo de retención  $t_M$  es casi igual al tiempo que se necesita para que una molécula de la fase móvil pase a través de la columna.

### II.2.3.2 Factor de selectividad, $\alpha$

El factor de selectividad  $\alpha$  de una columna para dos solutos, A y B, se define como

$$\alpha = \frac{K_B}{K_A} \quad 2.10$$

En donde  $K_B$  es la constante de distribución de la especie retenida con más fuerza, especie B, y  $K_A$  es la constante para la especie retenida con menos fuerza, es decir, la especie A, que se eluye más rápido. De acuerdo con esta definición  $\alpha$  siempre es mayor que la unidad.

Al sustituir la ecuación 2.8 y la ecuación análoga para el soluto B en la ecuación 2.10, se obtiene una relación entre el factor de selectividad para dos solutos y sus factores de capacidad:

$$\alpha = \frac{\kappa_B}{\kappa_A} \quad 2.11$$

En donde  $\kappa_A$  y  $\kappa_B$  son los factores de capacidad para A y B. Al sustituir la ecuación 2.8 para los dos solutos en la ecuación 2.10, se obtiene una expresión que permite la determinación de  $\alpha$  a partir de un cromatograma experimental [32]:

$$\alpha = \frac{(t_R)_B - t_M}{(t_R)_A - t_M} \quad 2.12$$

## II.2.4 Resolución de la columna

La resolución  $R_S$  de una columna proporciona una medida cuantitativa de su capacidad para separar analitos. El significado de este término se ilustra en la Figura 2.5, que contiene cromatogramas para las especies de soluto A y B en tres columnas que tienen diferente poder de resolución. La resolución de cada columna queda definida como

$$R_S = \frac{2 \Delta Z}{W_A + W_B} = \frac{2[(t_R)_B - (t_R)_A]}{W_A + W_B} \quad 2.13$$

En donde todos los términos del lado derecho quedan definidos en la Figura 2.5. Siendo  $\Delta Z$  la diferencia del tiempo de retención entre las especies B y A,  $(t_R)_A$  y  $(t_R)_B$  son los tiempos de retención de las especies A y B y  $W_A$  y  $W_B$  las anchuras de pico de las especies A y B.

De la Figura 2.5 resulta evidente que una resolución de 1.5 produce una separación de A y B prácticamente completa, mientras que no lo logra una resolución de 0.75. Con una resolución de 1.0, la zona A contiene alrededor del 4 % de B y la zona B igual porcentaje de A. Con una resolución de 1.5, la sobreposición es aproximadamente de 0.3%. Se puede mejorar la resolución para una fase estacionaria determinada alargando la columna, lo que incrementa el número de platos. Sin embargo, una consecuencia adversa de añadir platos es un incremento en el tiempo necesario para la separación de los componentes [32].

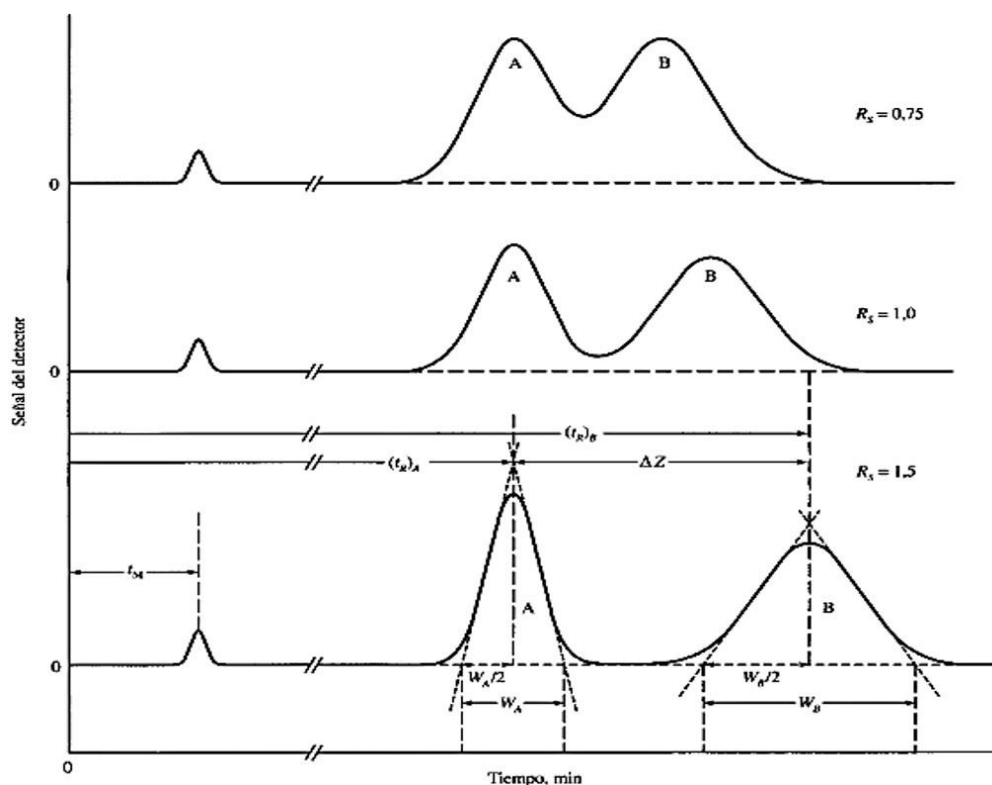


Figura 2.5. Separación con tres resoluciones:  $2 \Delta Z / W_A + W_B$ .

## II.2.5 Eficacia de las columnas cromatográficas

La observación de los picos cromatográficos muestra una gran semejanza con las curvas de error normal o gaussianas, lo cual puede explicarse de la forma siguiente: durante el desplazamiento por el interior de una columna cromatográfica, una partícula individual de analito experimenta miles de transferencias entre las fases móvil y estacionaria. El tiempo de residencia en una fase dada es muy irregular, pudiendo ser muy pequeño en algunas etapas, y relativamente grande en otras. Por ello, el tiempo de permanencia de la partícula en el interior de la columna también será irregular, ya que solamente se eluye cuando reside en la fase móvil; algunas partículas se desplazarán rápidamente, debido a que permanecen más tiempo en la fase móvil, mientras que otras lo harán con mayor lentitud, como consecuencia de su mayor permanencia accidental en la fase estacionaria.

Debido a que los procesos individuales mencionados transcurren de forma aleatoria, se obtiene una dispersión de los tiempos de residencia en la columna (o de las velocidades) alrededor de un valor medio, originándose un pico gaussiano como el representado en la Figura 2.6, y en el que casi un 96 % del área se encuentra dentro del intervalo comprendido entre más y menos dos veces la desviación estándar alrededor del máximo.

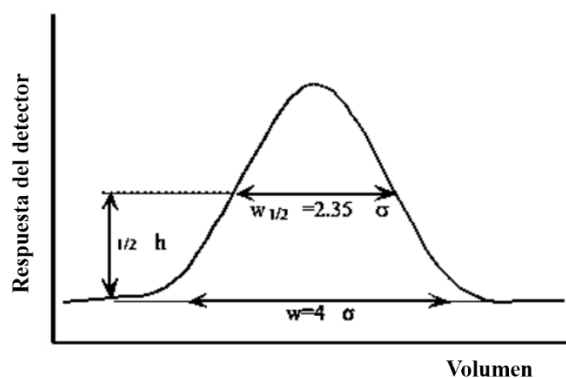


Figura 2.6. Pico cromatográfico ideal.

Por otra parte, la anchura de los picos está directamente relacionada con el tiempo de residencia en la columna (inversamente proporcional a la velocidad de flujo de la fase móvil), ya que a mayor tiempo, mayor dispersión, de forma que las especies eluidas al final presentan picos más anchos que las eluidas al comienzo.

El ensanchamiento de los picos de los distintos componentes del analito actúa en detrimento de la separación, de forma que el objetivo en cromatografía es la obtención de picos estrechos y simétricos.

El término *eficacia* de una columna, o mejor, de un sistema cromatográfico, se utiliza para describir el ensanchamiento de las bandas de los solutos en su movimiento a través de la columna [33,34].

El tema de la eficacia de un sistema cromatográfico se aborda desde dos puntos de vista: *la teoría de platos* y *la teoría cinética*, que se consideran brevemente a continuación.

### II.2.5.1 Teoría de platos en cromatografía

Se basa en considerar que la columna cromatográfica es como si estuviera constituida por numerosas, pero discretas capas estrechas, denominadas *platos teóricos*. Se considera que en cada plato se establece un equilibrio del componente entre la fase móvil y la fase estacionaria, y el desplazamiento del analito a través de la columna se trata como una transferencia de la fase móvil desde un plato al siguiente. La eficacia de la columna aumenta al hacerlo el número de estas transferencias, esto es, al aumentar el número de platos teóricos.

El número de platos teóricos,  $N$  se define como:

$$N = \left(\frac{t_R}{\sigma}\right)^2 \quad 2.14$$

Donde  $t_R$  es el tiempo de retención del analito y  $\sigma$  la desviación estándar del pico gaussiano.

Como,  $w = 4\sigma$  (Figura 2.6):

$$N = 16 \left(\frac{t_R}{w}\right)^2 \quad 2.15$$

Expresión que permite obtener  $N$  midiendo directamente en el cromatograma.

En la práctica, es más frecuente medir la anchura de pico a la altura de pico medio,  $w_{1/2}$ , en cuyo caso,

$$N = \left(\frac{t_R}{w_{1/2}/2.35}\right)^2 = 5.54 \left(\frac{t_R}{w_{1/2}}\right)^2 \quad 2.16$$

Es evidente que el número de platos teóricos será directamente proporcional a la longitud de la columna, de forma que si esta se representa por  $L$ , la denominada altura equivalente a un plato teórico, ( $H$ ) será:

$$H = \frac{L}{N} \quad 2.17$$

Es necesario indicar que las columnas se comportan a menudo como si tuvieran distintos números de platos para distintos solutos en una mezcla.

Los picos simétricos (gaussianos) se originan cuando el coeficiente de distribución,  $K$  ( $K = C_S/C_M$ ) es constante e independiente de la cantidad de soluto. En realidad, casi siempre se obtienen picos asimétricos, ya que la relación  $C_S/C_M$  suele variar con la cantidad de soluto, obteniéndose isotermas no lineales. En la Figura 2.7 se muestran tres isotermas y las formas de los picos correspondientes.

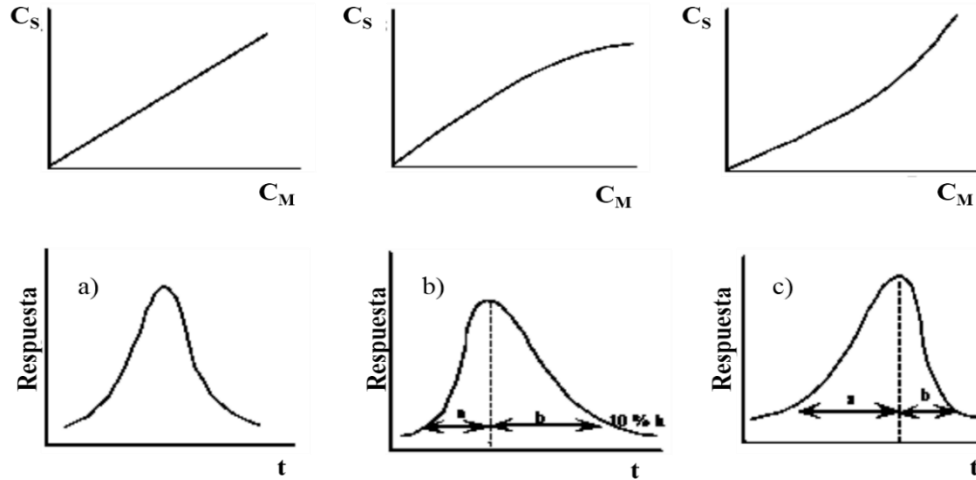


Figura 2.7. Isotermas y forma de los picos cromatográficos

La isoterma representada en la Figura 2.7 b, suele presentarse en sistemas de adsorción con centros activos donde la fase estacionaria retiene fuertemente al soluto.

Cuando estos centros se saturan,  $K$  disminuye, al no existir sitios de retención fuertes disponibles, lo que se traduce en la presencia de una cola más o menos pronunciada.

El comportamiento representado en la Figura 2.7 c, suele observarse en sistemas de reparto en los que las interacciones soluto-fase estacionaria son relativamente débiles comparadas con las interacciones soluto-soluto, o cuando se añade una cantidad de analito excesivamente grande (sobrecarga). En este caso, la fase estacionaria sobrecargada tiende a comportarse como una fase líquida constituida por el mismo soluto y como *lo semejante disuelve a lo semejante*, el valor de  $K$  aumenta con la concentración y el pico presenta un frente difuso y una cola muy poco pronunciada.

El cálculo del número de platos cuando los picos son asimétricos es más complicado que cuando son simétricos. Para ello se han propuesto diversos métodos, siendo uno de los más empleados el que hace uso de la relación:

$$N = \frac{41.7 \left( \frac{t_R}{w_{0.1}} \right)^2}{\left( \frac{a}{b} + 1.25 \right)} \quad 2.18$$

Donde  $w_{0.1}$  es la anchura de pico a un décimo de la altura, y  $a/b$  (ver Figura 2.7) el denominado factor de asimetría.

La teoría de platos explica satisfactoriamente la forma de los picos cromatográficos, si bien, falla al intentar justificar el ensanchamiento de los mismos. Por otra parte, se basa en unas supuestas condiciones de equilibrio que, en realidad no se alcanzan, debido al movimiento continuo de la fase móvil.

### II.2.5.2 Teoría cinética

La teoría cinética considera que el ensanchamiento de las bandas (o picos) cromatográficos se produce como consecuencia de que los distintos procesos de transferencia de masa durante el desplazamiento de una especie a lo largo de la columna ocurren a velocidad finita. Según esta teoría, la forma de los picos depende de los siguientes factores:

- Difusión por turbulencia y trayectorias seguidas por la fase móvil.
- Difusión longitudinal del soluto a lo largo de la columna.
- Equilibrio del soluto entre las fases móvil y estacionaria no suficientemente rápido.

Los tres factores mencionados normalmente se identifican con los parámetros  $A$ ,  $B$  y  $C$  y su contribución al ensanchamiento de las bandas cromatográficas conducen a la ecuación de van Deemter:

$$H = A + \frac{B}{u} + C u \quad 2.19$$

Donde  $u$  es la velocidad lineal media de la fase móvil ( $u = L/t_M$ ;  $L$  es la longitud de la columna y  $t_M$  el tiempo muerto).

Por otra parte, la teoría se desarrolló inicialmente para cromatografía de gases con columnas empacadas, pero puede extenderse sin demasiadas dificultades a otros tipos de cromatografía, incluyendo columnas tubulares abiertas e incluso a cromatografía plana.

#### II.2.5.2.1 Término A (difusión por turbulencia)

Este primer factor surge de la multitud de trayectorias de distintas longitudes que toma la fase móvil que fluye a través de la columna, que está empacada con partículas de diferentes tamaños y formas acomodadas de manera irregular. Según se observa en la Figura 2.8, donde se representan las trayectorias seguidas por dos moléculas durante la elución, la distancia recorrida entre las líneas a y b por la molécula 1 es mayor que la recorrida por la molécula 2, por lo que ésta llegará antes a la línea b.

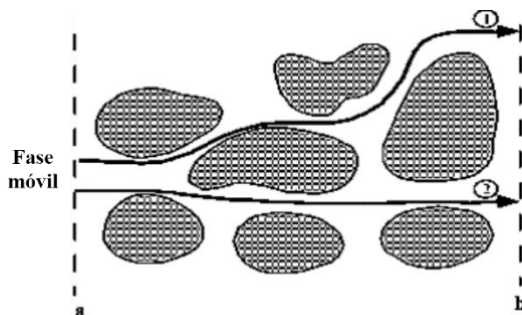


Figura 2.8 Trayectorias de la fase móvil.

El término A es independiente de la velocidad de la fase móvil, pero es función del tamaño de las partículas de la fase estacionaria, de forma que

$$A = \lambda d_p \quad 2.20$$

Donde  $\lambda$  es una constante que depende de las dimensiones, geometría y uniformidad del empaquetamiento de la columna, y  $d_p$  es el diámetro medio de las partículas de la fase estacionaria. Según la expresión anterior, partículas pequeñas y uniformemente empaquetadas conducirán a columnas más eficaces, si bien, ello implicará el empleo de presiones altas. Por otra parte, el término A es cero para columnas tubulares abiertas, debido a que la fase estacionaria en tales columnas se deposita directamente sobre la pared de la columna [34].

### II.2.5.2.2 Término B (difusión longitudinal)

La difusión longitudinal en columna es una causa del ensanchamiento de banda por la que los solutos difunden desde la zona central donde es mayor la concentración hacia las regiones más diluidas situadas por delante y por detrás del centro de la banda, es decir, en el mismo sentido y en el opuesto al flujo de la fase móvil (Figura 2.9).

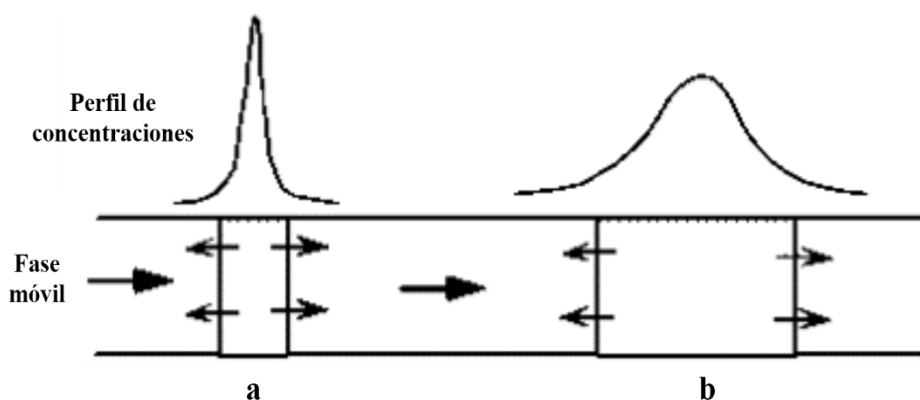


Figura 2.9. Ensanchamiento de banda debido a la difusión longitudinal.

La difusión longitudinal se dificulta por las partículas contenidas en la columna y el coeficiente de difusión en la fase móvil,  $D_M$  de forma que,

$$B = 2\gamma D_M \quad 2.21$$

Donde  $\gamma$  es un factor de impedimento que depende de las características del relleno de la columna ( $\gamma$  suele ser 0.7 para columnas con relleno y 1.0 para columnas tubulares abiertas).

Los coeficientes de difusión de los gases suelen ser 105 veces mayores que en fase líquida. Por otra parte, como la difusión consume un cierto tiempo, el término de difusión en

la ecuación de van Deemter depende de la velocidad de la fase móvil, disminuyendo a medida que aumenta ésta [34].

### II.2.5.2.3 Término C (resistencia a la transferencia de masa)

El término  $C$  está relacionado con el hecho de que el equilibrio para la distribución del soluto entre las fases móvil y estacionaria se establece tan lentamente que una columna cromatográfica siempre opera en condiciones lejos del equilibrio. En realidad, el término  $C$  puede descomponerse en dos,  $C_S$  y  $C_M$ , según se considere la transferencia de masa en la fase estacionaria y en la fase móvil.

La resistencia a la transferencia de masa en la fase estacionaria es despreciable para fases sólidas, ya que la transferencia del analito sobre la superficie de un adsorbente es muy rápida.

El término  $C_M$  describe la resistencia a la transferencia de masa en la fase móvil. En la Figura 2.10 se representa el ensanchamiento de banda originado por el hecho de que el equilibrio no se produce instantáneamente.

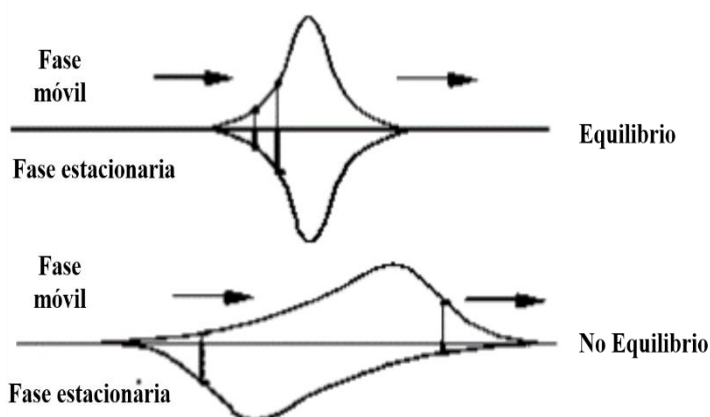


Figura 2.10. Ensanchamiento de banda originado por el no equilibrio en la transferencia de masa. Perfiles de concentración en las fases móvil y estacionaria.

Si la fase móvil se mueve rápidamente, y el soluto no puede salir con rapidez de la fase estacionaria, entonces la zona del soluto en la fase móvil se adelanta respecto a la fase estacionaria.

En cromatografía de gases, los efectos de la fase móvil,  $C_M$  son mucho menores que los correspondientes de la fase estacionaria  $C_S$ .

En la Figura 2.11 se representa la variación de los tres términos de la ecuación de van Deemter en función de la velocidad de la fase móvil. Nótese que la contribución del término  $A$  es independiente de la velocidad, mientras que  $B/u$  aumenta cuando la velocidad disminuye y que  $C u$  predomina a velocidades elevadas [34].

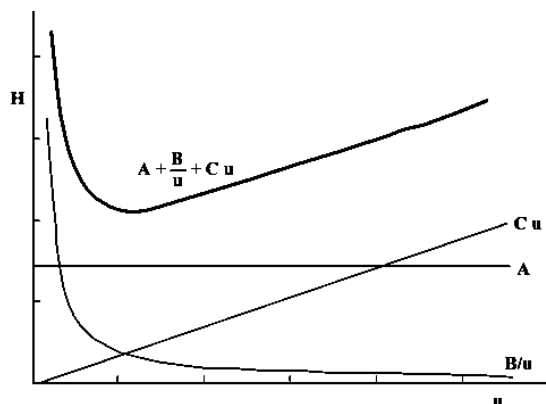


Figura 2.11. Representación esquemática de la curva de van Deemter.

Las curvas de la ecuación de van Deemter son similares para cromatografía de gases y para cromatografía de líquidos, presentando, en todos los casos un valor mínimo de  $H$  para una determinada velocidad de la fase móvil (condición óptima). A velocidades inferiores a la óptima la difusión longitudinal ( $B$ ) origina un incremento en la altura de plato y un ensanchamiento de la banda, mientras que a velocidades superiores, la resistencia a la transferencia de masa (equilibrio lento) entre fases provoca que el soluto se extienda.

A partir de la ecuación de van Deemter pueden deducirse las condiciones experimentales que minimicen el valor de  $H$ . Así, el valor de  $H$  disminuye con el tamaño de partícula ( $d_p$ ) y con un empaquetamiento uniforme ( $\lambda$ ).

En la práctica, los datos para el gráfico de la ecuación de van Deemter suelen determinarse experimentalmente usando valores de tiempos de retención, tiempo muerto y anchuras de pico, con objeto de obtener  $N$  y por tanto,  $H$  a distintas velocidades de fases móviles. En cualquier caso, normalmente suele operarse a velocidades superiores a la óptima, con objeto de reducir el tiempo necesario para la separación [34].

### II.3 Cromatografía inversa de gases

La cromatografía de gases es un tipo de cromatografía por medio de la cual se efectúa la separación fisicoquímica de los componentes de la fase móvil, (gas, solución) en su desplazamiento a lo largo de otra fase fija, líquido o sólido. Este método fue descubierto por M.S. Tsvet en Varsovia en el año de 1903. La ventaja de la cromatografía de gases es la rapidez de la separación, la cual se determina, principalmente, por el tiempo de paso de los componentes de la mezcla gaseosa a través de la columna. Además de tales aplicaciones analíticas para la separación de los componentes de las mezclas sobre la base de su diferente adsorción o solubilidad, la cromatografía de gases puede ser aplicada para resolver el problema inverso. “**La Cromatografía Inversa de Gases**” (CIG) fue propuesta en 1967 por Kiselev y su metodología y teoría se desarrollaron en 1969 por Smidsrod [35]. La cromatografía inversa de gases es utilizada entonces, para el análisis del sólido de la fase estacionaria contenida en la columna. A diferencia de la cromatografía de gases, la cual se

usa para separar y analizar los compuestos de una mezcla de gas inyectado, en la cromatografía inversa las moléculas inyectadas se introducen en la columna con el fin de investigar las interacciones de ésta con la superficie del material empacado. A excepción del papel de la fase móvil y de la fase estacionaria, la teoría y los instrumentos son básicamente los mismos que en la cromatografía tradicional [36]. La información que se obtiene con la CIG son las propiedades de la fase estacionaria, tales como la temperatura de transición, características ácido-base, parámetros de solubilidad, cristalinidad, tensión superficial y superficie específica. En sistemas sólido-vapor la CIG nos da información acerca de las propiedades de adsorción: calor de adsorción, parámetros de interacción, energía interfacial y coeficientes de difusión [37].

#### II.4 Estudios de adsorción utilizando cromatografía inversa de gases

La aplicación de la cromatografía inversa de gases (CIG) para el estudio de los procesos de adsorción se basa en el supuesto de que las condiciones de equilibrio del soluto se alcanzan entre las fases móvil y estacionaria. Tal condición se satisface en la cobertura cero de la superficie y en la elaboración precisa de condiciones experimentales. Por otra parte, un cromatograma debe ser simétrico y el máximo del pico cromatográfico debe ser independiente de la cantidad del adsorbato en lote. Además, la cantidad dosificada es muy pequeña, por lo tanto, la concentración del adsorbato en la fase gaseosa es mínima por lo que el proceso de adsorción está condicionado por las interacciones reales adsorbato-adsorbente. En tales condiciones el adsorbato disponible se puede considerar como un gas ideal en la fase gaseosa y en la superficie adsorbente. El tiempo de retención  $t_R$  de los adsorbatos que interactúan con la superficie hace posible determinar el volumen de retención neto  $V_N$ .

La cantidad se obtiene de la siguiente ecuación [38]:

$$V_N = jF_c(t_R - t_M) \quad 2.22$$

En donde  $j$  es el factor de corrección de compresibilidad:

$$j = \frac{3}{2} * \frac{(p_i/p_o)^2 - 1}{(p_i/p_o)^3 - 1} \quad 2.23$$

Donde  $p_i$  y  $p_o$  indican las presiones de entrada y salida de la columna, respectivamente,  $t_M$  es el tiempo muerto y  $F_c$  es la velocidad de flujo del gas portador. El volumen de retención neto  $V_N$  es la cantidad a partir de la cual se pueden calcular todas las cantidades de equilibrio termodinámico.

Las cantidades del  $V_N$  y la pendiente de las isothermas de adsorción están relacionadas por la ecuación 2.24 para una concentración de soluto suficientemente pequeña, la isoterma tiene una forma lineal. Tal intervalo de concentraciones es llamada zona de *dilución infinita*:

$$V_N = K_S S = \frac{q}{c} S \quad 2.24$$

Donde  $K_S$  representa la pendiente de la isoterma a dilución infinitamente grande y es igual al coeficiente de partición o distribución del adsorbato entre las fases móvil y estacionaria. La cantidad  $S$  es la superficie específica del material estudiado,  $c$  es la concentración del adsorbato en la fase gaseosa y  $q$  es su concentración en la fase estacionaria. Para altas concentraciones de soluto, en los cuales la isoterma no es lineal, se emplea una ecuación más general en la que  $y_0$  indica la fracción molar del adsorbato en la fase gaseosa [38]:

$$V_N = S (1 - jy_0) \frac{dq}{dc} \quad 2.25$$

Esta zona de concentraciones más altas se llama área de *concentración finita*. De la ecuación 2.25 es posible determinar la relación entre la forma del pico cromatográfico y la pendiente de la isoterma de adsorción. La Figura 2.7 presenta gráficamente una relación general entre la forma del pico cromatográfico y la forma de la isoterma de adsorción. En experimentos en lote las cantidades de la muestra para que la forma de la isoterma sea lineal, la (a) ecuación 2.24 sugiere que el  $V_N$  tendría que ser independiente de la cantidad de muestra dosificada. Esta sugerencia fue confirmada experimentalmente. Con el aumento de la cantidad de muestra dosificada se presenta una no linealidad de la isoterma y se provoca la asimetría de los picos en los cromatogramas (Figuras 2.7 b y c) y una ligera dependencia de  $V_N$  con la cantidad dosificada de la muestra como se deduce de la ecuación 2.25. Se observa una forma más compleja de los picos, cuando la adsorción se caracteriza por una ocurrencia de un punto de inflexión, aunque las curvas de este tipo también pueden ser analizadas.

Los perfiles de picos poseen diversas formas asimétricas y no gaussianas que indican diferentes razones para la perturbación de estos picos. Sin embargo, las isotermas de adsorción lineal e ideal isotérmica no necesitan ser caracterizados por la forma del pico simétrica o de Gauss [39]. En los casos en que los picos son muy asimétricos y no gaussianos es difícil estimar el tiempo de retención y a dilución infinita de la fase móvil por el método de pico máximo, porque para este método el pico se supone debe ser perfectamente simétrico y gaussiano. Para superar esta dificultad se han propuesto algunos métodos por Conder y Young [39]. Uno de estos métodos se basa en el modelo matemático pero los otros son empíricos. Como resultado de suposiciones teóricas y dificultades con el modelado de varias formas de los picos, se usan muy poco los modelos matemáticos [40]. Fuera de los métodos empíricos, los que se utilizan más frecuentemente para estimar el tiempo de retención son [39, 40, 41,42]: (1) el método del pico máximo (PM), (2) el método Conder y Young (CY), y (3) el método de momento de primer orden.

En el método de momento de primer orden el tiempo de retención es el tiempo promedio de permanencia de la muestra en la columna. Se define como el primer momento estadístico o como el centro de distribución del tiempo de permanencia desde el inicio del pico hasta completar la corrida de la muestra de la columna. Este método permite determinar el tiempo de retención de los picos asimétricos y no gaussianos [43]. La aplicación de este método produce algunas dificultades: la derivada de la línea cero, la diferenciación de la relación de intensidad de la señal y la intensidad del ruido, el volumen muerto y colas en los picos causados por el aparato, así como las asociadas con la determinación del momento de

la elución completa de la muestra. Estas dificultades pueden provocar el cambio de las condiciones de medición del tiempo de retención.

El método CY es una buena aproximación para la medición del tiempo de retención como el punto medio del pico [39] a partir del cual funciones termodinámicas para picos moderadamente asimétricos se pueden determinar.

Después de dibujar una tangente al principio y al final de la cola del pico, es posible minimizar los efectos de grandes colas de los picos producidos por el ruido o el detector.

En el caso de picos perfectamente simétricos y gaussianos el método de pico máximo, PM, es el más simple y común. El tiempo correspondiente a el pico máximo se supone es el tiempo de retención  $t_R$ . El método de pico máximo también es útil para los picos, que muestran leves colas en la parte inicial o final. La *relación de asimetría*, definida como la relación de la pendiente tangente a la parte de conducción del pico y la pendiente tangente a la parte de pico de salida, mientras que ambas tangentes se dibujan en los puntos de inflexión, es un parámetro muy útil, Conder y col. [40], declararon que el método de pico máximo es útil para la determinación del tiempo de retención si la relación de asimetría es de 0.7 a 1.3.

La asimetría ligera del paquete se atribuye a un número insuficiente de platos en la columna, pero no a la no linealidad de la isoterma de adsorción [40].

Para un pico muy asimétrico en la parte final o con la cola de la relación de asimetría es menor que 0.6, pero para aquellos con frente es mayor que 1.3. El tiempo de retención del pico con cola con relación de asimetría menor que 0.6 se subestima pero para picos con frente que se caracteriza por la relación de asimetría mayor que 1.3 el tiempo de retención se sobreestima cuando se determina por el método de pico máximo. En tal caso, se recomienda el método de momento de primer orden o el método Conder y Young [40, 41]. El tiempo de retención  $t_R$  es calculado a partir de las siguientes ecuaciones [41]:

- 1) Para el método del pico máximo:

$$t_R = t_{m\acute{a}x}$$

- 2) Para el método de momento de primer orden:

$$t_R = \int_0^{\infty} tc(t)dt / \int_0^{\infty} c(t)dt$$

- 3) Para el método Conder y Young:

$$t_R = (t_L + t_T)/2$$

Donde  $t_{m\acute{a}x}$  es el tiempo correspondiente al pico máximo;  $c(t)$  es la concentración en el momento  $t$ ;  $t_L$  y  $t_T$  son los tiempos en los que las tangentes son dibujadas en la parte anterior y posterior a la inflexión del pico y se cruzan en la línea cero (Figura 2.12).

La comparación de los métodos antes mencionados [43] permite afirmar que en el caso del pico simétrico, los métodos de momento de primer orden, CY y PM, son equivalentes y los tiempos de retención determinados con su uso son idénticos. En el caso de

picos asimétricos, el uso del método CY permite evitar los problemas relacionados con la derivada de la línea cero, el efecto del ruido sobre la intensidad de la señal y el largo de la cola que aparece mientras se utiliza el método de momento de primer orden [44].

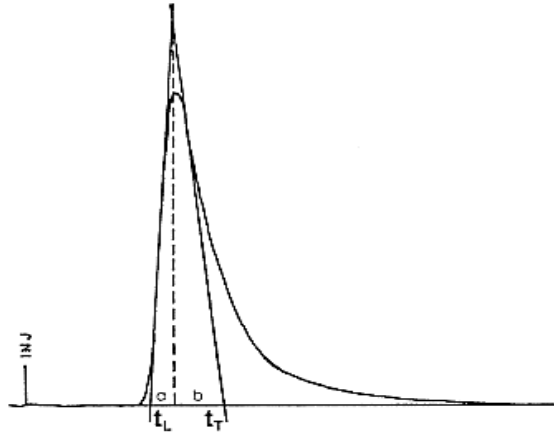


Figura 2.12. Ejemplo de cromatograma que presenta una técnica gráfica utilizada en el método de Conder y Young para calcular la asimetría (aquí  $a/b = 0,5$ ) y el tiempo de retención obtenido  $t_R$  [41].

## II.5 Estudio termodinámico por cromatografía gas-sólido

Los métodos cromatográficos se han utilizado para la investigación de las propiedades superficiales de sólidos, la medición de isothermas de adsorción de sustancias individuales y mezclas, la determinación de la superficie específica total y la medición de calor y entropía de adsorción.

Los estudios de calor de adsorción por vapores sobre la superficie del sólido por este método utilizan la relación propuesta por Greene y Pust, es decir la gráfica del logaritmo del volumen de retención específico ( $\ln Vm'$ ) contra el recíproco de la temperatura absoluta ( $1/T$ ), por lo que es necesaria la definición del volumen de retención y el uso de la ecuación de Greene y Pust. La ley de Henry en los procesos de adsorción es la relación lineal de la cantidad de adsorbato en la fase gaseosa con la cantidad en la superficie. La cantidad de adsorbato en cada fase puede ser expresada en varias unidades por la constante de Henry [45].

$$K_{n,c,1} = \lim \left[ \frac{\delta n^s}{\delta C} \right]_{A,T} \quad K_{\Gamma,c,1} = \lim \left[ \frac{\delta \Gamma}{\delta C} \right]_{A,T} \quad K_{n,p,1} = \lim \left[ \frac{\delta \Gamma}{\delta p} \right]_{A,T}$$

Donde  $n$  es el número de moles de adsorbato en la superficie de la capa,  $C$  la concentración del adsorbato en la fase gaseosa,  $\Gamma$  es la cantidad de adsorbato por unidad de área,  $p$  la presión del adsorbato en la fase gaseosa y el índice 1 refiere la muy pequeña cobertura superficial (cero). Aplicando la ecuación del gas ideal  $p = \frac{nRT}{v} = cRT$  y un balance de masas del vapor entre las dos fases, cuando  $a$  es el volumen de la fase gaseosa por unidad de longitud de la columna y  $m$  la masa del adsorbente por unidad de longitud de la columna:

$$V = x(a + mK_{n,c,1}) \quad 2.26$$

Donde la distancia  $x$  es la longitud de la columna,  $L$  así el volumen  $V_R^0$  es el requerido para cubrir con vapor toda la columna, esto es:

$$V = L(a + mK_{n,c,1}) \quad 2.27$$

Donde  $aL$  es el volumen muerto en la columna,  $V_m^0$ , y  $mL$ , la masa total de adsorbente, en gramos. Por lo tanto

$$V_R^0 = V_m^0 + gK_{n,c,1} \quad 2.28$$

El volumen de retención neto  $V_R'$  se define como (Figura 2.13)

$$V_R' = V_R^0 - V_m^0 \quad 2.29$$

El volumen de retención específico a una determinada temperatura en la columna se define por

$$V'_{m(T)} = \frac{V_R}{m} \quad 2.30$$

Por lo que la relación del volumen de retención específico con la constante de Henry es:

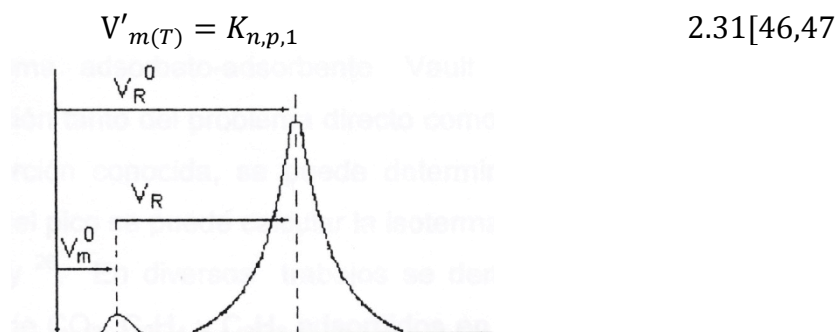


Figura 2.13. Volumen de retención en relación al cromatograma.

### II.5.1 Entalpía de adsorción

La dependencia de la constante de equilibrio con la temperatura está dada por la ecuación de Clausius-Clapeyron [46-48].

$$\frac{\delta \ln K_p}{\delta T} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad 2.32$$

Usando la terminología de adsorción

$$\frac{\delta \ln V'_m}{\delta T} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad 2.33$$

$$\frac{\delta \ln V'_m}{\delta \frac{1}{T}} = -\frac{\Delta H}{R} \quad 2.34$$

Conociendo la constante de equilibrio de adsorción de Henry se puede encontrar la variación del potencial químico del adsorbato.

$$\Delta\mu^0 = -RT \ln K_H \quad 2.35$$

$$\Delta\mu^0 = -RT \ln V'_m \quad 2.36$$

La variación de la entropía estándar de adsorción es:

$$\Delta S_{ads} = R \left[ T \frac{\delta \ln V'_m}{\delta T} + \ln V'_m \right] \quad 2.37 [48]$$

Por la relación fundamental [46,48-49]

$$\Delta G_{ads} = \Delta H_{ads} - T \Delta S_{ads} \quad 2.38$$

## II.6 Construcción de isotermas de adsorción

Desde los primeros trabajos sobre la teoría de la cromatografía de gases se estableció la dependencia simple entre la forma del pico cromatográfico y las propiedades del sistema adsorbato-adsorbente. Vault mostró que puede ser empleada para la solución tanto del problema directo como del inverso, con base en una isoterma de adsorción conocida, se puede determinar la forma del pico de elusión y por la forma del pico se puede calcular la isoterma de adsorción, lo cual fue reafirmado por Cassidy [50]. En diversos trabajos se demostró que las curvas de salida experimentales de CO<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> y C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> adsorbidos en sílica gel corresponden a las isotermas de adsorción medidas previamente por un método independiente.

Los métodos cromatográficos son utilizados para la determinación de isotermas de adsorción, los cuales comparados con los métodos clásicos de volumetría y gravimetría, son más rápidos y el intervalo de temperatura de análisis puede ser pequeño. Las isotermas de adsorción se determinan punto por punto. Esto es asumir que la muestra se distribuye entre una sola fase estacionaria y una fase móvil [51]. La concentración en la fase estacionaria se calcula del área registrada en la carta:

$$C^s_i = \frac{A}{S V_s} \quad 2.39$$

## II.7 Mecanismos de separación

La separación de mezclas de gases por medio de procesos de adsorción se logra por uno de los tres mecanismos: a) *adsorción selectiva o preferencial*, b) *mecanismo estérico o de tamiz molecular* y c) *mecanismo cinético o difusional*.

La adsorción selectiva o preferencial se basa en la diferencia de selectividad que presentan los adsorbentes de adsorber distintos gases. Esta diferencia surge principalmente por la existencia de insaturaciones en la molécula de uno de los componentes de la mezcla dada, por ejemplo, enlaces  $\pi$ , polaridad (dipolos, cuadrupolos), enlaces por puentes de hidrógeno.

Las separaciones que se rigen por mecanismos estéricos se basan en la diferencia que hay en el tamaño y forma de las moléculas, así como el tamaño de la abertura del poro. Es decir, determinadas moléculas, en función de su tamaño, pueden entrar o no pueden hacerlo por los poros del sólido.

El mecanismo cinético de las separaciones de las mezclas gaseosas tiene lugar cuando el tamaño de la molécula adsorbida es muy cercano al tamaño de entrada a la porosidad del sólido, apareciendo, como consecuencia, dificultades de difusión de esta molécula en los poros, principalmente a bajas temperaturas. La difusión de otra molécula con tamaño más pequeño que la apertura del poro es muy rápida, conduciendo a su separación.

## II.8 Clasificación de los poros

La gran mayoría de los adsorbentes aplicados tanto en la industria química, así como en técnicas de laboratorio, son cuerpos que contienen poros de distinta forma y tamaño, incluyendo desde los más finos (microporos) hasta los más grandes (macroporos).

Los sistemas porosos de los sólidos son de muchos tipos diferentes. Los poros pueden variar en ambas características, la forma y el tamaño dentro de un sólido en particular y, entre un sólido comparado con otro. Una característica de especial interés para muchos propósitos, es el ancho de los poros. Una clasificación de los poros de acuerdo a su ancho medio fue propuesta originalmente por Dubinin y ahora oficialmente adoptado por la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC, por sus siglas en inglés), en dependencia del tamaño de los poros éstos se clasifican fundamentalmente en tres tipos de la siguiente manera [52]:

Tabla II.2. Clasificación de los poros.

<b>Categoría</b>	<b>Diámetro de poro (Å)</b>
Microporos	$d < 20$
Mesoporos	$20 < d < 500$
Macroporos	$d > 500$

## II.9 Cinética de adsorción

### II.9.1 Importancia

En 1817 Saussure hizo el primer estudio cuantitativo del proceso de adsorción.

En su publicación él comentó que inicialmente el proceso de adsorción es rápido. Sin embargo, la cantidad de sustancia adsorbida rápidamente llega a una saturación (a un límite) y por lo tanto la dinámica del proceso no podía ser medida con las técnicas de Saussure [53].

Kayser en 1881 examinó la adsorción del aire en carbón vegetal, observando que el proceso de adsorción es completado en un 90 % durante el primer segundo [54].

En 1913 Von Giesen diseñó una microbalanza que podía ser usada para medir la dinámica del proceso [55]. Su experimento consistió en medir el peso de una muestra de carbón en polvo como una función del tiempo durante la adsorción de amoníaco, y encontró que inicialmente la velocidad de adsorción fue rápida.

Actualmente la gran mayoría de los procesos tecnológicos de separación y purificación de gases, en los que se usan adsorbentes, se llevan a cabo en un régimen dinámico y continuo. Por ejemplo, en los procesos que se caracterizan en una adsorción muy selectiva como la eliminación de vapores de agua, dióxido de carbono y otros gases, desde una corriente gaseosa por medio de zeolitas, se debe determinar el denominado “*punto de fuga*”. Para hacer esta medición se debe obtener una curva de concentración en función del tiempo:  $C = f(t)$ . Es decir, el punto de fuga determina el tiempo que se necesita para que el adsorbente se sature, y por lo tanto, indica cuándo el flujo de la mezcla gaseosa debe dirigirse hacia otro adsorbedor (reactor) con adsorbente activo. En este tipo de procesos, el tiempo es una variable importante y se llega prácticamente hasta un estado (saturación) muy cercana al equilibrio.

### II.9.2 Velocidad de adsorción

La velocidad con la que se adsorben las moléculas de un gas o vapor en superficies homogéneas de adsorbentes no porosos o con poros demasiado grandes depende de las velocidades de adsorción y desorción.

La cantidad de sustancia adsorbida  $a_t$  por 1 gramo de adsorbente en el tiempo  $t$  a partir del inicio del proceso está dada por la ecuación:

$$a_t = a(1 - e^{-k_a t}) \quad 2.40$$

Y la velocidad de adsorción es:

$$\frac{da_t}{dt} = k_a a e^{-k_a t} \quad 2.41$$

Donde  $a$  es la cantidad de sustancia adsorbida en el equilibrio cuando  $t \rightarrow \infty$ ,  $k_a$  es la constante de velocidad de adsorción del gas, que depende de la naturaleza del adsorbente así como la temperatura y la presión del adsorbato. La gráfica de la función de  $a_t$  se denomina

*curva cinética de adsorción*, la cual describe directamente las propiedades difusionales del adsorbato en la porosidad del adsorbente. Esta curva cinética se puede determinar a presión o volumen constante. Generalmente a presión constante se hace pasar un flujo de adsorbato (presión atmosférica) a través del adsorbente y la cantidad de adsorción ( $a$ ) se mide gravimétricamente con ayuda de balanzas de alta sensibilidad y reproducibilidad (electromagnética, espiral de cuarzo). En cambio a volumen constante se está midiendo la cantidad de adsorción a través de la disminución de la presión,  $P = f(t)$  en un volumen conocido.

Independientemente del método experimental que se utilice, la velocidad de adsorción  $da/dt$  disminuye con el tiempo, de modo que si  $t \rightarrow \infty$  se establece el equilibrio y  $\frac{da}{dt} = 0$ .

## II.10 Calor de adsorción

Existen dos tipos de calores de adsorción:

- Calor integral de adsorción:** es aquel que está involucrado desde el inicio cuando no hay interacciones adsorbato-adsorbente hasta el final del proceso de adsorción a una temperatura constante.
- Calor diferencial de adsorción:** se refiere a los cambios en el calor integral de adsorción mientras aumenta la cantidad de sustancia adsorbida.

Matemáticamente se define de la siguiente forma:

$$\Delta H_{ads} = (H_l - H_g) \quad 2.42$$

Donde  $H_g$  es la entalpía molar parcial del adsorbato en fase gaseosa y  $H_l$  es la entalpía molar parcial del adsorbato en fase líquida. El calor diferencial de adsorción depende de la presión, la temperatura y la cantidad de sustancia adsorbida.

La medición del calor de adsorción ( $Q_{ads}$ ) permite caracterizar directamente la fuerza de las interacciones adsorbato-adsorbente. Para su evaluación existen varios métodos. En la actualidad se puede utilizar un calorímetro de adsorción de alta resolución, que permite medir el calor liberado en cada punto de la isoterma de adsorción. Un método alternativo muy común es el *método isostérico*, el cual consiste en medir isotermas a dos o más temperaturas a partir de estas isotermas se obtiene la isóstera de adsorción ( $a = cte.$ ), es decir, la curva ( $P = f(T)_a$ ). Si la isóstera obtenida se describe por la ecuación de Clausius-Clapeyron (2.24) se debe obtener una línea recta al graficar  $\ln P$  en función de  $1/T$ . En esta ecuación,  $A$  es la constante de integración y  $R$  es la constante universal de los gases. El valor de  $Q_{ads}$  se encuentra en la pendiente de la recta  $Q_{ads}/R$ . Si se repite el mismo procedimiento para otras isósteras, se encuentra la función  $Q_{ads} = f(a)$ .

$$\ln P = -\frac{Q_{ads}}{RT} + A \quad 2.43$$

Del comportamiento de la función  $Q_{ads} = f(a)$ , se puede deducir cierta información de tipo general sobre las interacciones en la superficie. La disminución de  $Q_{ads}$ , al aumentar la cantidad de sustancia adsorbida  $a$ , generalmente se atribuye a la heterogeneidad energética de la superficie del adsorbente y las interacciones adsorbato-adsorbente son las predominantes. El aumento de  $Q_{ads}$  significa que las interacciones adsorbato-adsorbato son las predominantes en una superficie energéticamente homogénea. Si el calor de adsorción se mantiene constante, al aumentar  $a$ , usualmente se ha atribuido a la homogeneidad energética de la superficie, sin embargo, esto podría no corresponder a la realidad en todos los casos, ya que una constante en  $Q_{ads}$  podría obedecer a una compensación en las interacciones adsorbato-adsorbente (disminución de  $Q_{ads}$ ) y adsorbato-adsorbato (aumento de  $Q_{ads}$ ) al incrementar  $a$  [56].

## II.11 Zeolitas

### II.11.1 Origen y definición

El estudio de las zeolitas se inició en 1756 por A.F. Cronsted. Las zeolitas son minerales de origen volcánico que se generan a partir de un magma basáltico rico en  $\text{SiO}_2$  cuando disminuye la temperatura. También se forman si este magma se pone en contacto con soluciones salinas y alcalinas [57]. De acuerdo con Smith, una zeolita es un aluminosilicato cuya estructura forma cavidades ocupadas por iones grandes y moléculas de agua con gran libertad de movimiento que permiten el intercambio iónico y la deshidratación reversible [58]. En los huecos abiertos de la estructura se introducen las moléculas de agua sin participar en la cohesión de la red y por eso las zeolitas forman espuma al calentarse. A esta propiedad se debe su nombre: “piedra que hierve”, del griego, *zeo*: hervir, y *lithos*: piedra [57].

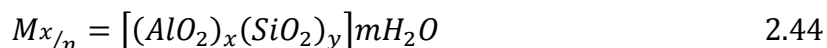
La más reciente definición propuesta por la Asociación Internacional de Zeolitas (IZA por sus siglas en inglés) nos dice que *una zeolita está caracterizada por una estructura de tetraedros enlazados que contiene cavidades en forma de canales y cajas que comúnmente están ocupadas por moléculas de agua y cationes. La estructura puede estar interrumpida por grupos ( $\text{OH}^-$ ,  $\text{F}^-$ ) que ocupan los vértices de los tetraedros los cuales no son compartidos con tetraedros adyacentes. Los canales son lo suficientemente largos para permitir el paso de especies huéspedes. En las fases hidratadas ocurre la deshidratación a temperaturas moderadas (fundamentalmente por debajo de los  $400^\circ\text{C}$ ) y ésta es ampliamente reversible* [59].

### II.11.2 Estructura de las zeolitas

La estructura de la zeolita consiste de un arreglo de tetraedros, integrado por un átomo de silicio o aluminio en el centro, con cuatro oxígenos en los vértices. Cada átomo de oxígeno es compartido entre dos tetraedros, formando una red cristalina [60].

Los tetraedros  $[\text{AlO}_4]^{5-}$  inducen cargas negativas en la estructura, las cuales se neutralizan por cationes intercambiables monovalentes o divalentes de compensación.

Estos cationes junto con las moléculas de agua, se encuentran ocupando el espacio intracrystalino de estos aluminosilicatos. La fórmula química por celda unitaria puede escribirse como:



Donde  $M$  es un catión de valencia  $n$   $[(Na^+, K^+, Li^+)]$  y/o  $[(Ca^{2+}, Mg^{2+}, Ba^{2+}, Sr)]$ ,  $m$  es el número de moléculas de agua y la suma de  $x$  e  $y$  indica el número de tetraedros de aluminio y silicio por celda unitaria.

### II.11.3 Zeolita clinoptilolita

Los cationes pueden obstruir los canales o también pueden bloquearlos parcialmente. Los sitios de los cationes de la zeolita clinoptilolita se han determinado a causa de su gran importancia [61].

La clinoptilolita es un miembro del grupo de la heulandita de zeolitas naturales. Ha sido usada para la eliminación de desechos radiactivos y recuperación de amonio de efluentes de agua. Se ha estudiado en la separación de  $N_2-CH_4$  a partir de gas natural mejorándolo por la separación de tamiz molecular o separación cinética.

### II.12 Carbones activados

El carbón activado es un adsorbente con gran superficie porosa, estructura de poro controlable, termoestabilidad y baja reactividad ácido/base; por tales características está recibiendo gran atención, debido a que posee una capacidad superior y eficiente en el control de la contaminación del aire, recuperación de disolventes, en la industria de alimentos, en productos químicos y las industrias farmacéuticas, en el tratamiento de aguas residuales, en la recuperación de metales pesados, en la catálisis, así como en la mejora de olor y sabor [62]. A nivel industrial el carbón activado se prepara por pirólisis oxidativa de madera, turba, lignita, carbón mineral, huesos y cáscara de coco [63]. Las propiedades adsorptivas del carbón dependen en gran medida de los materiales precursores utilizados, así como el método de activación y carbonización.

Existen dos tipos de activación al que puede ser sometido el carbón: la activación física y química. Durante la activación física o térmica los materiales de origen carbonáceo o lignocelulósico pueden ser sometidos a gasificación con vapor de agua o  $CO_2$  durante la carbonización. La activación química consiste en la impregnación de los materiales lignocelulósicos con sustancias como  $ZnCl_2$ ,  $H_3PO_4$  o  $HNO_3$  y con  $KOH$  o  $NaOH$  para los precursores carbonáceos; seguida de la carbonización llamada ahora pirólisis y finalmente el lavado de los carbones producidos para eliminar el agente activante. También durante la activación química es común la aplicación de una corriente de gas como aire o  $N_2$  durante la pirólisis para un mayor desarrollo de la porosidad.

Entre las desventajas que produce el uso del carbón activado es su alto costo debido a los tratamientos térmico y químico a los que son sometidos durante su producción. También

las dificultades que implica su regeneración, la cual puede ser térmica o mediante el uso de vapor y solventes para adsorber las sustancias adsorbidas, son consideradas como una deficiencia. La regeneración térmica consiste en el secado del carbón húmedo, pirólisis de los compuestos orgánicos adsorbidos y reactivación del carbón, presentándose pérdidas de alrededor del 15 % durante la misma.

En un intento por disminuir los costos de producción del carbón activado, las investigaciones en la actualidad se dirigen hacia la utilización de materiales de desecho de origen agrícola o industrial para ser utilizados como precursores y de esta manera disminuir el costo de la materia prima utilizada, además de que al utilizar materiales de desecho se reduce la producción de residuos tanto en el campo como en la ciudad. La optimización del proceso de pirólisis también es un factor importante en el abatimiento de los costos de producción. Algunos de los materiales propuestos y reportados como sustitutos de las materias primas comúnmente utilizadas en la producción de carbón activado son los de origen industrial: lodo de industria de papel, lodo residual de plantas de fertilizantes, lodo de aguas residuales municipales, lodo residual adicionado con cáscara de coco o de cacahuete, ceniza fina de bagazo de la industria azucarera, ceniza fina de hornos, llantas de desecho y papel corrugado. Los de origen vegetal, de naturaleza lignocelulósica son: huesos de durazno y huesos de ciruela, desechos de mazorca, corteza de árbol, residuos de madera de conífera, madera de eucalipto, fibras de coco, cáscara de coco y semillas de palma, cáscara de cacahuete, cáscara de yuca, además de huesos de chabacano, cereza y oliva, cáscaras de nueces, y semillas de uva.



**CAPÍTULO III:  
DESARROLLO  
EXPERIMENTAL**

# DESARROLLO EXPERIMENTAL

## III.1.1 Adsorbentes en estudio

En este trabajo los adsorbentes en estudio son la zeolita natural clinoptilolita (ZSL) originaria del estado de San Luis Potosí, modificada por intercambio iónico con Ca (ZSL-Ca); y el carbón de cáscara de nuez previamente sintetizado (CCN) y modificado con una solución acuosa a una concentración  $2.7 \times 10^{-2}$  M (3000 ppm) de  $\text{CaCl}_2$  (CCN-Ca); los cuáles fueron proporcionados por el laboratorio de Ingeniería y Tecnología del Agua del Instituto Tecnológico de Aguascalientes.

## III.1.2 Adsorbibles

En esta investigación se usaron dos adsorbibles suministrados por la empresa Praxair, los cuales se presentan en la tabla III.1 y se muestran además algunas de sus propiedades físicas.

Tabla III.1 Propiedades físicas de los adsorbibles.

Adsorbible	Pureza (%)	$\sigma_k$ (Å)	$\mu$ (Å <sup>3</sup> )	$\alpha$ (Å <sup>3</sup> )	PM (g/mol)
CH <sub>4</sub>	99.8	3.80	0	2.6	16.043
CO <sub>2</sub>	99.99	3.30	0.64	1.9	44.01

$\sigma_k$  es diámetro cinético,  $\mu$  es momento cuadrupolar y  $\alpha$  es polarizabilidad [64].

## III.1.3 Preparación de la muestra

Este procedimiento se realizó en una columna de vidrio con recirculación de agua a una temperatura de 60°C. Se pusieron en contacto 1 g de zeolita natural ZSL con 150 mL de una solución acuosa con una concentración  $2.7 \times 10^{-2}$  M de  $\text{CaCl}_2$ . La disolución pasa a través de la muestra por gravedad durante un tiempo aproximado de 12 horas. Posteriormente, la muestra en la columna fue lavada con agua desionizada hasta la eliminación de  $\text{Cl}^-$ ; corroborando esto al agregar  $\text{AgNO}_3$ , a observar que no hay precipitado. Finalmente se desempaca la columna de vidrio y se seca el adsorbente a temperatura ambiente y después en un horno a una temperatura de 65 °C; para de esta forma obtener la muestra intercambiada con calcio (ZSL-Ca).

## III.2 Caracterización

La caracterización de los materiales zeolíticos y carbonáceos se realizó por Espectroscopía de Absorción Atómica (AA), Espectroscopía de Infrarrojo (FT-IR), así como por adsorción de nitrógeno a -196 °C para la determinación de las propiedades texturales.

### III.2.1 Espectroscopía de Absorción Atómica (AA)

El contenido de calcio presente en los materiales zeolíticos y carbonáceos fue determinado después de una digestión ácida de los materiales. Aproximadamente 50 mg de las zeolitas ZSL y ZSL-Ca fueron mezclados con 6 y 8 mL de solución ácida HF:H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1:1) respectivamente [65]. Mientras que para el caso de los carbones activados; aproximadamente 120 mg de los carbones activados CCN y CCN-Ca fueron mezclados con 6 mL de solución ácida HNO<sub>3</sub>:H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (5:1) respectivamente. Las muestras fueron digeridas por 1 hora a baño maría [66].

Finalmente, las soluciones obtenidas fueron aforadas a 10 mL con agua desionizada en un matraz volumétrico y analizadas por un Espectrofotómetro de Absorción Atómica GBC a una longitud de onda de 239.9 nm.

### III.2.2 Espectroscopía Infrarroja (FT-IR)

Se utilizó la espectroscopía infrarroja (FT-IR) para determinar la presencia de grupos funcionales en los materiales zeolíticos y carbonáceos. Para realizar los espectros en la región infrarroja, se prepararon pastillas de los materiales dispersos en bromuro de potasio (KBr) y se registró el espectro de porcentaje de transmitancia en función del número de onda en el intervalo de 4000 a 400 cm<sup>-1</sup>. Se utilizó un espectrofotómetro FT-IR modelo Scimilair con el software Digilab Merlin 3.3.

### III.2.3 Adsorción de nitrógeno

Las propiedades texturales de los materiales zeolíticos y carbonáceos se determinaron mediante isotermas de adsorción de nitrógeno a su temperatura de ebullición (77 K), utilizando un sistema volumétrico al alto vacío (ver sección III.4). Las principales propiedades texturales (superficie específica, volumen de poro, tamaño de poro), se determinaron a partir de los datos experimentales de las isotermas de adsorción.

#### III.2.3.1 Superficie específica, volumen de poro y tamaño de poro

La superficie específica ( $S_{esp}$ ) se calculó utilizando los datos de la isoterma de adsorción por medio de la teoría monomolecular de Langmuir o por la teoría polimolecular de BET, de donde se obtiene la capacidad en la monocapa  $a_m$  (mol/g). La superficie específica se calcula con la siguiente ecuación:

$$S_{esp} = a_m w_m N_A \quad 3.1$$

Donde  $w_m$  es la superficie que ocupa una molécula en la monocapa (superficie elemental), y  $N_A$  es el número de Avogadro que es de  $6.022 \times 10^{23}$  moléculas/mol.

Para la obtención del volumen total de poro, diámetro de poro y distribución del tamaño de poro, se utilizó la isoterma de adsorción y fueron determinados con el método Barret, Joyner y Halenda (BJH), este método asume que la adsorción en sólidos mesoporosos

con poros cilíndricos sigue dos procesos secuenciales, el primero es la adsorción de la monocapa en la superficie del sólido seguido del proceso de condensación capilar. Éste segundo proceso puede ser descrito tanto la ecuación de Cohan (para la curva de adsorción) o por la ecuación de Kelvin (para la curva de desorción) que se presenta a continuación [67]:

$$\ln \frac{P}{P_0} = -\frac{2\gamma V}{rRT} \cos \theta \quad 3.2$$

Donde los términos  $\gamma$  y  $V$  son la tensión superficial y el volumen molar del líquido respectivamente,  $r$  es el radio de poro y  $\theta$  es el ángulo de contacto.

### III.3 Estudio cromatográfico

#### III.3.1 Cromatografía inversa de gases

La determinación de las propiedades de adsorción se realizó por cromatografía inversa de gases, para lo cual se empaclaron columnas metálicas de 33 cm de longitud y 3mm de diámetro con las muestras de carbón activado y material zeolítico naturales e intercambiados con calcio. Los sólidos fueron tamizados con malla 20-30, con un diámetro de partícula entre 0.6 y 0.8 mm. Una vez empaclado el sólido en la columna, ésta fue colocada en un cromatógrafo de gases Varian CP-3800 GC equipado con un detector de conductividad térmica.

#### III.3.2 Determinación del flujo óptimo

Para la determinación de las propiedades de adsorción fue necesaria la fijación del flujo óptimo del gas acarreador donde la columna, resulta más eficiente. El gas acarreador utilizado fue Helio al 99.998%, el flujo óptimo se determinó por la adsorción de  $\text{CH}_4$  sobre los materiales zeolíticos y carbonáceos a una temperatura de 30 °C, para lo cual se inyectó el adsorbato a velocidades de flujo del gas acarreador entre 15 a 50 mL/min. La inyección se realizó por triplicado para cada velocidad de flujo. Una vez registrados los picos cromatográficos, se determinaron los parámetros de ancho de pico medio  $w_{1/2}$  y el tiempo de retención corregido  $t'_R$ , para el cálculo de la altura equivalente del plato teórico  $H$ , es decir la velocidad de flujo donde la columna es más eficiente (3.1).

$$H = \frac{L}{5.54} \left( \frac{w_{1/2}}{t'_R} \right) \quad 3.1$$

Donde  $L$  es la longitud de la columna,  $w_{1/2}$  es el ancho de pico medio y  $t'_R$  el tiempo de retención corregido.

Una vez determinada la altura equivalente de plato teórico para cada velocidad de flujo se construye la curva de van Deemter para cada muestra zeolítica y carbonácea; donde

el valor óptimo del flujo para el cual la eficiencia de la columna es mayor, se cumple cuando  $H$  es mínima [68].

### III.3.3 Determinación de propiedades termodinámicas de adsorción

Una vez obtenido el flujo óptimo para el cual la columna es más eficiente, se estudiaron las propiedades de adsorción de los materiales zeolíticos y carbonáceos inyectando por triplicado los adsorbatos  $\text{CO}_2$  y  $\text{CH}_4$ , en un intervalo de temperatura de 30 a 100 °C en flujo de helio. Con los datos obtenidos de los cromatogramas se calculó el volumen de retención específico  $V_{m,1}$ . Después de calcular el volumen de retención específico se grafica el logaritmo natural de éste contra el inverso de la temperatura  $\ln V_{m,1}$  vs.  $\frac{1}{T}$ . La gráfica resultante es una isótera de adsorción. La pendiente de la recta multiplicada por  $-R$  corresponde a la entalpía diferencial de adsorción por la ecuación análoga a la de Clausius-Clapeyron.

$$\frac{\Delta H}{RT^2} = \frac{d \ln V_{m,1}}{dT} \quad 3.2$$

$$\Delta H = -R \frac{d \ln V_{m,1}}{d\frac{1}{T}} \quad 3.3$$

$$\ln V_{m,1} = \frac{\Delta S_{ads}}{R} - \frac{\Delta H_{ads}}{RT} \quad 3.4$$

Donde la pendiente de la recta es  $\Delta H$ , la ordenada al origen es  $\frac{\Delta S}{R}$ , y de la relación  $\Delta G_{ads} = \Delta H - T\Delta S$  puede calcularse la variación de la energía de Gibbs

### III.3.4 Determinación de isotermas de adsorción

Las isotermas de adsorción fueron calculadas a las diferentes temperaturas de trabajo (30-100°C), para los materiales zeolíticos y carbonáceos, dichas isotermas fueron construidas por el método de pico único (Figura 3.1) a partir parámetros cromatográficos tales como el tiempo de retención, el área de adsorción  $S_{ads}$ , el área de pico  $S_{pico}$ , y la altura del pico cromatográfico  $h$ . Todos los parámetros fueron relacionados en las siguientes ecuaciones [69, 70, 71].

$$a = \frac{mS_{ads}}{gS_{pico}} \quad 3.5$$

$$P = \left( \frac{mqh}{wS_{pico}} \right) RT \quad 3.6$$

Donde  $m$  es la masa del adsorbato en mmol,  $q$  velocidad de carta expresada en cm/min,  $w$  la velocidad de flujo ( $\text{cm}^3/\text{min}$ ),  $T$  temperatura en Kelvin,  $g$  masa del adsorbente en gramos y  $R$  la constante de los gases.

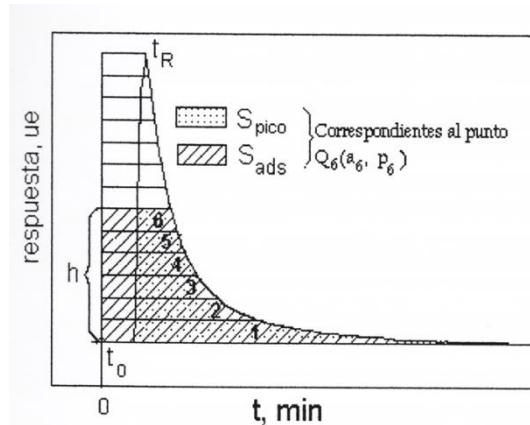


Figura 3.1. Método de pico único utilizado para la construcción de isotermas de adsorción.

### III.3.5 Determinación de curvas de calor isotérico de adsorción

Las curvas de calor isotérico de adsorción fueron determinadas para cada adsorbato en cada uno de los materiales zeolíticos y carbonáceos a partir de las isotermas de adsorción a diferentes temperaturas.

Primero se fijaron pequeños intervalos de cantidad adsorbida; para poder interpolar y determinar las presiones correspondientes como se aprecia esquemáticamente en la Figura 3.2 a. Las isósteras de adsorción (Figura 3.2 b) que pueden construirse para las diferentes cantidades adsorbidas permiten el cálculo del calor isotérico  $q_{isost}$  para las diferentes cantidades adsorbidas mediante la determinación de la pendiente y de ella puede construirse la curva del calor isotérico (Figura 3.2 c).

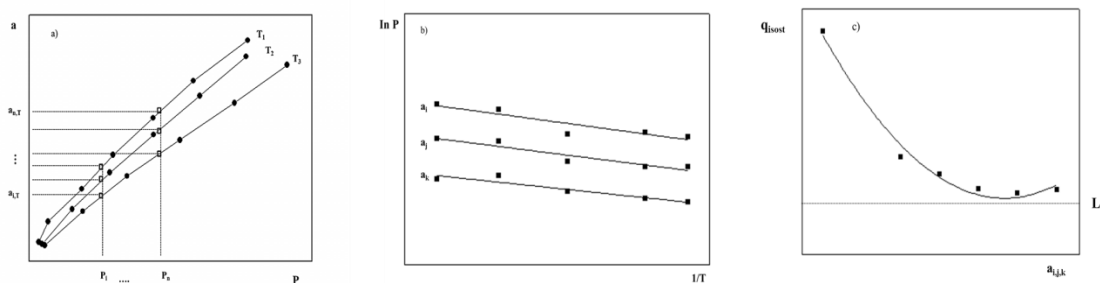


Figura 3.2. Esquema para la construcción de las curvas  $q_{isost}=f(a)$ . Círculos (valores experimentales), líneas (funciones ajustadas), rectángulos (valores interpolados) y rectángulos rellenos (valores calculados a partir de las pendientes en b)  $T_1 < T_2 < T_3 < T_4 < T_5$ .

### III.4 Sistema volumétrico

La capacidad de adsorción que presentan los adsorbentes en régimen cinético, fue medida en un sistema volumétrico al alto vacío, construido totalmente de vidrio Pyrex y equipado con válvulas de teflón libres de grasa, las cuales regulan el flujo de los gases y/o separan las diferentes secciones del sistema. El equipo utilizado está representado esquemáticamente en la Figura 3.3.

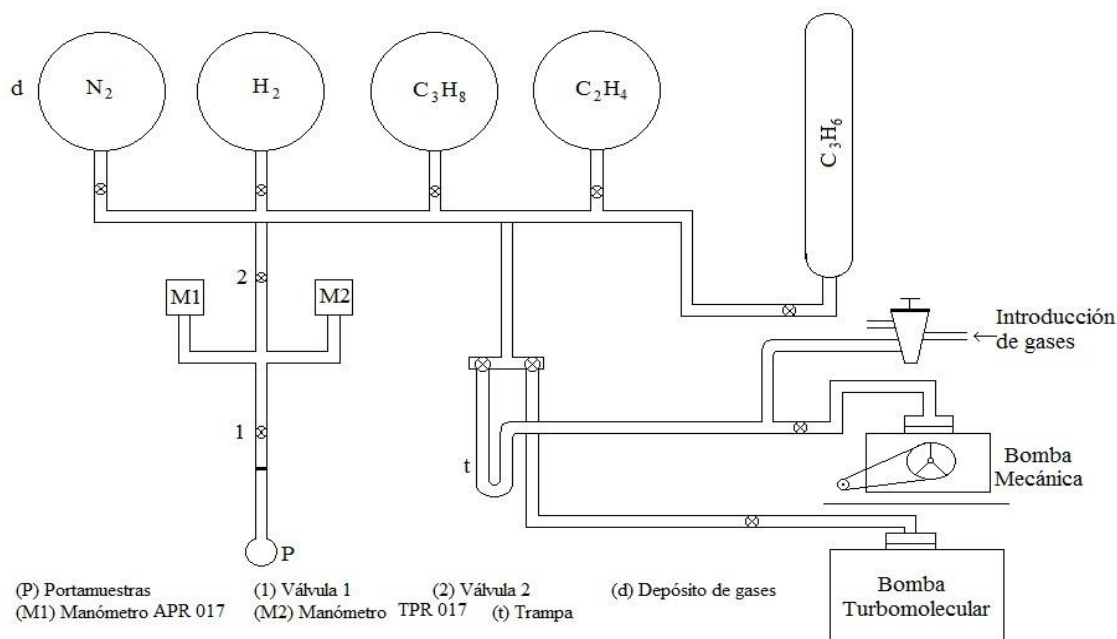


Figura 3.3. Representación esquemática del sistema volumétrico empleado.

La sección de medición comprende el volumen desde la válvula (2) hasta el portamuestras (P) e involucra dos manómetros para la medición de las presiones de los gases: un manómetro APR 011 (para la etapa de preparación del gas) con su unidad básica de lectura APG 010 marca Balzers que registra presiones mayores a 0.075 Torr y un segundo manómetro TPR 017, con su unidad de lectura digital TPG 300, marca Balzers, que registra presiones bajas de  $6 \times 10^{-4}$  Torr. El vacío fue realizado por una bomba mecánica marca Edwards E2M1.5, que alcanza presiones de  $10^{-3}$  Torr.

La sección de alto vacío está integrada esencialmente de dos bombas por medio de las cuales se alcanza el alto vacío. En la primera etapa de activación del adsorbente se utiliza una bomba convencional marca FELISA que realiza un vacío de  $6 \times 10^{-2}$  Torr, una vez alcanzada esta presión se emplea una bomba turbomolecular marca Balzers que alcanza presiones de hasta  $1 \times 10^{-4}$  Torr.

#### III.4.1 Medición de las curvas cinéticas de adsorción

Las curvas cinéticas de adsorción se obtuvieron de la siguiente manera: después de haber activado el adsorbente *in situ*, se procede a mantener constante la temperatura a la que

se realizará el experimento. Una vez establecida la temperatura de medición en el adsorbente, el gas es introducido en el área de medición manteniendo la válvula 8 cerrada hasta alcanzar la presión deseada (350 Torr); en ese momento la válvula 9 es cerrada. El experimento inicia cuando se abre la válvula 8 para poner en contacto el gas y el adsorbente; a partir de ese momento se registran los tiempos y las caídas de presión hasta el estado de equilibrio.

Para graficar las curvas cinéticas, es necesario calcular la cantidad de sustancia adsorbida en función de cada intervalo de tiempo. De modo que, el número de moles iniciales es calculado a partir de la ecuación de los gases ideales:

$$n_0 = \frac{P_0 V_1}{RT} \quad 3.7$$

Donde  $P_0$  es la presión inicial,  $V_1$  es el volumen comprendido entre las válvulas 8 y 9,  $R$  es la constante universal de los gases y  $T$  es la temperatura ambiente (Figura 3.3).

El número de moles en la fase gaseosa en el tiempo  $t$  está dado por:

$$n_t = \frac{P_t (V_1 + V_2)}{RT} \quad 3.8$$

Donde  $P_t$  es la presión al tiempo  $t$ ,  $V_2$  es el volumen comprendido entre el adsorbente y la válvula 8 (Figura 3.3).

El número de moles estará dado por la diferencia:

$$n_{(a)t} = n_0 - n_t \quad 3.9$$

La cantidad adsorbida por gramo de adsorbente será:

$$a = \frac{n_{(a)t}}{g} \quad 3.10$$


En ocasiones es conveniente graficar las curvas cinéticas en su forma reducida (o fraccionaria), es decir, la relación de la cantidad de sustancia adsorbida a un tiempo  $t$  ( $a_t$ ) y la cantidad de sustancia adsorbida en el equilibrio ( $a_{eq}$ ) en función del tiempo transcurrido durante el proceso de adsorción.

Así tenemos que, los gráficos en las coordenadas  $\frac{a_t}{a_{eq}} = f(t)$ , son de gran utilidad si la medición de la cinética de adsorción se realiza a dos temperaturas y la difusión de las moléculas del adsorbato sobre la superficie del adsorbente es de tipo activado. Conociendo el valor del tiempo que se necesita para alcanzar un grado de ocupación del 50 % de la capacidad total ( $\tau_{(0.5)}$ ) a cada temperatura, se puede evaluar la energía de activación del proceso de adsorción.

Las curvas cinéticas reducidas también sirven para comparar de manera sencilla qué tan rápido o qué tan lento se adsorbe uno o más gases en una muestra, a determinadas condiciones de presión y temperatura.

### III.5 Aplicaciones de la cromatografía en separaciones analíticas

Con el fin de encontrar las condiciones idóneas de separación de la mezcla de CO<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> se emplearon bolsas para muestreo de gases de 9"x9" equipadas con una válvula Roberts; las cuales fueron llenadas al 80 % de su capacidad. El 40 % de capacidad de la bolsa fue llenado con gas helio con el fin de diluir la mezcla y el otro 40 % con dos diferentes relaciones de mezcla, una de ellas al 50:50 CO<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> y la otra 75:25 CO<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> respectivamente.



CAPÍTULO IV:  
RESULTADOS  
Y  
DISCUSIÓN

# RESULTADOS Y DISCUSIÓN

## IV.1 Caracterización

### IV.1.1 Espectroscopía de Absorción Atómica (AA)

El contenido de calcio presente en los materiales CCN, CCN-Ca, ZSL y ZSL-Ca, indica un aumento después de la modificación de dichos materiales. Se observa que el carbón CCN en comparación con el carbón CCN-Ca incrementa su contenido de calcio de 0.253% a 0.269%. Asimismo la zeolita ZSL en comparación con ZSL-Ca aumento su contenido de calcio de 0.130% a 1.333%.

### IV.1.2 Espectroscopía Infrarroja

En la Figura 4.1, se muestran los espectros obtenidos en la región de infrarrojo de las muestras en estudio. Los principales grupos funcionales presentes en los carbones activados (Figura 4.1 a) son: la banda con número de onda de  $3800\text{ cm}^{-1}$  que se atribuye a la presencia de grupos hidroxilo ( $\text{OH}^-$ ) libre y asociado de ácidos carboxílicos y alcoholes, la banda  $3400\text{ cm}^{-1}$  en la que se encuentra el estiramiento del grupo OH, la banda de  $2926\text{-}2853\text{ cm}^{-1}$  y  $1690\text{-}1653\text{ cm}^{-1}$  que se debe a la presencia del estiramiento de  $\text{CH}_2$  y de  $\text{C}=\text{C}$  de estructuras olefínicas, estas bandas se ven disminuidas con el incremento del calcio, por otro lado, la banda  $1479\text{-}1430\text{ cm}^{-1}$  se encuentra la flexión asimétrica de los grupos terminales  $\text{CH}_3$  de estructuras alifáticas [72].

De igual forma se observan una serie de bandas entre los número de onda  $1400$  y  $1700\text{ cm}^{-1}$ , de moderada intensidad, que pueden atribuirse a alargamientos de grupos funcionales de tipo  $\text{C}=\text{O}$  y  $\text{C}=\text{C}$ , que pueden corresponder a la presencia de cetonas, ésteres, aldehídos y ácidos carboxílicos, las cuáles se ven ensanchadas con el incremento de calcio en los carbones. Por último se observan las bandas de  $1075\text{-}1020\text{ cm}^{-1}$  y  $650\text{ cm}^{-1}$  que son la presencia de éteres y flexión del grupo OH respectivamente [73]. De manera general podemos observar que hay una disminución en la intensidad de las bandas con el aumento de la presencia de calcio, lo que nos puede indicar una disminución de grupos funcionales orgánicos en los carbones. Siendo la banda  $1381\text{ cm}^{-1}$  la que revela el estiramiento de  $\text{C}=\text{O}$  del  $\text{CaCO}_3$  [74].

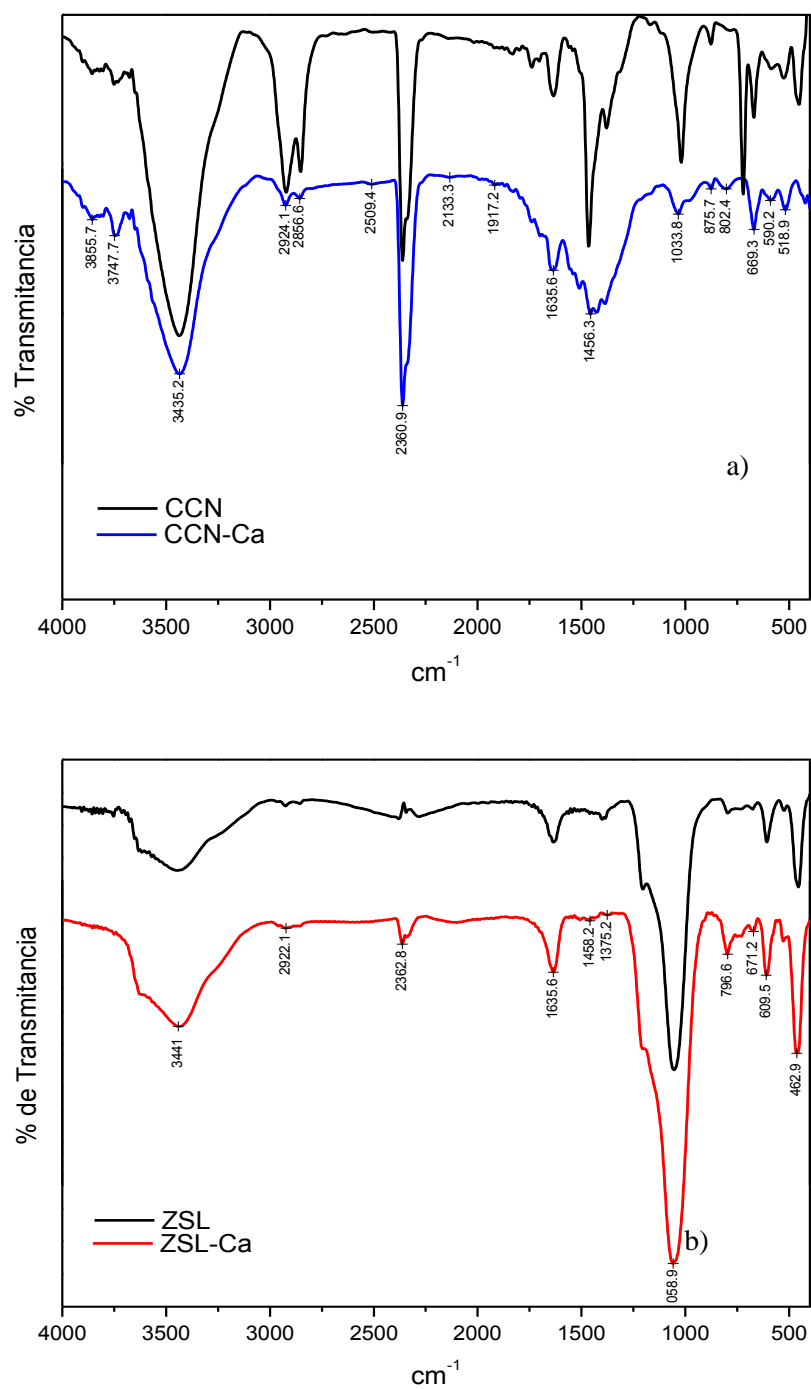


Figura 4.1. Espectros de IR de los carbones activados y las zeolitas.

Por otro lado, en el caso de las zeolitas mediante esta técnica espectroscópica se pueden identificar los enlaces T-O y TO<sub>4</sub> (T= Si, Al,...), observándose así la presencia de Aluminio intra-reticular, del anillo doble de las estructuras secundarias ya mencionadas, la apertura de poro, el agua absorbida y los grupos hidroxilo presentes en las zeolitas.

Las vibraciones estructurales pueden clasificarse en:

- a) Vibraciones internas de las unidades primarias tetraédricas  $\text{TO}_4$  de la estructura zeolítica, las cuales tienden a ser insensibles a las variaciones estructurales.
- b) Vibraciones relacionadas principalmente a enlaces externos entre los tetraedros, los cuales son sensibles a la topología estructural y a la presencia de agrupamientos (clusters) simétricos de tetraedros en forma de poliedros más grandes. Las vibraciones no se asignan específicamente a los grupos  $\text{SiO}_4^-$  y  $\text{AlO}_4^-$  sino a las vibraciones de  $\text{TO}_4$  y a los enlaces T-O, donde las frecuencias vibracionales representan el promedio de la composición Si, Al y las características de enlace del catión central [75, 76].

La banda de absorción en la región de  $3500\text{-}3750\text{ cm}^{-1}$  está asociada a grupos hidroxilo. La banda  $3750\text{ cm}^{-1}$  se atribuye a los grupos hidroxilo terminales de la estructura cristalina y a impurezas de silicio ocluidas. Las bandas  $3650$  y  $3350\text{ cm}^{-1}$  no se han reportado en algún otro sistema óxido análogo. La banda  $3650\text{ cm}^{-1}$  interactúa con la mayoría de los adsorbentes, la mayoría de los investigadores han localizado estos grupos hidroxilo en sitios de la gran cavidad de la estructura.

Con respecto a la banda  $3550\text{ cm}^{-1}$  cabe mencionar que se ha atribuido a la interacción entre los grupos hidroxilo vecinos, a través de los enlaces de hidrógeno. Alternativamente, puede haber enlaces entre hidrógeno y oxígeno en la red [77]. Otros autores sugirieron que esta última banda representa grupos hidroxilo localizados en la estructura sodalita [78].

En una investigación realizada la banda cerca de  $1660\text{ cm}^{-1}$  desapareció progresivamente por lo que están asociadas al agua [79], el dato anterior con respecto al agua se corrobora ya que se ha encontrado una banda cerca de  $1650\text{ cm}^{-1}$  [80].

Así se puede observar en la Figura 4.1 b), como todas las bandas observadas aumentan moderadamente en frecuencia e intensidad al pasar de ZSL y ZSL-Ca. En cuanto a la presencia de la banda a  $3411\text{ cm}^{-1}$  no se ha determinado con exactitud si corresponde a grupos hidroxilo estructurales o la presencia de agua adsorbida, sin embargo, varios autores se inclinan por lo primero [81]. En el caso de las bandas observadas a  $1400\text{-}1650\text{ cm}^{-1}$  en zeolitas tales como clinoptilolita-SLP, clinoptilolita-Oaxaca y clinoptilolita-Na-Oaxaca se pueden deber a la presencia de agua adsorbida, ya que esta banda desaparece cuando el agua es removida [81]. Además cabe mencionar que la banda correspondiente al calcio se presenta a los  $462\text{ cm}^{-1}$ , y como es de esperarse se intensifica ligeramente en la muestra ZSL-Ca [82].

### IV.1.3 Propiedades texturales por adsorción de nitrógeno

La adsorción de  $\text{N}_2$  a su temperatura de ebullición ha sido recomendada por la IUPAC como la técnica estándar para la determinación de las propiedades texturales (superficie específica, volumen de poro, diámetro de poro) de sólidos porosos.

En las Figuras 4.2 y 4.3 se muestran las isotermas de adsorción de  $\text{N}_2$  ( $-196\text{ }^\circ\text{C}$ ) en las muestras CCN, CCN-Ca, ZSL y ZSL-Ca; donde podemos observar que todos los materiales en estudio presentan una isoterma tipo II ó IV según la clasificación de la IUPAC [67]. Cabe mencionar que las isotermas de adsorción de  $\text{N}_2$  para carbones activados corresponden a las reportadas Gregg y col. [83]; las cuales son características de materiales mesoporosos y con una extensión de microporos [83].

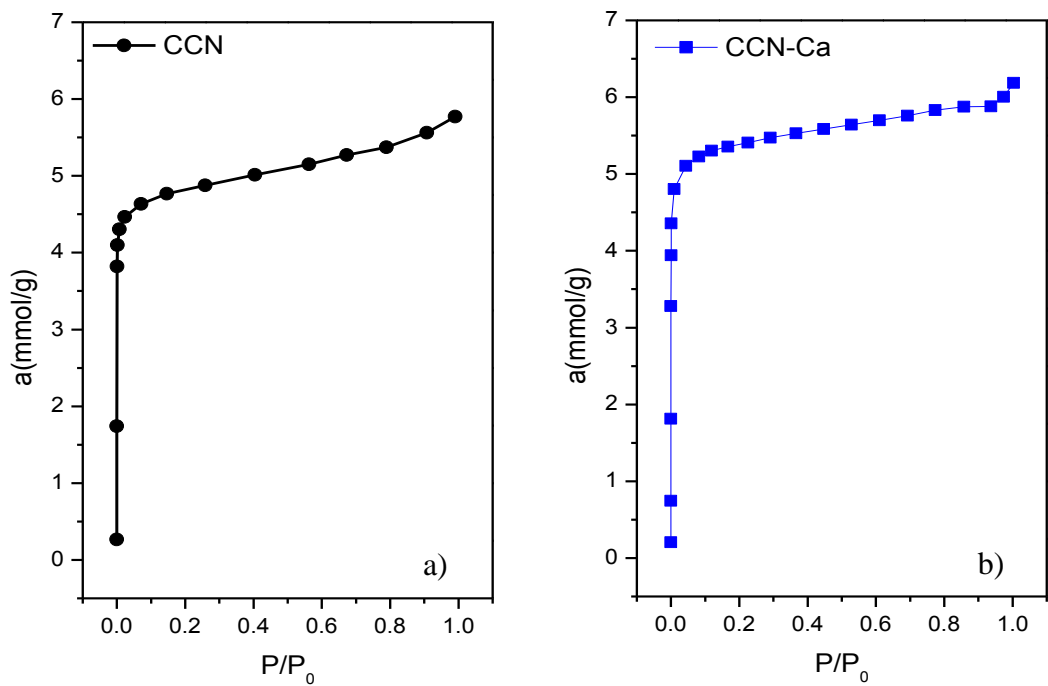


Figura 4.2. Isothermas de adsorción de  $N_2$  a  $-196\text{ }^\circ\text{C}$  en a) CCN, b) CCN-Ca.

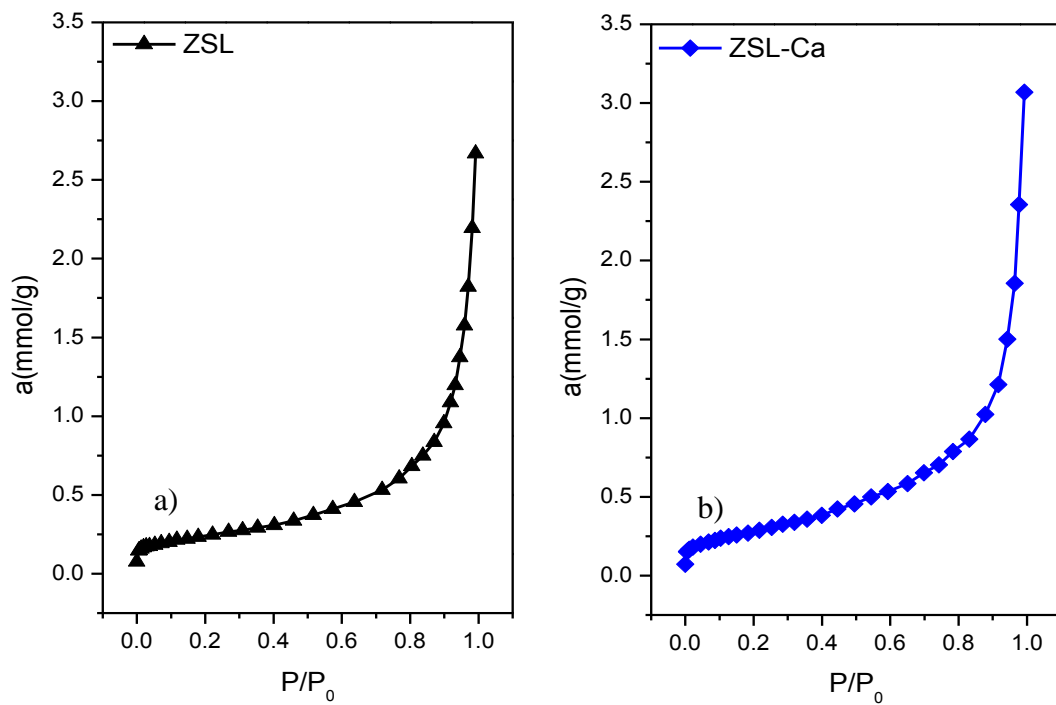


Figura 4.3. Isothermas de adsorción de  $N_2$  a  $-196\text{ }^\circ\text{C}$  en a) ZSL y b) ZSL-Ca.

Los valores de la superficie específica de las muestras ZSL y ZSL-Ca son pequeños en comparación con la superficie específica de las muestras CCN y CCN-Ca. Lo cual está de acuerdo con lo reportado por los grupos de investigación de Hernández-Huesca y Hernández-Montoya [84, 24] para esta zeolita natural, ya que esta zeolita se ha reportado como mesoporosa, lo cual se corrobora ya que los datos de adsorción de N<sub>2</sub>, se ajustan mejor al modelo de BET, el cual explica este tipo de porosidad. Sin embargo las isotermas para el carbón se ajustan mejor al modelo de Langmuir, el cual es un modelo que explica el comportamiento de los materiales microporosos, y por lo tanto, materiales con mayor superficie específica, debido a esa microporosidad. En los resultados podemos observar que la superficie aumenta después de la modificación con calcio, esto puede deberse a la formación de cúmulos superficiales de calcio [24].

Tabla 4.1 Propiedades texturales de las muestras en estudio.

Muestra	S <sub>LANG</sub> (m <sup>2</sup> /g)	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>p</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	D <sub>p</sub> (Å)
CCN	<b>542.772</b> r <sup>2</sup> =0.996	<b>362.183</b> r <sup>2</sup> =0.995	<b>0.151</b>	<b>11.619</b>
CCN-Ca	<b>582.905</b> r <sup>2</sup> =0.998	<b>368.463</b> r <sup>2</sup> =0.987	<b>0.085</b>	<b>11.801</b>
ZSL	<b>33.540</b> r <sup>2</sup> =0.958	<b>18,812</b> r <sup>2</sup> =0.999	<b>0.085</b>	<b>12.057</b>
ZSL-Ca	<b>41.757</b> r <sup>2</sup> =0.936	<b>22,789</b> r <sup>2</sup> =0.999	<b>0.118</b>	<b>11.820</b>

Los datos de la Tabla 4.1 muestran los valores de la superficie específica, diámetro de poro y volumen total. Por otro lado, en el caso de las zeolitas observamos que la adsorción de las moléculas de N<sub>2</sub> a -196 °C en los microporos es mínima, llevándose a cabo la adsorción de este gas en mayor proporción en la estructura mesoporosa. Esta conclusión está soportada por el hecho de que el modelo de BET describe mejor, la isoterma de adsorción de N<sub>2</sub> en ambas zeolitas que el modelo de Langmuir.

## IV.2 Cromatografía inversa de gases

### IV.2.1 Determinación del flujo óptimo

Una vez determinada la altura equivalente del plato teórico H, para cada velocidad de flujo se construyó la curva de van Deemter para los materiales zeolíticos y carbonáceos obteniendo el valor óptimo del flujo para el cual H es mínimo (Figura 4.4). En este caso, el valor de flujo óptimo del gas acarreador es de 54 mL/min para CCN, 15 mL/min para CCN-Ca, 40 mL/min para ZSL y 10 mL/min para ZSL-Ca, dado que la mayor eficiencia de la columna se cumple cuando H es mínimo, en este caso los resultados obtenidos (Figura 4.4), nos permiten concluir que para CCN-Ca y ZSL-Ca se requiere un menor flujo de gas acarreador en comparación con las muestras naturales; lo cual puede deberse a la presencia de Ca dentro de las muestras, lo que provoca que exista un mínimo impedimento en el paso del gas acarreador en los poros de las muestras.

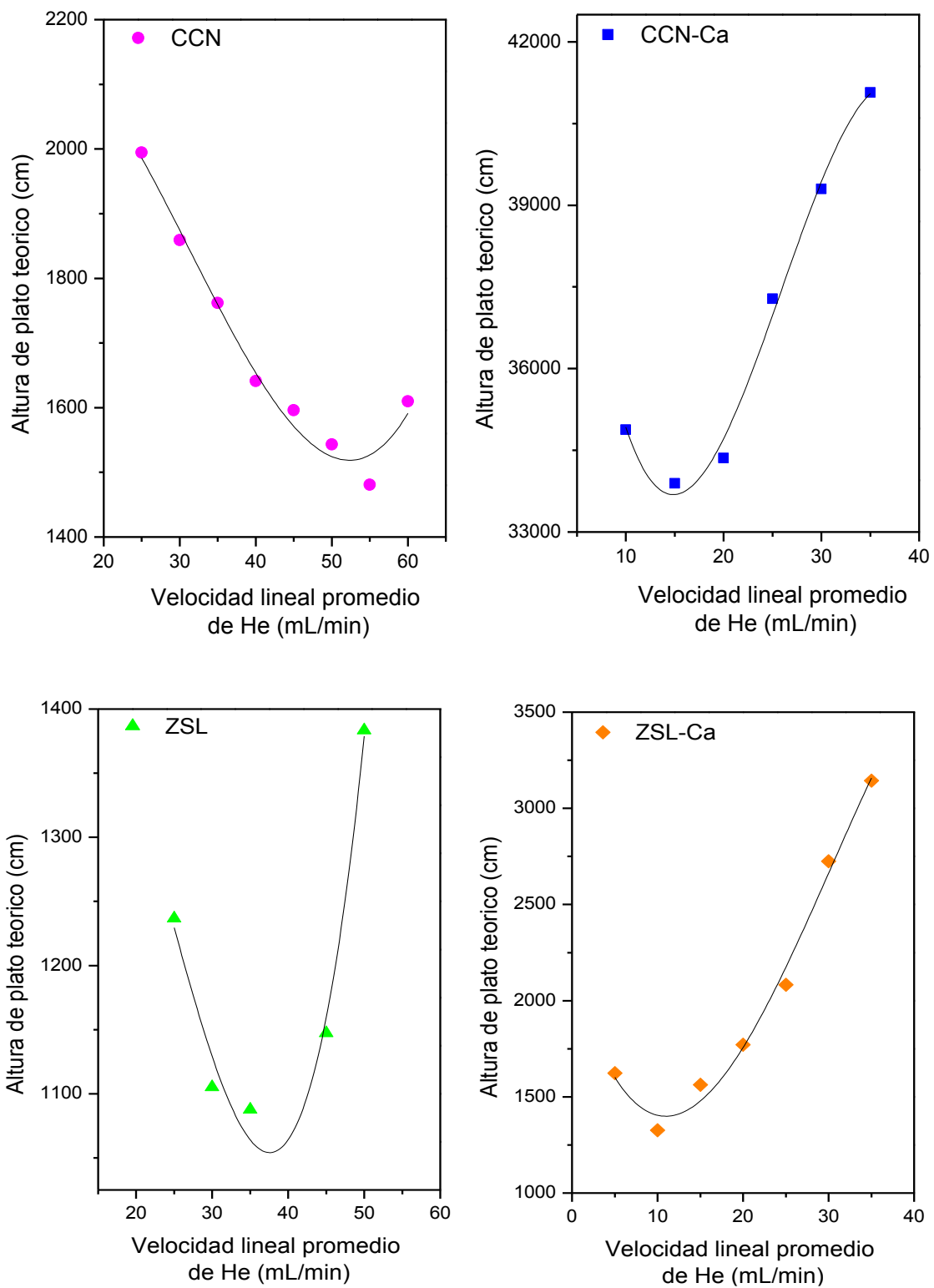


Figura 4.4. Curvas de van Deemter para las columnas empacadas con las muestras en estudio.

## IV.2.2 Determinación de las propiedades termodinámicas de adsorción

Las isósteras de adsorción (Figura 4.5) representan la variación del volumen de retención específico con el inverso de la temperatura. De la pendiente de la isóstera se obtuvo el valor de la entalpía diferencial de adsorción  $\Delta H$ ; la cual está relacionada con la interacción que hay entre el adsorbente y el adsorbato. Para los gases  $\text{CO}_2$  y  $\text{CH}_4$ , la pendiente de la isóstera es mayor para el caso del  $\text{CO}_2$  en comparación del  $\text{CH}_4$  en todas las muestras de estudio. Este fenómeno refleja un incremento en la fuerza de interacción específica entre la superficie del sólido y los pares de electrones libres presentes en el oxígeno en la molécula del  $\text{CO}_2$ . En las muestras de carbón para CCN la variación de la entalpía diferencial de adsorción fue menor que en la muestra modificada con calcio. Esto puede deberse a que la interacción que ocurre entre el sólido y el adsorbato se ve favorecida por la presencia del calcio. Sin embargo, en la zeolita ocurre un caso contrario, esto puede deberse a que el aumento de calcio inhibe la interacción con otros iones presentes en la zeolita.

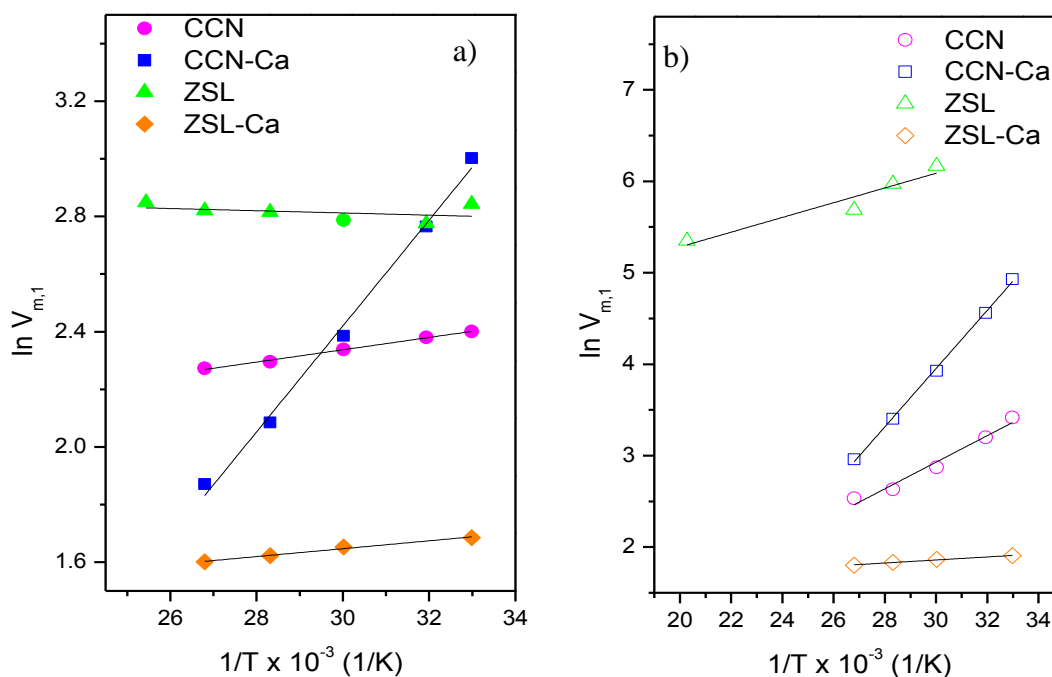


Figura 4.5. Isósteras de adsorción de a)  $\text{CH}_4$  y b)  $\text{CO}_2$  en todos los materiales de estudio.

Tabla 4.2 Parámetros termodinámicos de la adsorción del CH<sub>4</sub> y CO<sub>2</sub> en la muestras de estudio, ΔG, calculada a 30 °C.

Adsorbente	Adsorbato	-ΔH (kJ/mol)	ΔS (kJ/K)	-ΔG (kJ/mol)
CCN	CH <sub>4</sub>	1,7768	0,0141	6,0524
	CO <sub>2</sub>	12,1091	-0,0119	8,4803
CCN-Ca	CH <sub>4</sub>	15,2869	-0,0257	7,4879
	CO <sub>2</sub>	26,4998	-0,0466	12,3697
ZSL	CH <sub>4</sub>	-0,3166	0,0243	7,0596
	CO <sub>2</sub>	6,7211	0,0304	15,9569
ZSL-Ca	CH <sub>4</sub>	1,1357	0,0102	4,2534
	CO <sub>2</sub>	1,3708	0,0113	4,8095

El análisis de los parámetros termodinámicos ( $\Delta H$ ,  $\Delta S$  y  $\Delta G$ ) nos permite estimar la factibilidad del proceso de adsorción, así como el efecto de la temperatura sobre los mismos.

Analizando los resultados obtenidos en este trabajo (ver Tabla 4.2) se concluye lo siguiente: la entalpía de adsorción aumenta al pasar de CH<sub>4</sub> a CO<sub>2</sub> como se mencionó con anterioridad; además dichos valores en su mayoría son negativos, lo cual indica que el proceso es exotérmico. Cabe señalar que la  $\Delta H$  para el CH<sub>4</sub> en la muestra ZSL presenta un valor positivo lo que indica la existencia de un proceso endotérmico [85]. Sin embargo, el valor es cercano a cero, lo que indica la poca interacción del CH<sub>4</sub> con la zeolita y aunque hay un ligero aumento con la temperatura, esto se puede atribuir al mayor número de choques con la superficie y por lo tanto, una mayor interacción. De manera general, al analizar los valores de  $\Delta H$  llevan a concluir la adsorción que se lleva a cabo es del tipo físico; lo que indica que las moléculas adsorbidas no están fijadas en un lugar específico de la superficie, sino más bien pueden trasladarse en la interfase [85].

Por otro lado, los valores de  $\Delta S$  son positivos existiendo algunas excepciones. Los valores negativos se explican debido a que la adsorción produce un sistema más ordenado con pocos grados de libertad [85].

Los valores obtenidos de  $\Delta G$  para ambos adsorbatos en todas las muestras de estudio son negativos lo que nos indica que el proceso de adsorción es espontáneo [85].

### IV.2.3 Determinación de isothermas de adsorción

A manera de ejemplo, las Figuras 4.6 a 4.9 presentan los picos cromatográficos de CO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub> en los materiales de estudio en el intervalo de temperatura de análisis. En dichas Figuras podemos observar que el pico de CH<sub>4</sub> aparece a tiempos de retención en el rango de 1.5 a 2.5 min en todas las muestras de estudio mientras que en el CO<sub>2</sub> los tiempos de retención se encuentran en el rango de 2 a 6 min; lo cual nos lleva a suponer que si inyectamos la mezcla CO<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> podremos llevar a cabo la separación de dichos gases a temperaturas cercanas a la del ambiente principalmente en el adsorbente CCN-Ca. Cabe señalar que al analizar los picos cromatográficos de CO<sub>2</sub> en todas las muestras en estudio observamos un pico a tiempos de retención entre 1.5 y 2.5 min el cual corresponde a la presencia de CO<sub>2</sub> no

absorbido o que no interacciona con la superficie. La diferencia entre los tiempos de retención indica una mayor interacción con CO<sub>2</sub> que con CH<sub>4</sub> lo cual se corrobora al comparar las energías de Gibbs para ambos adsorbatos en todas las muestras en estudio (ver Tabla 4.2).

Cabe señalar que al analizar las Figuras 4.10 a 4.13 observamos que los picos de CH<sub>4</sub> y CO<sub>2</sub> presentan simetrías diferentes. La anchura de los picos está directamente relacionada con el tiempo de residencia en la columna, ya que a mayor tiempo, mayor dispersión de las especies eluidas; por lo que a picos más anchos, mayor interacción; lo que en nuestro caso observamos para el CO<sub>2</sub>.

Además cabe mencionar que el ensanchamiento en los picos en el caso del CO<sub>2</sub> se produce como consecuencia de los distintos procesos de transferencia de masa durante el desplazamiento de la especie a lo largo de la columna. En nuestro caso, este fenómeno es debido tanto a la fuerte interacción de las moléculas del adsorbato con la superficie del adsorbente. Por lo que su isoterma de distribución tiene su concavidad hacia el eje de las presiones ( $P/P_0$ ), que se describe por la ecuación de Langmuir la derivada  $dc_a/dc$ , con el aumento de la magnitud en  $c$  disminuye, es decir, con concentraciones pequeñas, la magnitud  $dc_a/dc$  es mayor que con las grandes. En este caso, de la ecuación fundamental de la teoría de la cromatografía gaseosa de equilibrio (ecuación 4.1) se deduce, que la velocidad de desplazamiento de las grandes. Esto lleva a una deformación asimétrica de la banda cromatográfica: el frente se agudiza y la parte posterior se estira, se forma una larga *cola* [36].

$$u_c = \frac{w}{v + v_a \frac{dc_a}{dc}} \quad 4.1$$

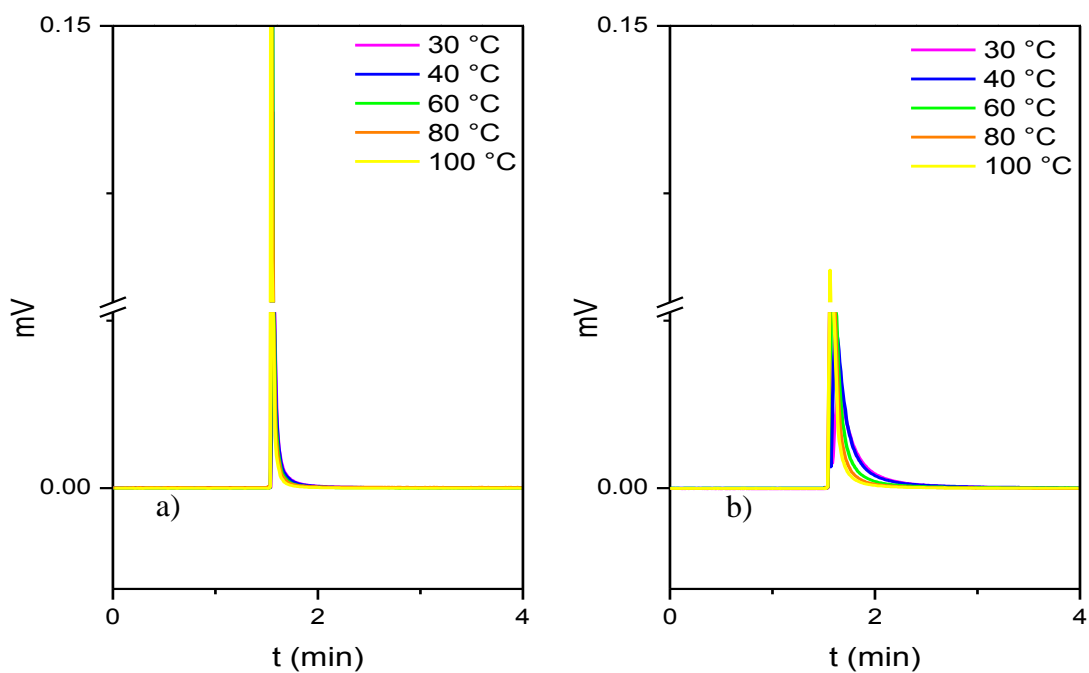


Figura 4.6. a) y b) Picos cromatográficos de  $CH_4$  y  $CO_2$  respectivamente sobre CCN en el rango de las temperaturas de estudio.

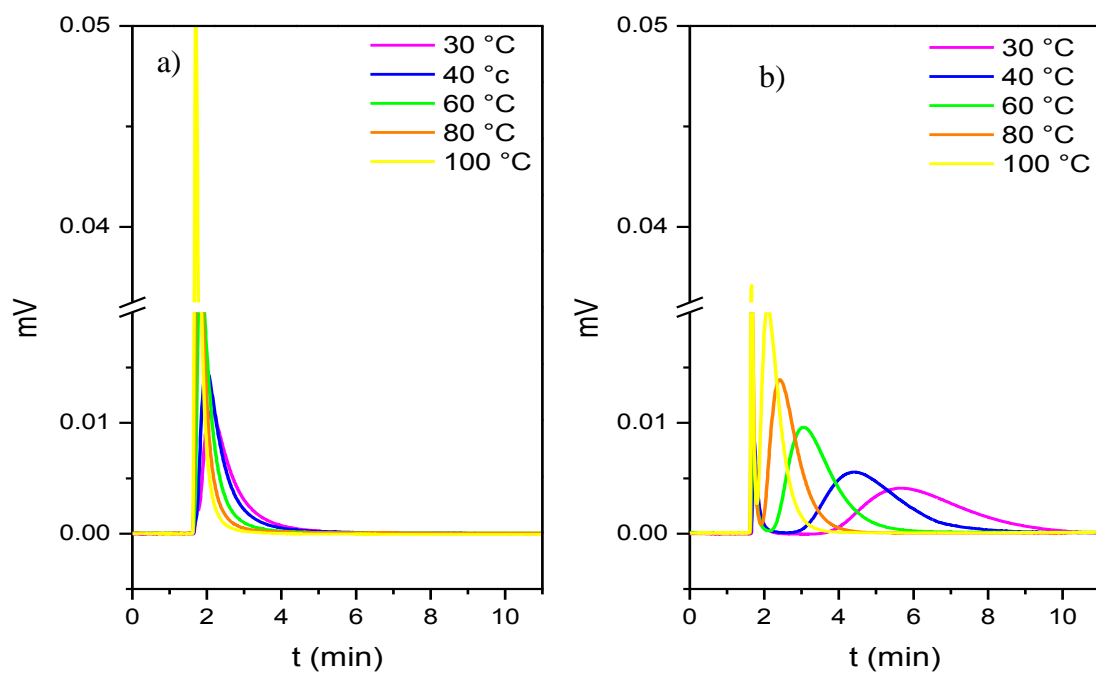


Figura 4.7. a) y b) Picos cromatográficos de  $CH_4$  y  $CO_2$  respectivamente sobre CCN-Ca en el rango de las temperaturas de estudio.

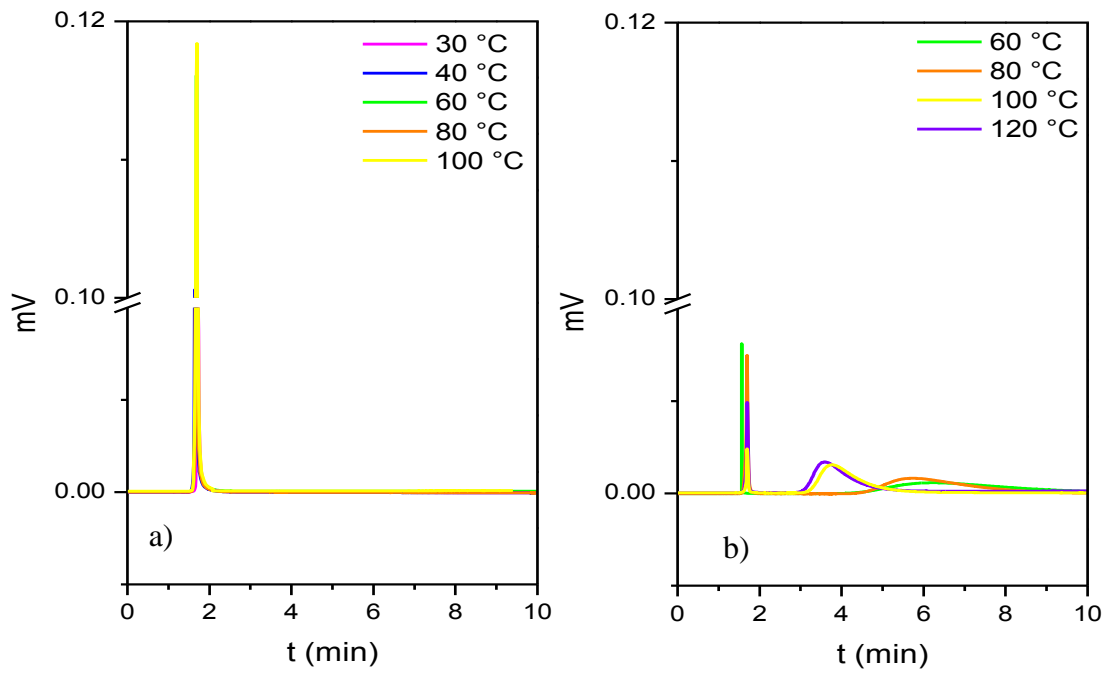


Figura 4.8. a) y b) Picos cromatográficos de  $\text{CH}_4$  y  $\text{CO}_2$  respectivamente sobre ZSL en el rango de las temperaturas de estudio.

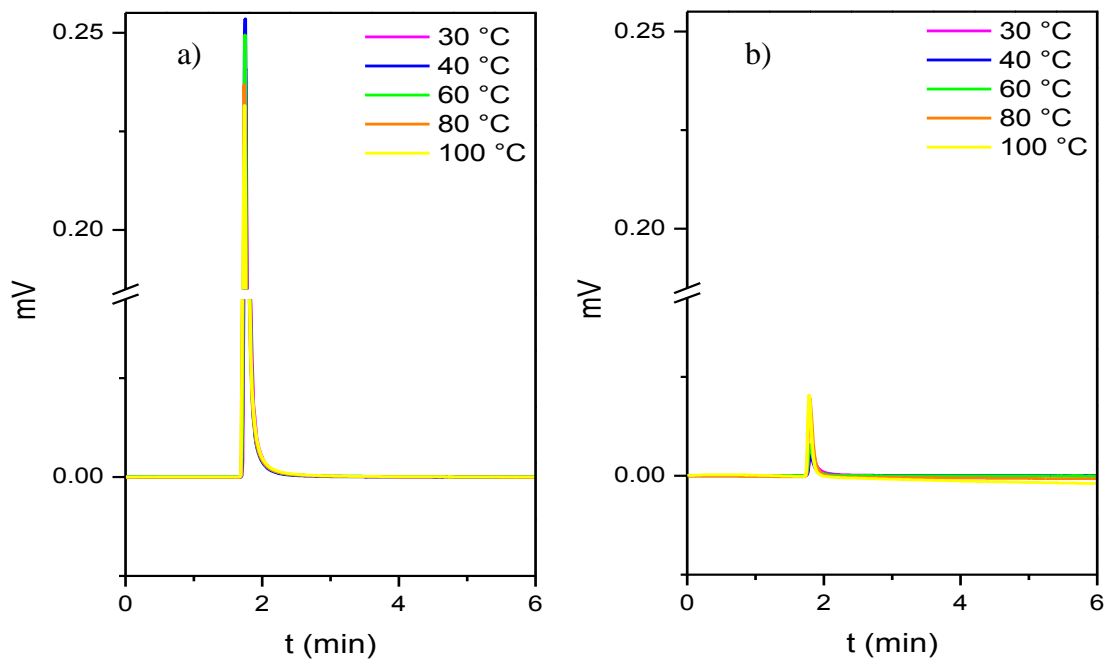


Figura 4.9. a) y b) Picos cromatográficos de  $\text{CH}_4$  y  $\text{CO}_2$  respectivamente sobre ZSL-Ca en el rango de las temperaturas de estudio.

Las isothermas de adsorción de  $\text{CH}_4$  y  $\text{CO}_2$  a las diferentes temperaturas de estudio en las muestras CCN, CCN-Ca, ZSL y ZSL-Ca, se presentan en las Figuras 4.10 a 4.13 respectivamente; donde podemos observar que para ambos gases la cantidad de sustancia adsorbida disminuye con el aumento de la temperatura debido a que el proceso de adsorción es exotérmico [83].

Cabe señalar que el gas mejor adsorbido es el  $\text{CO}_2$ ; para todas las muestras en estudio presentándose una mayor cantidad de sustancia adsorbida a presiones bajas ( $\leq 0.01$  atm) en los materiales modificados con calcio lo cual puede deberse a que la superficie de los materiales modificados con calcio es más homogénea; este comportamiento se observó en todas las temperaturas de estudio.

Al analizar las Figuras 4.6 a 4.9, observamos que la forma obtenida en las isothermas de adsorción corresponde a las presentadas en la Figura 2.7 a) para el  $\text{CH}_4$  y 2.7 b) para el  $\text{CO}_2$ . Cabe mencionar que la forma de las isothermas de adsorción de  $\text{CO}_2$  es debida a que la fase estacionaria retiene fuertemente al soluto [33].

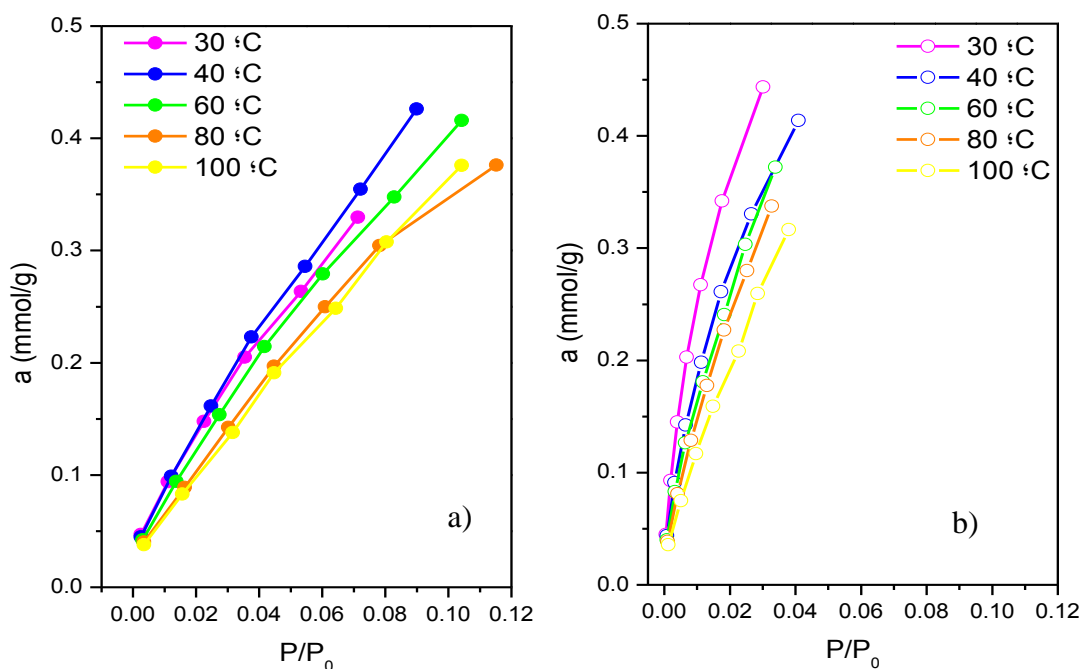


Figura 4.10. a) y b) Isothermas de adsorción de  $\text{CH}_4$  y  $\text{CO}_2$  respectivamente sobre CCN en el rango de las temperaturas de estudio.

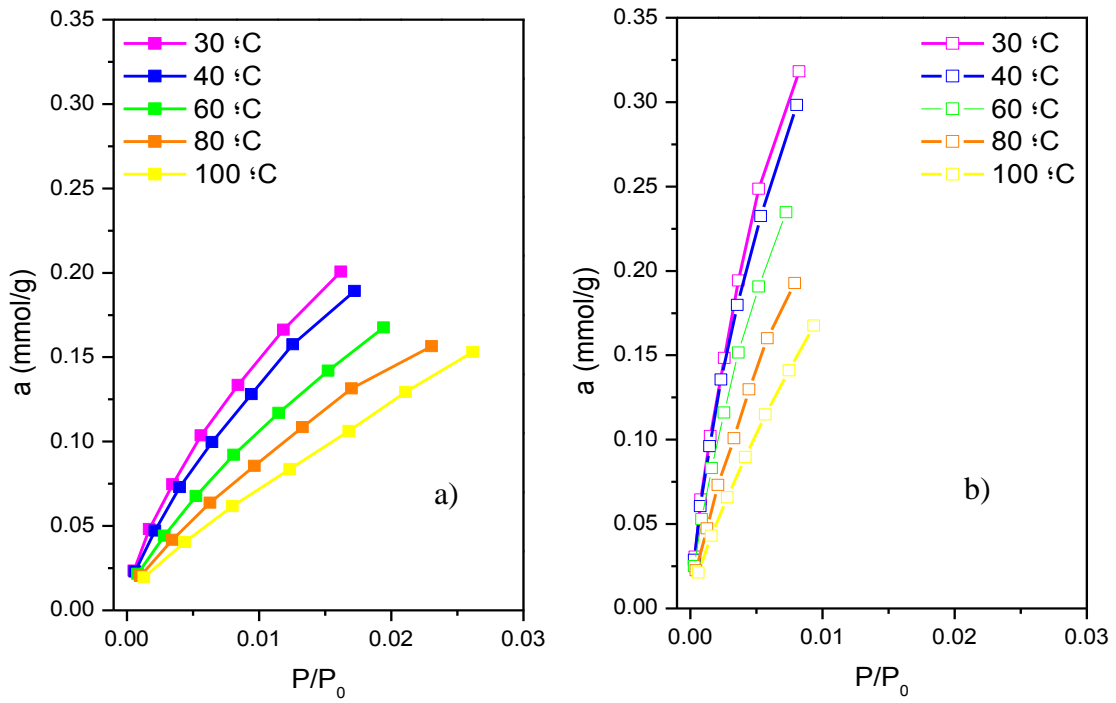


Figura 4.11. a) y b) Isotermas de adsorción de  $CH_4$  y  $CO_2$  respectivamente sobre CCN-Ca en el rango de las temperaturas de estudio.

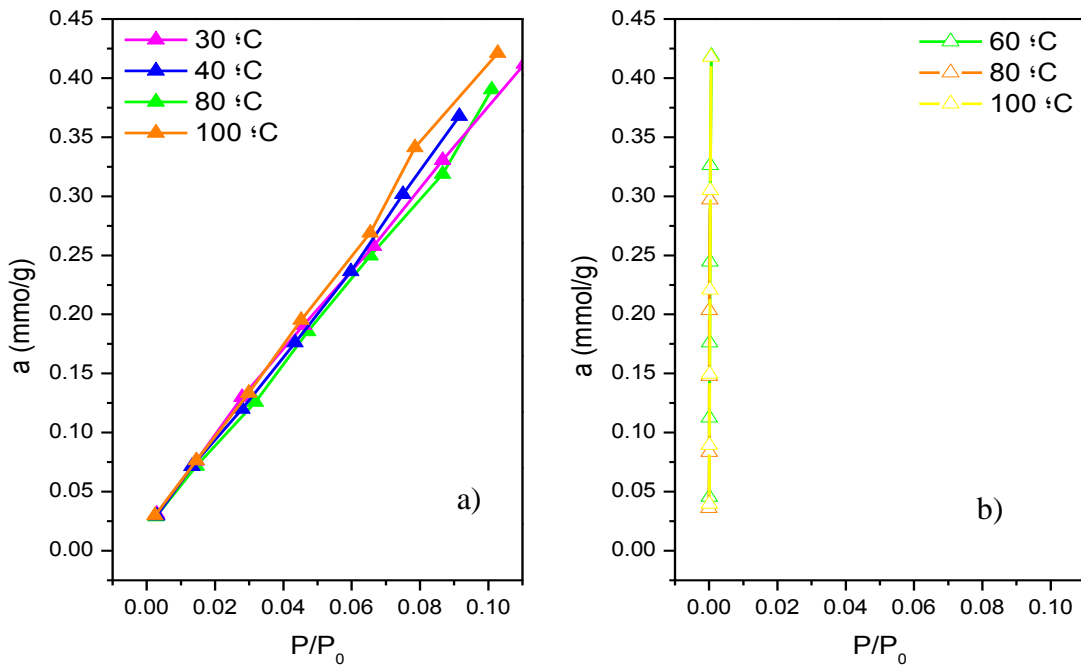


Figura 4.12. a) y b) Isotermas de adsorción de  $CH_4$  y  $CO_2$  respectivamente sobre ZSL en el rango de las temperaturas de estudio.

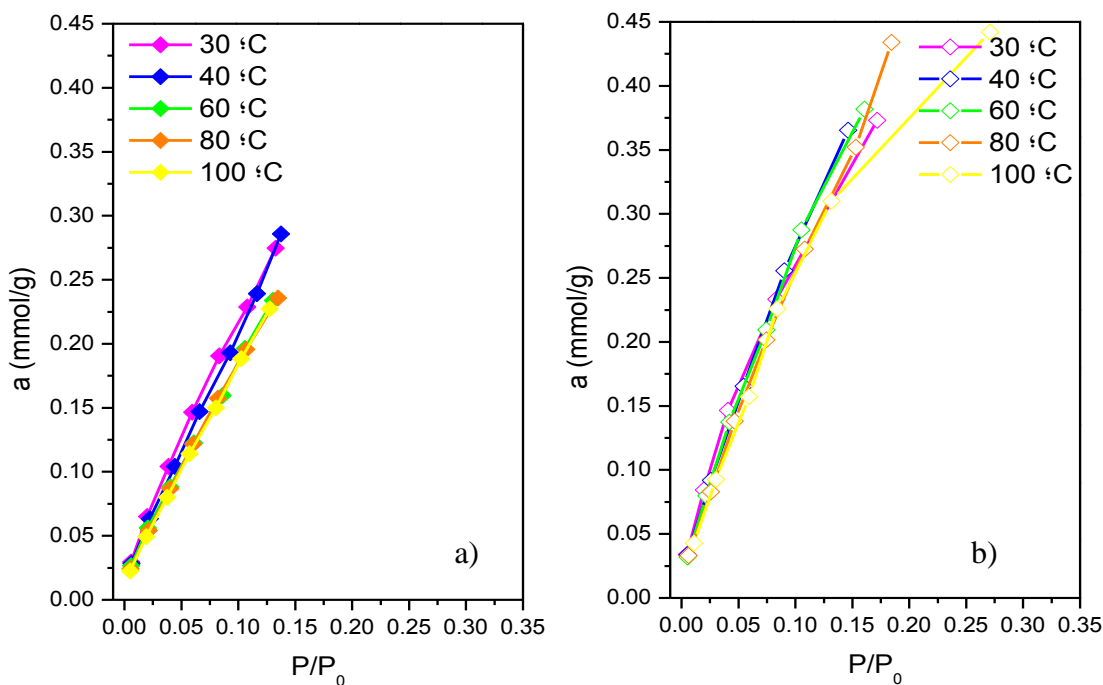


Figura 4.13. a) y b) Isothermas de adsorción de  $CH_4$  y  $CO_2$  respectivamente sobre ZSL-Ca en el rango de las temperaturas de estudio.

#### IV.2.3.1 Comparación de las isothermas de adsorción

Con el fin de encontrar las condiciones idóneas de separación de las mezclas de gases ( $CO_2$ - $CH_4$ ) se obtuvieron las isothermas de adsorción de los diferentes gases a 30 y 100 °C sobre los materiales en estudio (Figuras 4.14 y 4.15).

En la Figura 4.14 podemos observar que el carbón CCN-Ca a temperaturas de 30 y 100 °C adsorbe una mayor cantidad  $CO_2$  a bajas presiones con respecto al carbón CCN, lo que nos lleva a concluir que la separación de la mezcla de  $CO_2$ - $CH_4$  se puede llevar a cabo a temperaturas cercanas a la ambiente. Por otro lado, en la Figura 4.15 se presentan las isothermas de adsorción de  $CO_2$  y  $CH_4$  a 80 °C en las muestras zeolíticas donde podemos observar que la cantidad de sustancia adsorbida es mayor para el  $CO_2$  principalmente en la muestra intercambiada con calcio. Cabe mencionar que la variación de la temperatura de análisis en las muestras zeolíticas es debido a que los picos cromatográficos de  $CO_2$  en ZSL a 30 °C no pudieron obtenerse debido a que la interacción de este gas con el adsorbente es muy fuerte y por lo tanto no se aprecia un pico cromatográfico a esta temperatura, solo hay una señal muy difusa, por lo que fue necesario realizar el análisis a temperaturas mayores donde sí se observó la salida del componente; lo que es un indicativo, que para poder separar el  $CO_2$  del adsorbente es necesario emplear un vaivén de temperatura.

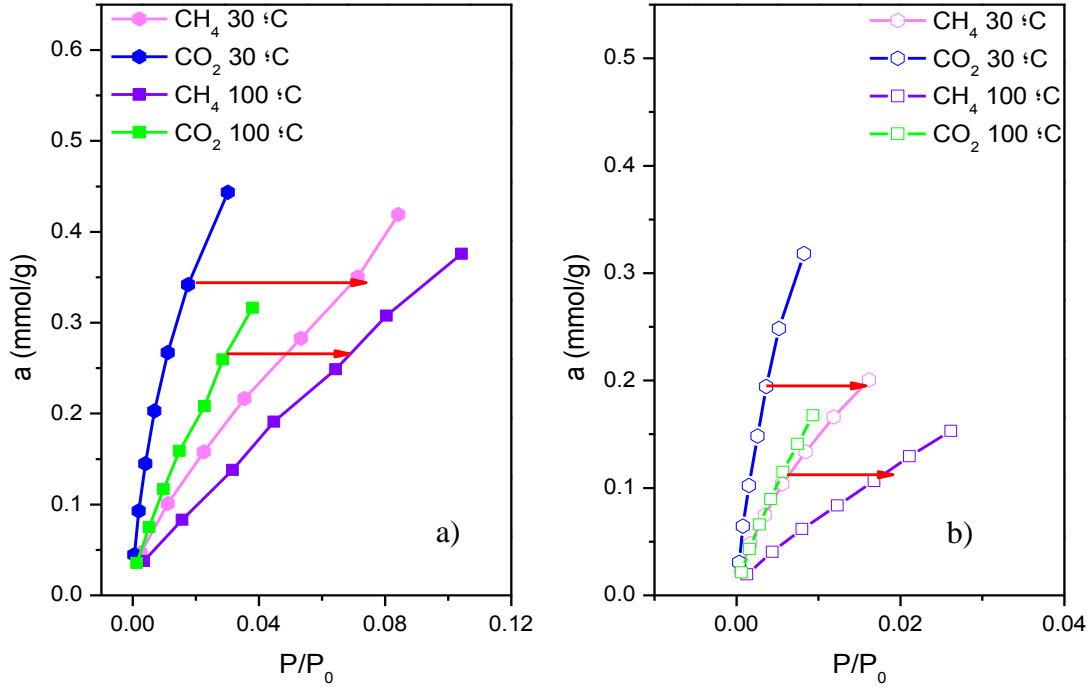


Figura 4.14. a) y b) Isothermas de adsorción de CH<sub>4</sub> y CO<sub>2</sub> a 30 y 100 °C sobre CCN y CCN-Ca respectivamente.

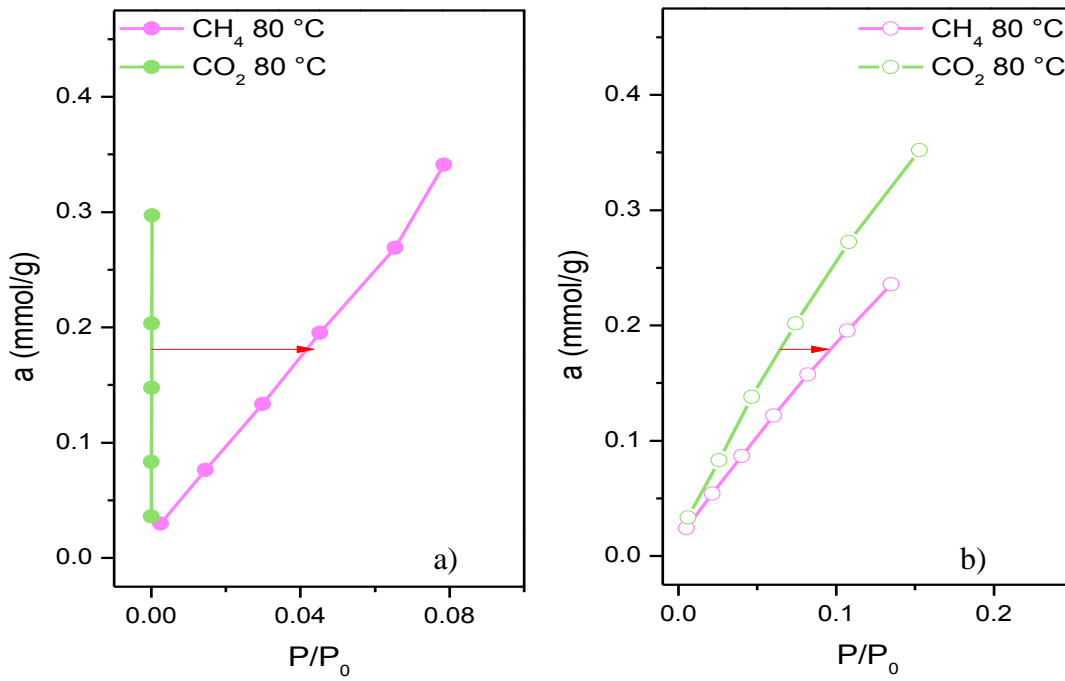


Figura 4.15. a) y b) Isothermas de adsorción de CH<sub>4</sub> y CO<sub>2</sub> a 80 °C sobre ZSL y ZSL-Ca respectivamente.

### III.2.4 Medición de las curvas cinéticas de adsorción

El estudio sobre la cinética de adsorción de  $\text{CH}_4$  y  $\text{CO}_2$  en las muestras CCN, CCN-Ca, ZSL y ZSL-Ca a  $30^\circ\text{C}$  (Figura 4.16), se realizó con el objetivo de comparar la velocidad de adsorción de ambos adsorbatos. En la Figura 4.16 podemos observar que la cantidad de  $\text{CO}_2$  adsorbido en todas las muestras de estudio es mayor que para  $\text{CH}_4$ ; a su vez el  $\text{CO}_2$  se adsorbe más rápidamente en comparación que el  $\text{CH}_4$  en todas las muestras de análisis.

Se observa también que la velocidad de adsorción es mayor al pasar de las muestras naturales a las intercambiadas con calcio; debido a que la cantidad de sustancia adsorbida en las muestras modificadas es mayor que en las muestras naturales comparándolas en el tiempo de semiocupación. Sin embargo, también se observa que la adsorción de  $\text{CH}_4$  sobre las muestras zeolíticas tiene prácticamente la misma velocidad, por lo que la presencia de Ca en los poros zeolíticos no provoca taponamiento de los mismos, o interacción de este con el  $\text{CH}_4$ .

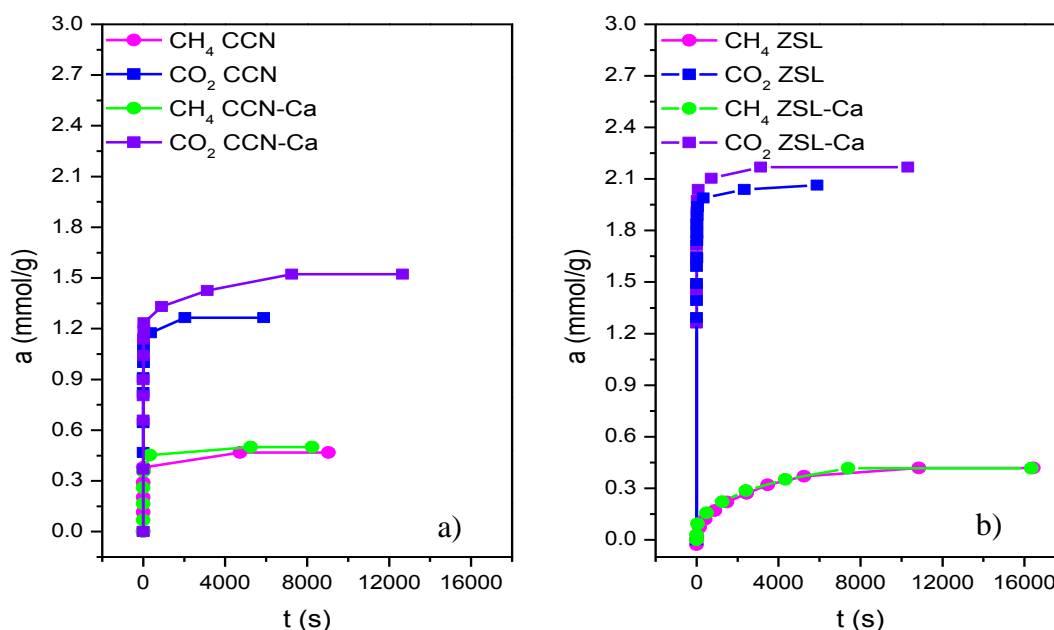


Figura 4.16. Curvas cinéticas de adsorción de  $\text{CH}_4$  y  $\text{CO}_2$  a) en CCN y CCN-Ca, y b) ZSL y ZSL-Ca a  $30^\circ\text{C}$ .

Con la finalidad de estudiar más detenidamente la velocidad de adsorción, en la Figura 4.17 se presentan las curvas cinéticas reducidas de  $\text{CH}_4$  y  $\text{CO}_2$  a  $30^\circ\text{C}$ .

Donde al analizar los tiempos de semiocupación, ver Tabla 4.3 ( $\tau_{0.5}$ , tiempo para que se ocupe el 50 % de la capacidad total de adsorción), la adsorción del  $\text{CO}_2$  es más rápida que la del  $\text{CH}_4$  a temperatura constante; cabe mencionar que en la zeolita ZSL se lleva a cabo la adsorción de  $\text{CO}_2$  con menor velocidad, en comparación con las demás muestras.

Con los resultados (ver Tabla 4.3) podemos concluir que la adsorción de  $\text{CH}_4$  en los poros de las muestras es muy lenta en comparación con la de  $\text{CO}_2$ .

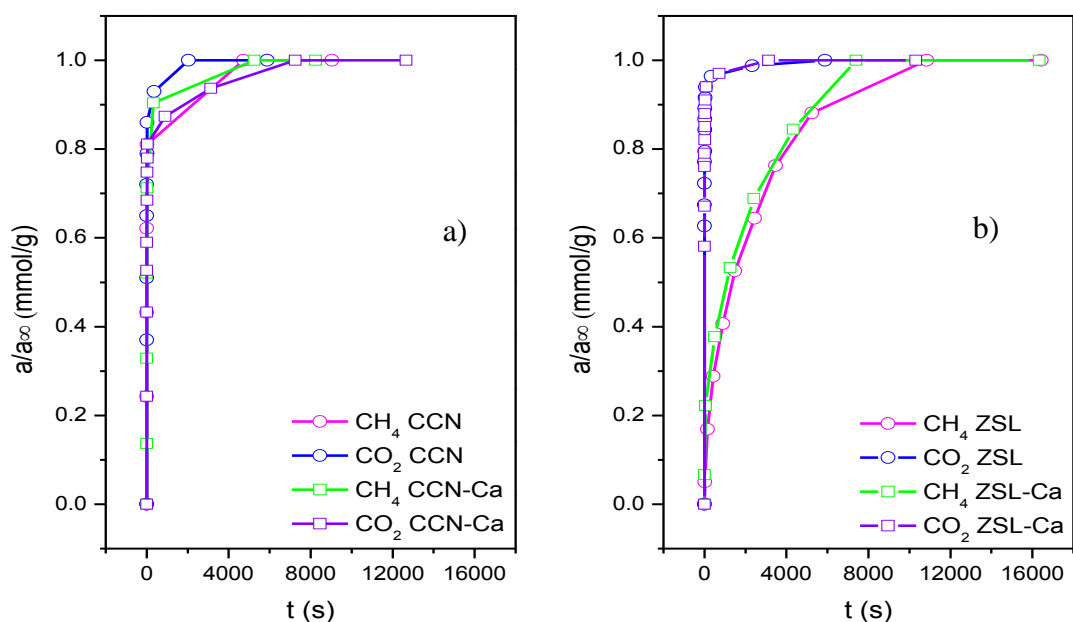


Figura 4.17. Cinéticas reducidas de adsorción de CH<sub>4</sub> y CO<sub>2</sub> a) en CCN y CCN-Ca, y b) en ZSL y ZSL-Ca a 30 °C.

Tabla 4.3 Tiempos de semioocupación en la diferentes muestras en estudio a 30 °C.

Muestra	Adsorbato	$\tau_{0.5}$ (s)
CCN	CH <sub>4</sub>	4.07
	CO <sub>2</sub>	2.88
CCN-Ca	CH <sub>4</sub>	8.45
	CO <sub>2</sub>	5.19
ZSL	CH <sub>4</sub>	1344.94
	CO <sub>2</sub>	0.79
ZSL-Ca	CH <sub>4</sub>	1098.89
	CO <sub>2</sub>	0.87

### III.2.5 Determinación de curvas de calor isostérico de adsorción

Con las isothermas construidas a diferentes temperaturas, se determinó la variación del calor isostérico con la cantidad de sustancia adsorbida (Figura 4.18), donde  $\Delta_y^l H$  es el valor de calor de condensación tomando los valores de 8.2 y 15.82 kJ/mol para el CH<sub>4</sub> y el CO<sub>2</sub> respectivamente, lo que indica una adsorción física. El valor del calor de adsorción para el CH<sub>4</sub> en las muestras CCN, ZSL, ZSL-Ca está por debajo del calor de condensación del adsorbato, lo que suele manifestar la muy baja concentración de centros de adsorción. Sin embargo, para la muestra CCN-Ca el valor del calor de adsorción está por arriba del calor de condensación del adsorbato, lo que nos indica una fuerte interacción entre el adsorbato y el adsorbente. Por otro lado, al analizar el valor del calor de adsorción para el CO<sub>2</sub> en las

muestras zeolíticas está por debajo del calor de condensación del adsorbato, lo cual como se mencionó con anterioridad indica la muy baja concentración de centros de adsorción, sin embargo el calor de adsorción en las muestras carbonáceas tiende al valor del calor de condensación lo que indica, que las fuerzas de interacción adsorbato-adsorbente son similares a las fuerzas de cohesión del adsorbato.

Los calores de adsorción han sido considerados como un indicador de la heterogeneidad energética de un adsorbente en la adsorción. Para un adsorbente con superficie energéticamente homogénea, el calor isostérico de adsorción de un gas puro no depende de la cantidad de adsorbato. Sin embargo, el calor isostérico de adsorción disminuye con el incremento de la cantidad de sustancia adsorbida, cuando el adsorbente es energéticamente heterogéneo y puede incrementarse al aumentar la cantidad de adsorbato, cuando existen fuertes interacciones laterales entre las moléculas adsorbidas [86]. La heterogeneidad energética de un adsorbente depende de la distribución de micro y mesoporos de diferente forma y tamaño, así como de la distribución de los sitios de adsorción de diferente naturaleza química (polaridad) dentro de los poros.

Revisando la Figura 4.18 a), observamos que todos los calores isostéricos de adsorción de  $\text{CH}_4$ , disminuyen con el incremento de la cantidad de sustancia adsorbida, lo que indica que el adsorbente es energéticamente heterogéneo, dicho fenómeno también se presentó en las muestras CCN y ZSL-Ca en los calores isostéricos de adsorción de  $\text{CO}_2$ ; por otro lado, en la muestra CCN-Ca observamos que el calor isostérico de adsorción aumenta cuando se incrementa la cantidad de sustancia adsorbida posteriormente disminuye con el aumento de la cantidad de sustancia adsorbida para finalmente mantenerse constante lo que indica una compensación de las interacciones adsorbato-adsorbente y adsorbato-adsorbato. Finalmente la muestra ZSL presenta calores isostéricos de adsorción que incrementan al aumentar la cantidad de adsorbato, cuando existen fuertes interacciones laterales entre las moléculas adsorbidas [86]; del mismo modo es importante señalar que dicho calor isostérico posee valores negativos lo que nos indica que el proceso de interacción adsorbato-adsorbente se ve beneficiado a temperaturas mayores, lo cual explica la mayor adsorción a temperaturas más altas.

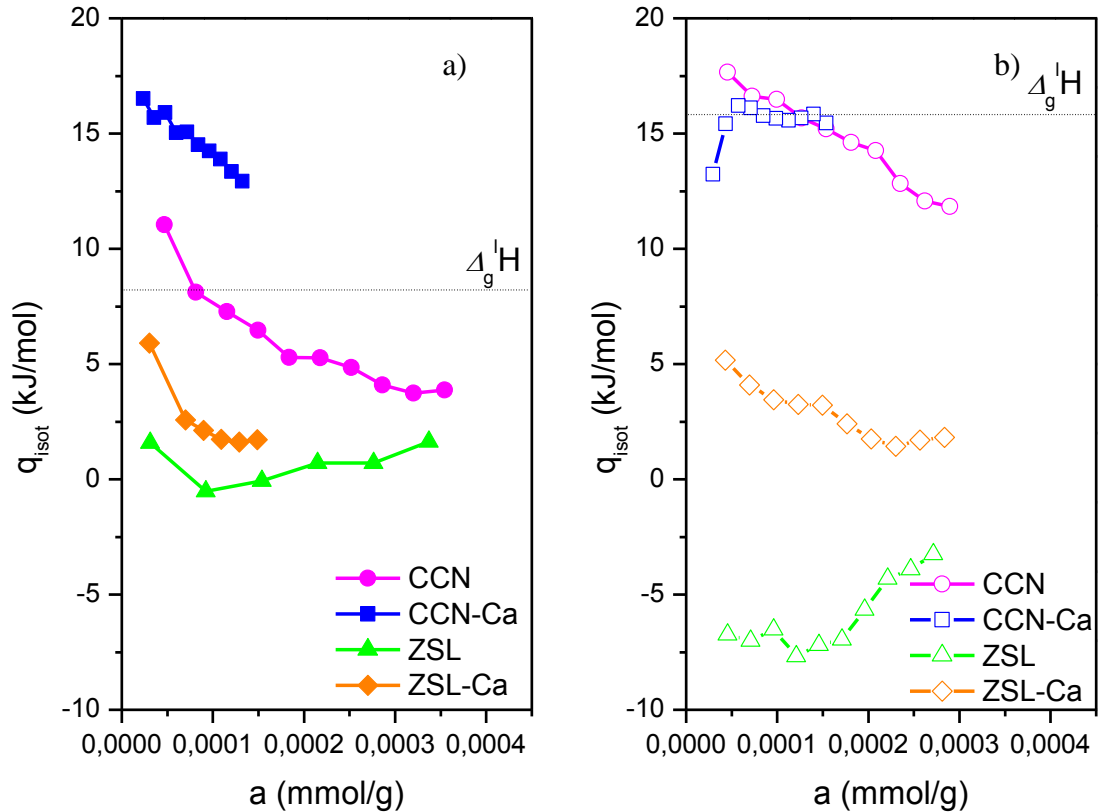


Figura 4.18. a) Calor isostérico de adsorción de  $CH_4$  en las diferentes muestras zeolíticas y carbonáceas y b) Calor isostérico de adsorción de  $CO_2$  en las diferentes muestras zeolíticas y carbonáceas.

### III.2.6 Parámetros cromatográficos

Con el fin de conocer cómo funcionan las columnas de las muestras en estudio fue necesario analizar la mezcla  $CO_2$ - $CH_4$  a dos diferentes concentraciones ( $CH_4$ : $CO_2$  50:50 y 25:75); dicho análisis se llevó a cabo corriendo los picos cromatográficos de las muestras en estudio a 30 °C; y posteriormente se calcularon los parámetros cromatográficos tales como el factor de retención, el factor de selectividad y la resolución.

En la Tabla 4.4 se presentan los parámetros cromatográficos para todas las muestras en estudio; en el caso del factor de retención ( $\kappa$ ) o también llamado coeficiente de retención, observamos que para las muestras en estudio los factores de retención se encuentran en valores menores a la unidad lo que nos lleva a concluir que la elución tienen lugar tan rápido que es difícil determinar los tiempos de retención, pero cabe mencionar que si observamos los factores de retención para la mezcla  $CO_2$ - $CH_4$  75:25 para la muestra CCN-Ca y ZSL cuyos valores son 2.89 y 1.92 respectivamente para el  $CO_2$  y para la mezcla  $CO_2$ - $CH_4$  50:50 en CCN-Ca cuyo valor es 3.16 para el mismo adsorbato; nos percatamos que dichos valores se encuentran en el rango de 1 y 5; lo que indica que la separación se puede llevar a cabo.

El factor de selectividad ( $\alpha$ ) para dos analitos en una columna proporciona una medida que indica que tan bien los separa la columna; por definición los valores de factores de selectividad siempre son mayores a la unidad, lo cual concuerda con lo observado en nuestros resultados para todas las muestras en estudio.

La resolución ( $R$ ) de una columna proporciona una medida cuantitativa de su capacidad para separar analitos; en nuestro caso observamos que todos los valores de resolución de las columnas en estudio se encuentran por debajo de la unidad; lo que nos lleva a concluir que la resolución no es buena en nuestras columnas lo que puede explicarse debido a que para calcular la resolución de una columna es necesario que los picos cromatográficos sean simétricos lo que en nuestro caso no sucedió; debido a que en el caso del  $\text{CO}_2$  todas las muestras tienen una fuerte interacción con el adsorbato lo que provoca que como respuesta de la inyección de dicho gas obtengamos panzas y no picos. Cabe mencionar que de todas las columnas en estudio se obtuvo un mejor resultado para las muestras CCN-Ca y ZSL.

Es necesario mencionar, que no en todas las columnas fue posible calcular la resolución, lo cual se debe a que los adsorbentes CCN y ZSL-Ca no son capaces de separar la mezcla  $\text{CO}_2\text{-CH}_4$  con las condiciones a las cuales trabajamos en este estudio; pero una forma de mejorar la resolución para una fase estacionaria determinada es aumentando la longitud de empacado de la columna, lo que incrementa el número de platos. Sin embargo, una consecuencia adversa de añadir platos es un incremento en el tiempo necesario para la separación de los componentes o incremento en la temperatura.

A manera de ejemplo en las Figuras 4.19 a 4.22 se presentan los picos cromatográficos de  $\text{CH}_4$  y  $\text{CO}_2$  a  $30\text{ }^\circ\text{C}$ ; además se presentan los picos cromatográficos de las mezclas 25:75  $\text{CH}_4\text{:CO}_2$  y mezcla 50:50  $\text{CH}_4\text{:CO}_2$  en las muestras en estudio.

Tabla 4.4 Parámetros cromatográficos de la columnas en estudio en el análisis de la mezcla CH<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub> a 30 °C.

Muestra	Gas	Mezcla	$\kappa$	$\alpha$	R
CCN	CH <sub>4</sub>	Sin mezclar	0.0204	1.1329	0.0196
	CO <sub>2</sub>		0.1895		
		25:75	0.0692	-	-
		50:50	0.0827	-	-
CCN-Ca	CH <sub>4</sub>	Sin mezclar	0.3913	2.7998	0.0168
	CO <sub>2</sub>		2.9786		
		25:75	0.3379	2.872	0.0211
			2.8986		
	50:50	0.4496	2.9138	0.0166	
		3.1635			
ZSL	CH <sub>4</sub>	Sin mezclar	0.1181	4.0083	0.0255
	CO <sub>2</sub>		3.423		
		25:75	0.4427	2.0239	0.036
			1.9201		
	25:75	0.4581	-	-	
ZSL-Ca	CH <sub>4</sub>	Sin mezclar	0.2323	1.2865	0.0636
	CO <sub>2</sub>		0.5824		
		25:75	0.3856	-	-
		50:50	0.2902	-	-

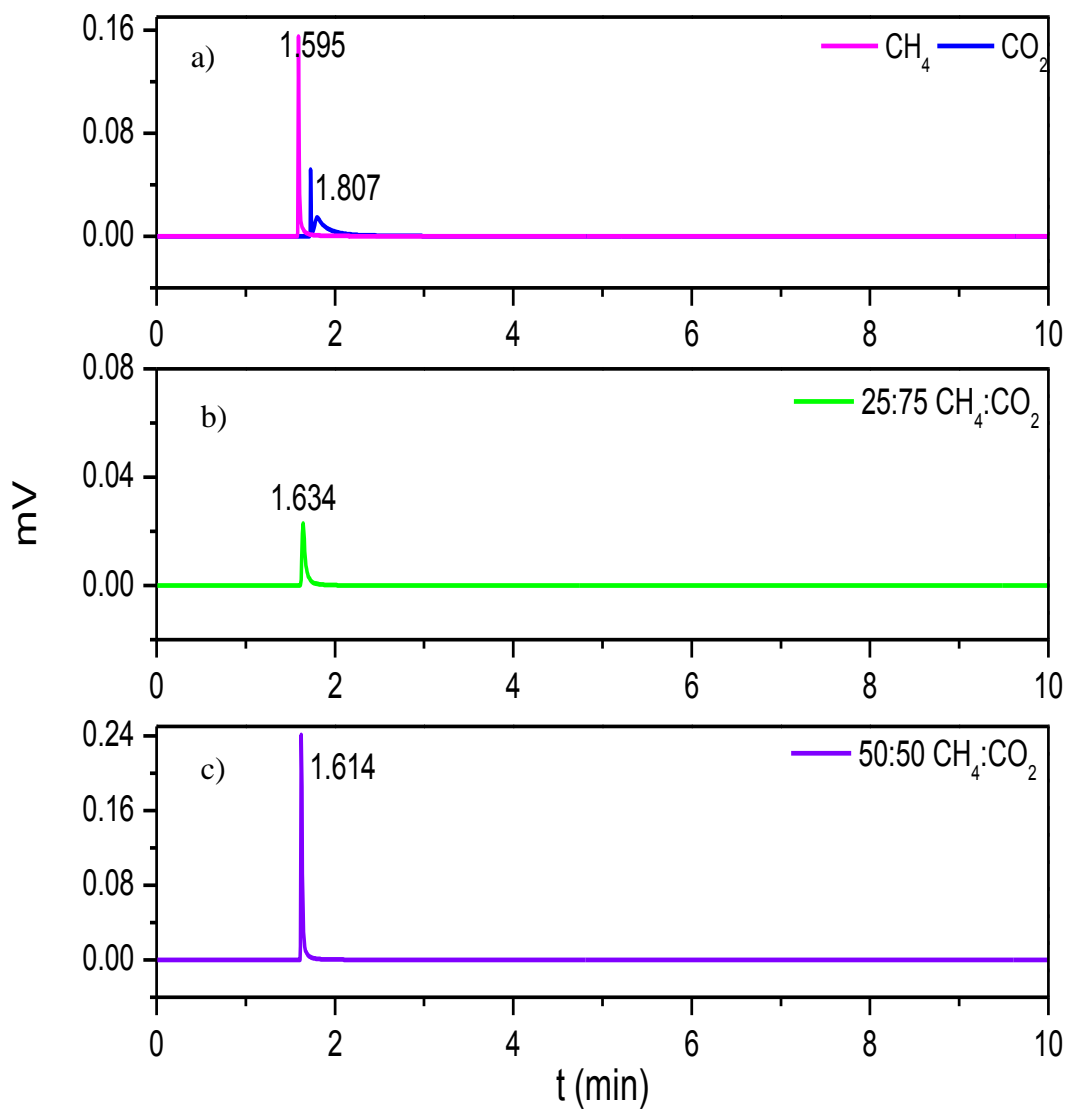


Figura 4.19 a) Picos cromatográficos de  $\text{CH}_4$  y  $\text{CO}_2$  a  $30^\circ\text{C}$  en CCN, b) Mezcla 25:75  $\text{CH}_4:\text{CO}_2$  en CCN a  $30^\circ\text{C}$  y c) Mezcla 50:50  $\text{CH}_4:\text{CO}_2$  en CCN a  $30^\circ\text{C}$

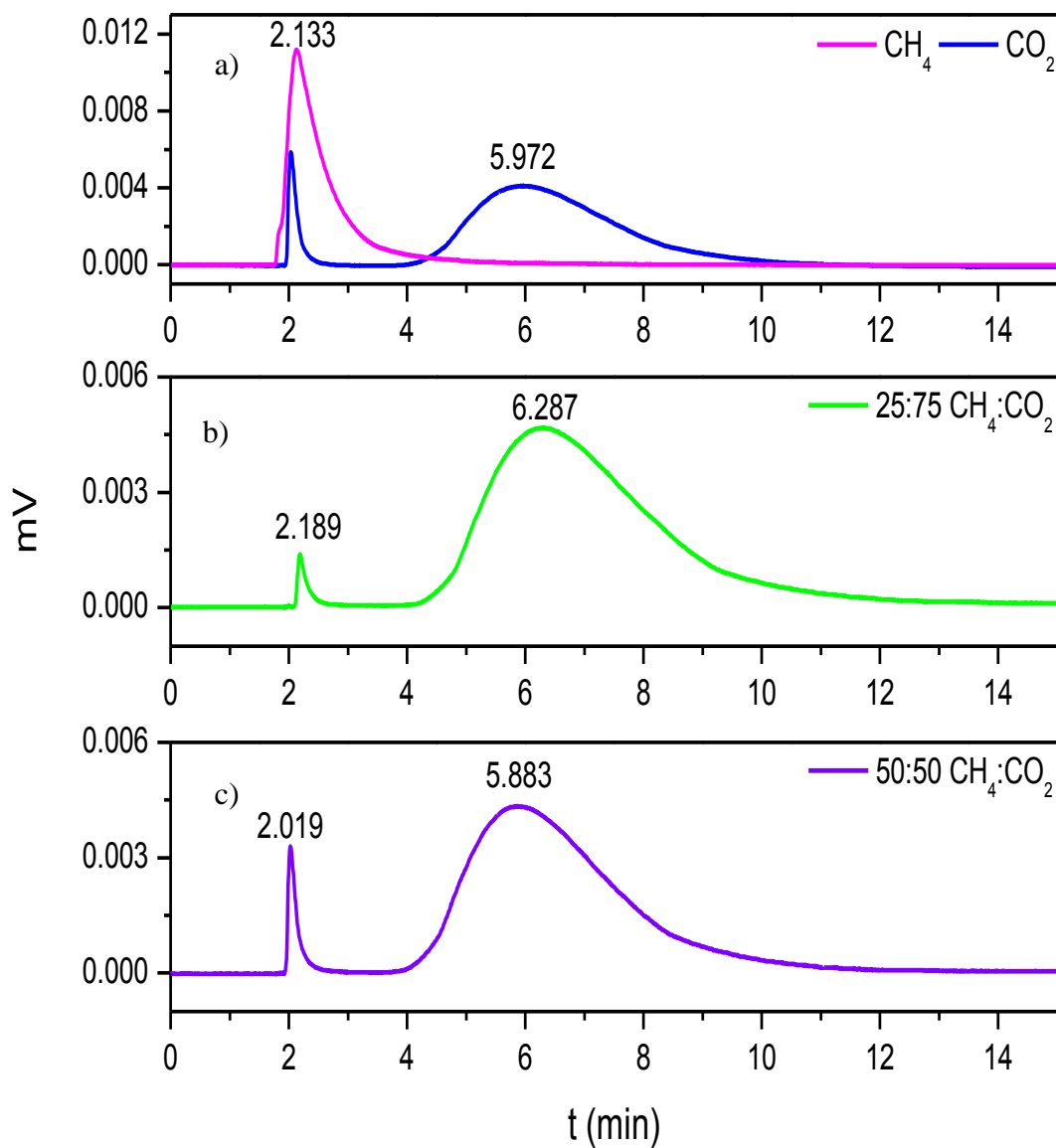


Figura 4.20 a) Picos cromatográficos de  $\text{CH}_4$  y  $\text{CO}_2$  a 30 °C en CCN-Ca, b) Mezcla 25:75  $\text{CH}_4$ : $\text{CO}_2$  en CCN-Ca a 30 °C y c) Mezcla 50:50  $\text{CH}_4$ : $\text{CO}_2$  en CCN-Ca a 30 °C.

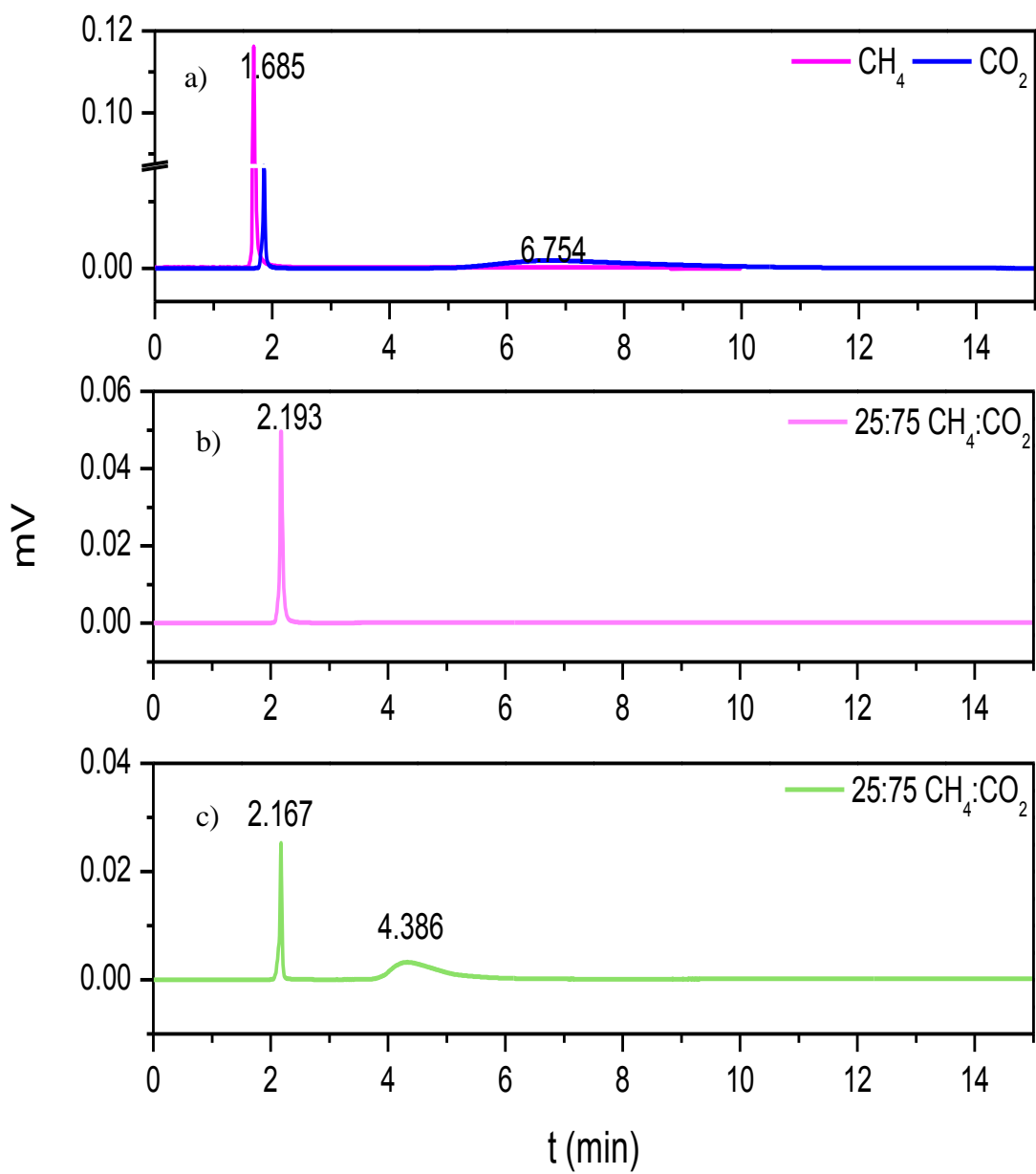


Figura 4.21 a) Picos cromatográficos de CH<sub>4</sub> y CO<sub>2</sub> a 60 °C en ZSL, b) Mezcla 25:75 CH<sub>4</sub>:CO<sub>2</sub> en ZSL a 60 °C y c) Mezcla 25:75 CH<sub>4</sub>:CO<sub>2</sub> en ZSL a 120 °C.

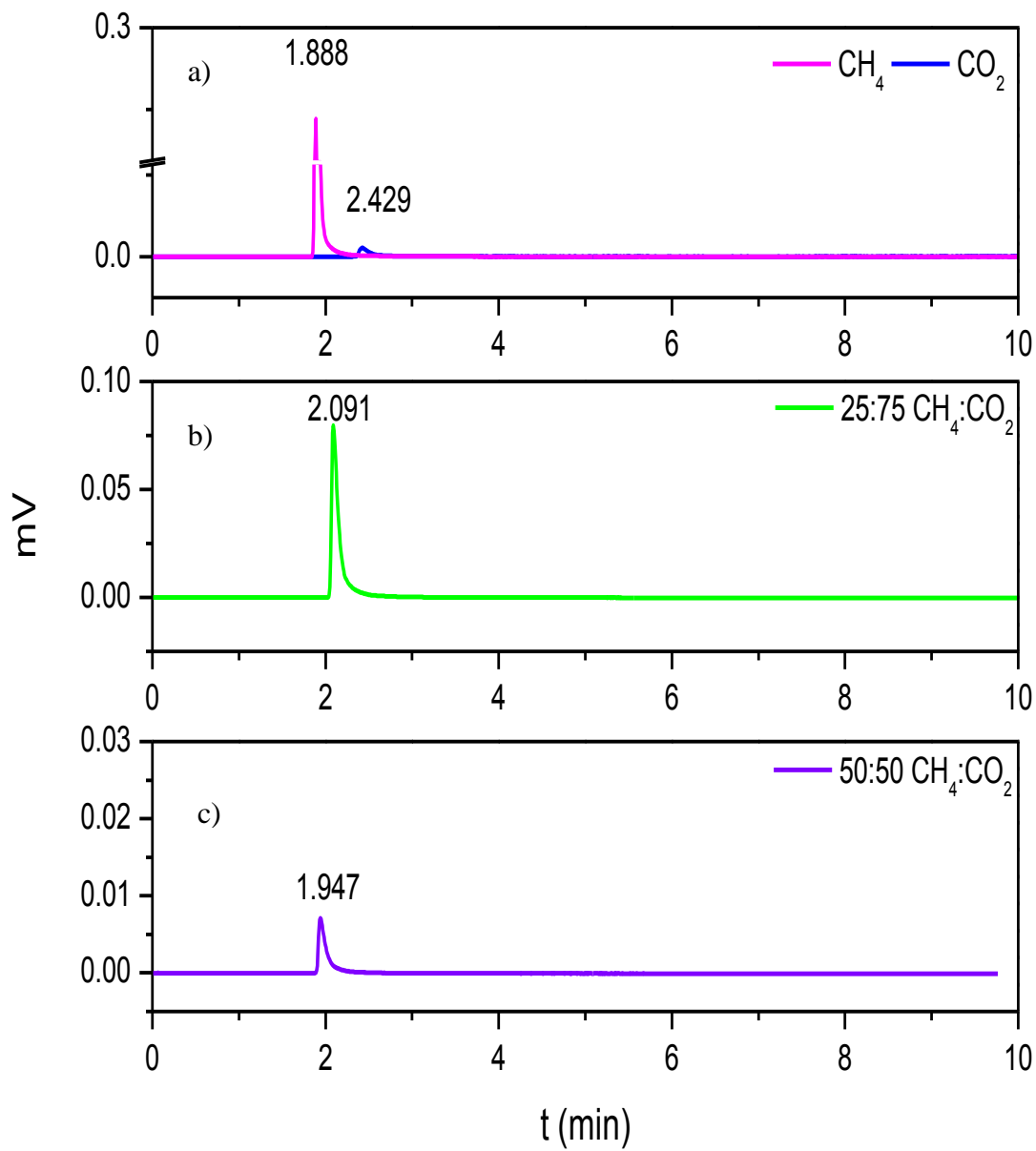
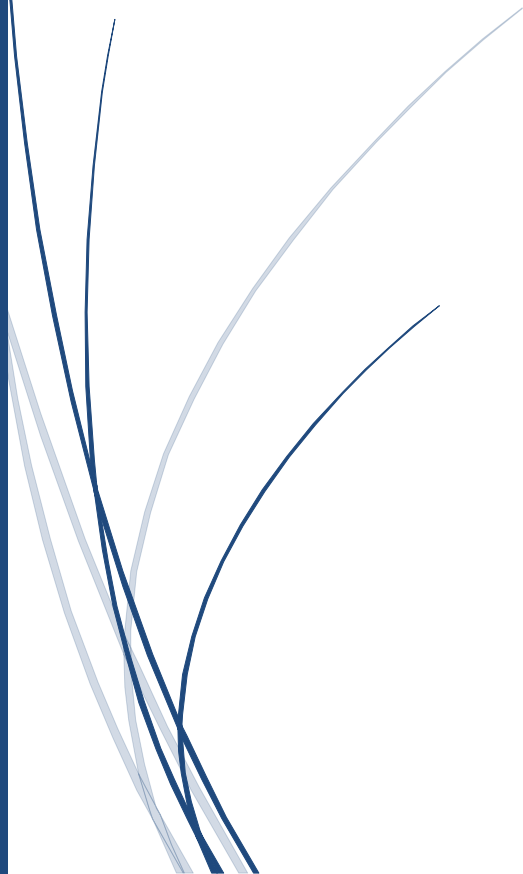


Figura 4.22 a) Picos cromatográficos de  $\text{CH}_4$  y  $\text{CO}_2$  a  $30\text{ }^\circ\text{C}$  en ZSL-Ca, b) Mezcla  $25:75$   $\text{CH}_4:\text{CO}_2$  en ZSL-Ca a  $30\text{ }^\circ\text{C}$  y c) Mezcla  $50:50$   $\text{CH}_4:\text{CO}_2$  en ZSL-Ca a  $30\text{ }^\circ\text{C}$



# CONCLUSIONES



## CONCLUSIONES

- La separación de CO<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> se ve favorecida a temperatura ambiente en las muestras CCN, CCN-Ca y ZSL-Ca; obteniéndose mejores resultados para la muestra CCN-Ca; dicha separación podría llevarse a cabo mediante el método de vaivén de presión.
- La muestra ZSL puede utilizarse para separar la mezcla CO<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> especialmente a temperaturas altas (mayores a 100 °C), empleando el método de vaivén de temperatura.
- El aumento de la S<sub>esp</sub> al pasar de las muestras naturales a las intercambiadas con calcio provoca una mayor adsorción de CO<sub>2</sub> debido a que la interacción que ocurre entre el sólido y el adsorbato se ve favorecida por la superficie más homogénea.
- La magnitud de entalpía de adsorción para los gases adsorbidos en los materiales carbonosos aumenta al pasar del CH<sub>4</sub> al CO<sub>2</sub>, debido a la fuerte interacción de las muestras con los pares de electrones libres presentes en el oxígeno en la molécula de CO<sub>2</sub>.
- El adsorbato mejor adsorbido en todos los materiales de estudio fue el CO<sub>2</sub> debido a la fuerte interacción de las muestras con los pares de electrones libres presentes en el oxígeno en la molécula de CO<sub>2</sub>.
- Comparando la capacidad de adsorción de los materiales naturales y modificados con calcio observamos que a bajas presiones CCN-Ca y ZSL-Ca tiene una mejor capacidad de adsorción que los materiales sin modificar.
- La muestra CCN-Ca es ideal para la separación CO<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> principalmente a concentraciones 25:75 CH<sub>4</sub>:CO<sub>2</sub>; aunque también se obtienen buenos resultados para la concentración 50:50; la cual es la más parecida a la concentración de estos gases en el biogás.
- La cromatografía inversa de gases nos permitió caracterizar las columnas de las muestras CCN, CCN-Ca, ZSL y ZSL-Ca; llevándonos a la conclusión de que la muestra CCN-Ca es la ideal para llevar a cabo la separación de la mezcla CO<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> a temperaturas cercanas a la ambiente a concentraciones cercanas a las del biogás.



# BIBLIOGRAFÍA

## BIBLIOGRAFÍA

- [1] Cogbill, M. J. Marsh, G. P. *The separation and disposal of carbon dioxide from power station flue gases*. Energy Convers. Manage. 33, 487-494, (1992).
- [2] Khan, A.; Riaz, M.; Butt, S. B.; Zaidu, J. H. *Novel modified alumina: Synthesis, characterization and application for separation of hydrocarbons*. Sep. Purif. Technol., 55, 396-399, (2007).
- [3] Sarkar, S. C.; Bose, A. *Role of activated carbon pellets in carbon dioxide removal*. Energy Convers. Manage, 38, S105-S110, (1997).
- [4] Harlick, P. J. E.; Tezel, F. H. *An experimental adsorbent screening study for CO<sub>2</sub> removal from N<sub>2</sub>*. Microporous Mesoporous Mater., 76, 71-79, (2004).
- [5] Veranuzzo, J. L.; Volzone, C.; Rueda, M. L.; Ortiga, J. *Modified bentonitic clay minerals as adsorbents of CO, CO<sub>2</sub> and SO<sub>2</sub> gases*. Microporous Mesoporous Mater., 56, 73-80 (2002).
- [6] Patterson, T.; Esteves, S.; Dinsdale, R.; Guwy, A. *An evaluation on the policy and technoeconomic factors affecting the potential for biogas upgrading for transport fuel use in the UK*. Energy Policy 39, 1806-1816, (2011).
- [7] Sejian, V.; Lal, R.; Lakritz, J.; Ezeji, T. *Measurement and prediction of enteric methane emission*. Int. J. Biometeorol, 55, 1-16, (2011).
- [8] Koros, W. J.; Mahajan, R.J.; Membr. Sci, 175,181, (2000).
- [9] Cavenati, S.; Grande, C.A.; Rodrigues, A.E. Energy Fuels, 20, 2648, (2006).
- [10] Rubio J., Rubio F., Fierro J.L., Gutierrez M.C., Oteo J.L., *Surface characterization of carbón fibers by inverse gas chromatography at low pressures*. J. Mater. Res., Vol. 17, No. 2, (2002).
- [11] Palomino G.T., Bonelli B., Areán C.O., Parra J.B., Carayol M.R.L., Armandi M., Ania C.O., and Garrone E., *Thermodynamics of hydrogen adsorption on calcium-exchanged faujasita-type zeolites*. International Journal of Hydrogen Energy, 34, 4371-4378, (2009).
- [12] Lazarevic S., Jankovic-Castvan I., Onjia A., Krstic J., Janackovic D., and Petrovic R., *Surface Characterization of Iron-Modified Sepiolite by Inverse Gas Chromatography*. Ind. Eng. Chem. Res., 50, 11467-11475, (2011).
- [13] Maple M.J., Williams C.D., *Separating nitrogen/methane on zeolite-like molecular sieves*. Microporous and Mesoporous Materials, 111, 627-631, (2008).
- [14] Ribeiro R.P., Ticiane P.S., Lopes F.V., Moreira R.F., Grande C.A., and Rodrigues A.E., *Adsorption of CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> and N<sub>2</sub> in Activated Carbon Honeycomb Monolith*. J.Chem. Eng. Data. 53, 2311-2317, (2008).
- [15] Hamon L., Jolimaitre E., and Pirngruber G.D., *CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> Separation by Adsorption using Cu-BTC Metal-Organic Framework*. Ind. Eng. Chem. Res. 49, 7497-7503, (2010).
- [16] Zhao, X.-X., Xu X.-L., Sun L.-B., Zhang L.-L., and Liu X.-Q., *Adsorption behavior of carbon dioxide and methane on AlPO<sub>4</sub>-14: A neutral molecular sieve*. Energy & Fuels. 23, 1534-1538, (2009).
- [17] Tuinier M.J., and van Sint Annaland M., *Biogas purification using cryogenic packed-bed technology*. Ind. Eng. Chem. Res. 51, 5552-5558, (2012).

- [18] Morishige K., *Adsorption and Separation of CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> on amorphous silica molecular sieve*. J. Phys. Chem. C. 115, 9713-9718, (2011).
- [19] Lee K.M., Lim Y.H., Park C.J., and Jo Y.M., *Adsorption of low-level CO<sub>2</sub> using modified zeolites and activated carbon*. Ind. Eng. Chem. Res., 51, 1355-1363, (2012).
- [20] Frankiewicz, T. C.; Donnelly, R. G. In: *Industrial Gas Separations*, Whyte, T. E., Jr., et al., Eds., Am. Chem. Soc.: Washington, DC, p. 213. (1983).
- [21] Solar C.; Vallone A.; Sapag K.; *Desarrollo de adsorbentes de bajo costo y su estudio en el almacenamiento sobre metano*; Congreso SAM/CONAMET (2007).
- [22] Aguilar-Armenta, G.; Hernández-Ramírez, G.; Flores-Loyola, E.; Ugarte-Castañeda, A.; Silva-González, R.; Tabares-Muñoz, C.; Jiménez-López, A.; Rodríguez-Castellón, E. J. Phys. Chem. B. 105, 1313-1319, (2001).
- [23] Lu L., Wang S., Müller E. A., Cao W., Zhu Y., Jackson G., Lu X., *Adsorption and separation of CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> mixtures using nanoporous adsorbents by molecular simulation*, Fluid Phase Equilibria 362, 227– 234,(2014).
- [24] Hernández-Montoya V., Mendoza-Castillo D.I., Bonilla-Petriciolet A., Montes-Moranb M.A., Pérez-Cruz M.A., *Role of the pericarp of *Carya illinoensis* as biosorbent and as precursor of activated carbon for the removal of lead and acid blue 25 in aqueous solutions*, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 92, 143–151, (2011).
- [25] Fukuda Y. and Tanabe K., *Infrared Study of Carbon Dioxide Adsorbed on Magnesium and Calcium Oxides*, Bulletin of the Chemical Society of Japan, vol. 46, 1616-1619 (1973).
- [26] Jaroniec, R. M. *Physical Adsorption on Heterogeneous Solids*, Elsevier Science Publishers, (1998).
- [27] Martín M. J. *Adsorción Física de Gases y Vapores por Carbones*. Espagrafic. Universidad de Alicante, (1990).
- [28] Sing K.S.W. *Characterization of Powder Surfaces.*, p.1. Academic Press, Londres, (1975).
- [29] Levine N.I. *Fisicoquímica Volumen I*, Mc Graw Hill, (2002).
- [30] Ruthven Douglas M. *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*. Wiley Interscience, (1984).
- [31] Aguilar A. G. *Adsorción y Catálisis*, Textos UAP, México (1985).
- [32] Skoog D. A., West D. M., Holler F. J., Crouch S. R., *Química Analítica 7a. Edición* Mc Graw Hill 666-680, (2003).
- [33] Giddings J. C., J. Chem Educ. 35, 588 (1958); 49, 704 (1967).
- [34] Skoog D. A., Holler F. J., Nieman T. A., *Principios de Análisis instrumental 5a. Edición* Mc Graw Hill 737-744, (2001).
- [35] Grande, C.A.; Poplow, F.; Rodrigues, A.E. Sep. Sci. Technol. 45, 1252, (2010).
- [36] Guerasimov Ya. A., Dreving V.; *Curso de Química Física*, Mir (1971).
- [37] Henry P., Lloyd D. R.; *Overview of Inverse gas chromatography*; J. Am. Chem. Soc. 1-6, (1989).
- [38] Williams D.R., *European Chromatography and Analysis*. February 9, (1991).
- [39] Conder J.R., Young C.L., *Physicochemical Measurement by Gas Chromatography*, Wiley, Chichester (1979).
- [40] Conder J.R., McHale S., Jones M.A., Anal. Chem. 58, 2663 (1986).

- [41] Kandem D.P.; Riedl B., *J. Colloid Interface Sci.* 150, 507 (1992).
- [42] Kandem D.P.; Riedl B., *J. Colloid Polymer Sci.* 269, 595 (1991).
- [43] Wang J.Y., Charlet. G, *Macromolecules* 22, 3781 (1989).
- [44] Charmas B., Leboda R., *Effect of surface heterogeneity on adsorption on solid surfaces. Application of inverse gas chromatography in the studies of energetic heterogeneity of adsorbents.* *J. of Chromatography* 886, 133-152, (2000).
- [45] Molonjic S. K., Ceranic T. S., Petrovic M. Dj.; *A gas chromatographic study of adsorption of organics on thermally treated clinoptilolite;* *Chromatographia* 27, 306-310, (1989).
- [46] Alkinson D., Curthoys G.; *The determination of heats of adsorption by gas-solid chromatography;* *J. Chem. Edu.*, 55, 564-565. (1978).
- [47] Elizalde M.P.; *Cromatografía Práctica B.* Universidad Autónoma de Puebla, 34, 130-135, (1998).
- [48] Sugihara G., Shigematsu D., Nagadome S.; *Thermodynamic study on the Langmuir adsorption of various bile salts including taurine and glycine conjugates onto graphite in water;* *Langmuir*, 16, 1828-1829, (2000).
- [49] Xie J., Bousmina M., Xu G.; *Inverse gas chromatography studies of alkali cation exchanged X-zeolite;* *J. Mol. Catal. A.: Chemical*, 135, 187-197, (1998).
- [50] Roguinski S.Z., Lu Rey-Chzhan M.E., Gasiev G.A.; *Determinación de las isothermas de adsorción de los gases y la superficie específica;* *Cinética y Catálisis*, 2, 287-293, (1960).
- [51] Huber J.F.K., Gerritse R.G.; *Evaluation of dynamic gas chromatographic methods for the determination of adsorption and solution isotherms;* *J. Chromatogr.*, 58, 141-143, (1971).
- [52] Gregg S.J., Sing K.S.W., *Adsorption, Surface Area and Porosity.* 2<sup>a</sup> Ed. Academic Press, Inc., (1982).
- [53] Von Saussure T. *Gilbert's Annalen Den Physik*, 47, 113, (1984).
- [54] Kayser H. *Wiederman's Annalen Der Physik and Chemie*, 12, 526, (1881).
- [55] Von Giesen J. *Drud. Annalen Der Physik*, 10, 338, (1903).
- [56] Dunne, J.A., Mariwala R., Rao M., Sicar S., Gorte R.J. and Myers A.L. *Langmuir*, 12, 5888, (1996).
- [57] Bosch P., Schifter I. *La Zeolita una piedra que hierve.* Fondo de Cultura Económica de México, (1988).
- [58] Smith J.V.J.A. *Rab. Am. Chem. Soc. Monogr.*, 171, 1, (1976).
- [59] Baerlocher Ch., Mier W.M. and Olson D.H. *Atlas of Zeolite Framework Types.* Elsevier, (2001).
- [60] Tytishvili G. V., Andrmikashvili T.G., Kirov G.N., Filizova L.D. *Natural Zeolites.*
- [61] Ackley, M. W.; Yang R. T. *AIChE J.* 37, 11, 1645, (1991).
- [62] Yuen F.K., Hameed B.H., *Bioresourse Technology* 149, 19-27, (2009).
- [63] *Activated carbon compendium*, Edited by H. Marsh (2001).
- [64] Aguilar A. G., Patiño I. Ma. E.; *Rev. Soc. Quim. Mex.*, 46, 4, (2002).
- [65] Navarrete M.L.; *Análisis de metales en materiales geológicos por Espectroscopía de Absorción Atómica*, Varian S.A. México D.F., (1990).
- [66] Tesis Profesional (MCA): *“Remoción de Arsénico por medio de carbón activado modificado con nanopartículas de hidro (óxidos) de hierro”.* Alma Verónica Vitela

Rodríguez. Asesor: Dr. José René Rangel Méndez. Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C. Posgrado en Ciencias Aplicadas. (2011).

[67] Lowell S. y Shields J. W., *Powder Surface Area and Porosity*, Second edition, Chapman and Hall; New York, U.S.A., 1984.

[68] Hobart H. Willard, Lynne L. Merritt Jr., John A. Dean y Frank A. Settle Jr., *Métodos Instrumentales de Análisis*, Ceca (1988).

[69] Kiselev A.V., and Yashin Y.I., *Gas Adsorption Chromatography*, Plenum Press, New York, (1969).

[70] Gleckauf E., Proc. Faraday Soc., Part 6 (1949).

[71] Sá M. M. and Sereno A. M., *Effect of column material on sorption isotherms obtained by inverse gas chromatography*; Journal of chromatography, 600, 341-343 (1992).

[72] Sabino M. A., *Evidencias espectroscópicas de la degradación de hidrolítica de la Polidioxanona*, Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales, Vol. 22, Núm. 2. Departamento de Ciencia de Materiales, Universidad Simón Bolívar, Caracas, Venezuela, (2001).

[73] Silverstein R. M. y Webster F. X. *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, Sexta Edición, Ed. Wiley International, USA, (1991).

[74] Evoy A. P., Sommer A. J., Haas J. A., Schmidt K. A., Attenuated total internal reflectance infrared spectroscopy (ATR-FTIR): A quantitative Appl. Spectrosc. 63 (7), 759-766 (2009).

[75] Flanigen E. M. *Advances in Chemistry*, American Chemical Society, Washington, 101, 201, (1971).

[76] Flanigen E. M. *Structural Analysis by Infrared Spectroscopy from Rabo J., Rabo J.A., Zeolite Chemistry and Catalysis*, ACS Monograph, (1976).

[77] Hughes, T. and White H., J. Phys. Chem. 71, (1967).

[78] Liengme, B. and Hall, W., Trans. Faraday Soc., 62, (1966).

[79] Zhdanov, S. et al., "*Zeolites, Their Synthesis, Properties and Applications*", U.S.S.R., Academy of Sciences (1964).

[80] Ward, J., J. Catal., 72, (1968).

[81] Ward, J., *Infrared Studies of Zeolite Surfaces and Surface Reactions*, Zeolite Chemistry and Catalysis, Edited by Rabo J., ACS Monograph, (1976).

[82] Chávez, M.L., de Pablo, L., García, T.A., *Adsorption of Ba<sup>2+</sup> by Ca-exchange clinoptilolite tuff and montmorillonite clay*, Journal of Hazardous Materials 175, 216–223, (2010).

[83] Gregg S.J., Sing K.S.W., *Adsorption, Surface Area and Porosity*. 2a. Ed. Academic Press, Inc. (1982).

[84] Hernández-Huesca R., Díaz L., Aguilar-Armenta G., *Adsorption equilibria and kinetics of CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> and N<sub>2</sub> in natural zeolites*, Sep. Purif. Technol. 15, 163–173, (1999).

[85] Yang R. T. *Gas Separation by Adsorption Processes*. Imperial College Press. Vol. I, 31 (2008).

[86] Sircar S., Rao M.B., *Surfaces of Nanoparticles in Porous Materials*, Schwarz, J.A.; Contescu, C., Ed., Marcel and Dekker, New York, (1999).