



Benemérita Universidad Autónoma de Puebla
Vicerrectoría de Investigación y Estudios de Posgrado
Facultad de Ingeniería Química
Secretaría de Investigación y Estudios de Posgrado



Maestría en Ingeniería Química

TESIS

Título de Tesis:

**“MEJORA DE PROPIEDADES ADSORTIVAS
DE LA ZEOLITA TIPO CHABASITA PARA LA CAPTURA DE CO₂ DE
POSTCOMBUSTIÓN”**

PRESENTA:

IQ. RODRIGO VELA VÁZQUEZ

**TESIS PRESENTADA PARA OBTENER EL GRADO DE:
MAestría EN INGENIERÍA QUÍMICA**

ASESOR:

Dr. DANIEL CRUZ GONZÁLEZ

COASESOR:

Dr. ALBERTO EDUARDO CAMPOS REALES PINEDA

H. Puebla de Z. octubre del 2019

Agradecimientos

En primer lugar quiero agradecer a las instituciones que hicieron posible este trabajo presentado en esta memoria de tesis, al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la ayuda económica brindada. A la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, por todo el apoyo brindado.

A los miembros de mi comité, al Dr. Daniel Cruz González por el apoyo incondicional y recomendaciones. Al Dr. Alberto Eduardo Campos Reales Pineda, le doy las gracias por su ayuda ilimitada para la realización del trabajo. Al Dr. Adán Luna así como a la Dra. Sandra Loera Serna por sus acertadas observaciones. Agradezco al Al Dr. Irving Israel Ruiz López, por su ayuda y sus conocimientos compartidos. Agradezco infinitamente al Dr. Manuel Sánchez Cantú por el apoyo otorgado, por sus consejo y ayuda, así como sus conocimientos compartidos.

Se agradece a la Dra. Mérida Sotelo Lerma, de la División de Ingeniería, Departamento de Investigación en Polímeros y Materiales, Universidad de Sonora, por haber proveído las zeolitas naturales.

Agradezco a mi familia, especialmente a mi padre, por el apoyo incondicional que me brindó durante todo este tiempo. De mis compañeros de maestría, agradezco especialmente a mi compañero y amigo Miguel Ángel Hernández Osorio por esos buenos momentos que compartimos.

Finalmente, agradezco a la M.IQ. Eloina Cadena Torres, por ser mi pilar y mi apoyo; por brindarme su amor y su tiempo.

Resumen

Vela Vázquez, Rodrigo. Benemérita Universidad Autónoma de Puebla. Agosto 2019. **Mejora de propiedades adsorptivas de la zeolita tipo chabasita para la captura de CO₂ de postcombustión.** Asesor: Dr. Daniel Cruz González. Coasesor: Dr. Alberto Eduardo Campos Reales Pineda.

En las últimas décadas se ha incrementado el interés por desarrollar nuevos materiales adsorbentes para la captura de CO₂ como una medida para disminuir la concentración de este gas en la atmósfera. A pesar de que algunos de estos materiales adsorbentes novedosos exhiben buenas características de adsorción, presentan la desventaja de tener una baja disponibilidad y un costo elevado al ser únicamente sintetizados a escala laboratorio en pequeñas cantidades. Una alternativa interesante es la implementación de materiales de alta porosidad con gran abundancia, como las zeolitas naturales (minerales volcánicos naturales).

En este trabajo se estudia la forma de mejorar la capacidad de captura de CO₂ aplicando un tratamiento químico con ácido, e intercambio iónico con los cationes Na⁺, Ca²⁺ y K⁺, en un tipo de zeolita natural mexicana: chabasita. Se analizan sus propiedades fisicoquímicas, y se realiza una comparativa con otros adsorbentes industriales.

Índice

Resumen	I
Índice de figuras	VII
Índice de tablas	IX
Nomenclatura	XI
Introducción	1
I Antecedentes	4
1.1 Captura de CO ₂ de post - combustión	5
1.2 Materiales sorbentes empleados para la captura de CO ₂	5
1.2.1 Adsorbente ideal	5
1.2.2 Aminas	9
1.2.3 Solventes físicos	10
1.2.4 Carbón activado con base adsorbente	10
1.2.5 MOFs (Redes Metal Orgánicas)	11
1.2.6 Sílices mesoporosas	12
1.2.7 Zeolitas	13
1.2.7.1 Tipos de zeolitas	14
1.2.7.2 Estructura de la zeolita	21

1.2.7.3	Capacidad de intercambio catiónico	25
1.2.7.4	Localización de los cationes	26
1.2.7.5	Acondicionamiento de la zeolita natural	27
1.2.7.6	Estructuras de zeolitas	28
1.2.7.7	Chabasita	29
1.3	Hipótesis	32
1.4	Objetivos generales y específicos	32
1.4.1	Objetivo general	32
1.4.2	Objetivos específicos	32
II	Metodología	33
2.1	Materiales y métodos	33
2.1.1	Tratamiento químico	35
2.1.2	Intercambio catiónico	36
III	Técnicas de caracterización	37
3.1	Difracción de rayos X (DRX)	37
3.2	Microscopia electrónica de barrido (MEB) / Espectroscopia de dispersión de energía de rayos X (EDX)	38
3.3	Adsorción de N ₂ a 77 K en un solo punto	38
3.4	Análisis termogravimétrico (ATG)	39
IV	Resultados experimentales	40
4.1	Difracción de rayos X (DRX)	41
4.2	Microscopia electrónica de barrido (MEB)/ Espectroscopia de dispersión de energía de rayos X (EDX)	48
4.2.1	Análisis elemental (EDX)	51

4.3	Adsorción de N ₂ a 77 K en un solo punto	51
4.4	Análisis Termogravimétrico (ATG)	53
4.4.1	Calcinación de CHA	54
4.4.1.1	Evaluación de fracciones físicas	57
4.4.2	Intercambio iónico en CHA	59
4.4.2.1	Na - CHA	61
4.4.2.2	Ca - CHA	64
4.4.2.3	K - CHA	64
4.4.3	Comparación de zeolita intercambiada iónicamente vs zeolitas comerciales	65
V	Conclusiones	74
5.1	Recomendaciones	75
	Referencias	76

Índice de figuras

1.1	Unidad Estructural primaria (Cheetham & Day, 1992).	22
1.2	Unidades estructurales secundarias (Cheetham & Day, 1992).	22
1.3	Unidades estructurales terciarias (Cheetham & Day, 1992).	23
1.4	Ejemplo de proceso de formación de la estructura de una zeolita (Cheetham & Day, 1992).	23
1.5	Construcción de cuatro diferentes estructuras zeolíticas con sodalita o β -Cage. Un par del tetraedro de TO_4 está ligado a una jaula de sodalita por enlaces T - O - T. En una representación menos desordenada, los átomos de oxígeno se omiten y se dibujan líneas rectas que conectan los átomos tetraédricos. La jaula de sodalita se encuentra en estructuras SOD, LTA, y FAU - EMT (Cheetham & Day, 1992).	24
1.6	Ilustración esquemática de como la superposición de anillos de seis unidades dan lugar a series de tipos de estructuras, incluyendo gmelinita (GME), chabasita (CHA), offretita (OFF), y erionita (ERI) (Cheetham & Day, 1992).	24
1.7	Sitios del catión en una estructura zeolítica tipo FAU (Payra & Dutta, 2004).	27
1.8	Estructura de la chabasita (IZA, 2018).	30
1.9	Patrón de difracción de rayos X de chabasita (Treacy & Higgins, 2001).	31

2.1	Diagrama de bloques de tratamiento químico	35
2.2	Diagrama de bloques de intercambio catiónico.	36
4.1	Patrón de difracción de rayos X de CHA - RAW.	41
4.2	Patrones de difracción de rayos X de fracciones de chabasita obtenidas mediante separación por flotación espumante.	44
4.3	Patrón de rayos X de fracciones físicas de chabasita obtenidas mediante separación por flotación espumante.	45
4.4	Patrón de rayos X de chabasita intercambiada con sodio a 2.5 M.	46
4.5	Patrones de difracción de rayos X de las fracciones de chabasita obtenidas en diferentes etapas del proceso.	47
4.6	Micrografías SEM de CHA RAW.	49
4.7	Micrografías SEM de CHA 150 RPM.	49
4.8	Micrografía SEM de CHA intercambiada con sodio 2.5 M.	50
4.9	Micrografías SEM de CHA intercambiada con sodio 2.5 M.	50
4.10	Análisis termogravimétrico de la calcinación de la chabasita.	56
4.11	Termogramas de las fracciones físicas 0 - 600 RPM de la zeolita tipo chabasita	58
4.12	Termograma de sorción dinámica de chabasita cruda vs chabasita tratada físicamente.	59
4.13	Termograma de sorción dinámica de zeolita CHA intercambiada con sodio.	61
4.14	Ciclos de sorción dinámica de zeolita CHA intercambiada con sodio.	62
4.15	Ciclos de sorción dinámica de zeolita CHA intercambiada con sodio.	63
4.16	Termograma de sorción dinámica de zeolita CHA intercambiada con calcio.	64
4.17	Termograma de sorción dinámica de zeolita CHA intercambiada con K.	65
4.18	Termograma de sorción dinámica de zeolita AW - 500 en pellet.	66

4.19	Termograma de sorción dinámica de zeolita 13X.	67
4.20	Termograma de sorción dinámica de zeolita 5A.	68
4.21	Termograma de sorción dinámica de zeolita 5A intercambiada con Na.	70
4.22	Termograma de sorción dinámica de zeolita 5A intercambiada con Ca.	71
4.23	Termograma de sorción dinámica de zeolita 5A intercambiada con K.	72
4.24	Ciclos de isothermas de adsorción de zeolita 5A.	73
4.25	Ciclos de isothermas de adsorción de zeolita 5A.	73

Índice de tablas

1.1	Propiedades Estructurales de los Adsorbentes (Adaptada de (Samanta et al., 2012)).	8
1.2	Clasificación de los poros de acuerdo con su tamaño, Θ según la International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC).	9
1.3	Clasificación de las zeolitas por tamaño de poro (Costafreda, 2014). . .	14
1.4	Radios iónicos y atómicos de metales alcalinos a intercambiar en zeolitas (Askeland, 2012).	16
1.5	Características de las principales zeolitas sintéticas (Yang, 2016). . . .	18
1.6	Capacidad de adsorción de CO ₂ en zeolitas sintéticas (Adaptado de Samanta et al., 2012).	20
1.7	Tipos de zeolitas mexicanas (Adaptado de Ostroumov et al., 2003). . .	25
1.8	Capacidad de intercambio iónico esperada en zeolitas (Bosch et al., 2011). 26	
1.9	Nomenclatura de estructuras de zeolitas mas empleadas en orden alfabético (código de 3 letras) McCusker et al. (2007).	29
3.1	Condiciones de operación de equipo DRX.	37
4.1	Tamaño de cristal y parámetros de red de la fase chabasita.	43
4.2	Composición elemental de chabasita (wt %).	51
4.3	Resultados de área superficial específica de la chabasita	52

4.4	Capacidad de adsorción de CO ₂ en zeolita tipo chabasita a una presión parcial de 590 mmHg por adsorción dinámica en ATG.	55
4.5	Contenido de agua de fracciones físicas.	57
4.6	Capacidad de adsorción de CO ₂ en zeolitas sintéticas y comerciales a una presión parcial de 590 mmHg por adsorción dinámica en ATG. . .	66
4.7	Capacidad de adsorción de CO ₂ en zeolita sintética 13X a una presión parcial de 590 mmHg por adsorción dinámica en ATG.	67
4.8	Capacidad de adsorción de CO ₂ en zeolita sintética 5A a una presión parcial de 590 mmHg por adsorción dinámica en ATG.	69

Nomenclatura

C_p	Capacidad calorífica
P	Presión
P_{CO_2}	Presión parcial de dióxido de carbono
Si/Al	Relación silicio aluminio
T	Temperatura
q	Capacidad de adsorción (mmol/g)
t	Tiempo (s)
Å	Angstroms
Letras griegas	
ΔH_{AD}	Calor de desorción

ΔH_D Calor de desorción

Θ Tamaño de poro

Superíndices

M Molaridad de la sal

Introducción

En las últimas décadas se ha incrementado el interés por desarrollar nuevos materiales adsorbentes para la captura de CO₂ como una medida para disminuir la concentración de este gas en la atmósfera.

En el año 2014 se emitieron 480,270,657 toneladas de CO₂ en México, y en el mundo se llegó a una emisión de 36 mil millones de toneladas de CO₂ en la atmósfera (Mundial, 2018), teniendo un exceso de 13 giga toneladas anualmente (Ping & Wu, 2016), principalmente por la producción de electricidad a partir de combustibles fósiles, producción de cemento, la industria siderúrgica, así como la quema de hidrocarburos en refinerías y plantas químicas, haciendo que el cambio climático (Zhang et al., 2019) y la acidificación del océano (Orr et al., 2005) afecte considerablemente el planeta. Con el crecimiento económico global, especialmente para los países en desarrollo, es probable que la concentración de CO₂ se incremente aún más (Sun et al., 2019).

Esta es la razón por lo que, cada vez, se busca desarrollar procesos más eficientes para la captura y secuestro de CO₂ (CCS), ya que se considera que es una pieza clave para reducir el efecto que este genera en el planeta.

A pesar de que algunos de estos materiales novedosos exhiben altas capacidades de adsorción (65.2 mmol/g para la red de metalorgánicos MOF - 210 (Furukawa et al., 2010)) presentan la desventaja de tener una baja disponibilidad y un costo elevado al ser únicamente sintetizados a escala laboratorio en pequeñas cantidades. Una alternativa interesante es el uso de materiales de alta porosidad con alta abundancia, como las zeolitas naturales.

La zeolita natural mas abundante en México es la clinoptilolita y los principales depósitos se encuentran en Laollaga, Oaxaca con 15,120,000 toneladas, El Cajón, Sonora, con 10,000,000 toneladas, El Chap Ben, de San Luis Potosí, con 2,708,000 toneladas,

así como otros depósitos en el estado de Guanajuato, Puebla y posiblemente también en Tlaxcala, Veracruz, Guerrero y Michoacán (Ostroumov et al., 2003). También se encuentra el depósito de Erionita en el municipio Agua prieta, Sonora, con 3,000,000 toneladas, para las cuales es posible mejorar sus propiedades adsorptivas mediante un tratamiento químico adecuado.

La eficiencia de la adsorción de un sistema depende mucho del tamaño del poro del material adsorbente, presión parcial del adsorbato, temperatura del sistema y la interacción entre el componente a adsorber y el material adsorbente, así como la facilidad de regeneración bajo condiciones específicas de operación.

Para este proyecto de investigación es de interés un tipo de zeolita para la adsorción de CO₂: La zeolita natural tipo chabasita del municipio de Divisaderos, Sonora, con un tamaño de poro de 3.7 Å (Gomez, 2001), la cual se utiliza en este trabajo como tamiz molecular tomando en cuenta el tamaño de la molécula de CO₂, que posee un diámetro cinético de 3.9 Å (Siriwardane et al., 2003).

La adsorción de gases en zeolitas se ve favorecida en moléculas que tienen un alto momento dipolar y cuadrupolar tal como el del CO₂ ($1.34 \times 10^{-39} \text{C m}^2$) (Chowdhury et al., 2009) debido a la fuerte interacción creada por los cationes estructurales de la zeolita.

A diferencia de algunos materiales absorbentes donde el contaminante es absorbido por medio de una reacción química y para liberarlo es necesario aplicar mayor energía sobre el material, el calor isostérico de adsorción suele estar entre el intervalo de 50 - 400 kJ/mol debido a que involucra enlaces químicos (covalentes), en el proceso de adsorción, el contaminante es adsorbido sobre la superficie interna de la estructura sin demasiada energía (0 - 20 kJ/mol) ya que las fuerzas involucradas son mucho más débiles (fuerzas de Van der Waals), además que puede ser fácilmente liberado

(desorbido) ya sea suministrando calor o al vacío.

La mayor ventaja de utilizar zeolitas para captura de gases es que puede haber intercambio catiónico, el cual ayudará a mejorar la adsorción. Con el fin de que los sorbentes sean competitivos respecto a los procesos existentes que utilizan aminas, es necesario que tengan una capacidad de captura de 3 - 4 mmol/g (Samanta et al., 2012).

Capítulo I

Antecedentes

Este capítulo provee un análisis de los principales materiales que han sido utilizados en los procesos de separación de gas. Así mismo, se plantea la importancia de este trabajo de tesis, que radica en el uso de zeolitas naturales como adsorbentes para la captura de CO₂.

Algunos materiales porosos son utilizados como sorbentes para la purificación y separación de gases. Se han estudiado varios materiales para la captura de CO₂, dentro de los más comúnmente utilizados para este fin están las zeolitas, carbón activado, sólidos funcionalizados con aminas, MOFs y sílice mesoporosa. También existen solventes orgánicos ocupados industrialmente para este objetivo, tales como el proceso de Selexol o Econamine Flúor.

1.1. Captura de CO₂ de post - combustión

Existen diferentes tipos de sistemas de captura de CO₂: post - combustión, pre - combustión y oxi - combustión. La concentración de CO₂ en la corriente, presión del gas y el tipo, calidad y estado del combustible (sólido o gas), son factores importantes en la selección de este sistema. Para aplicaciones industriales a gran escala de captura de CO₂ de post - combustión es necesario que se realicen a bajas presiones parciales, así como en grandes caudales volumétricos (Pineda, 2015).

En el proceso de post - combustión, es necesario separar el CO₂ del N₂ después de la combustión fósil, antes de ser liberado a la atmósfera. Este gas de combustión, consiste en 15 % de CO₂, 75 % de N₂, junto con otros componentes en minoría (H₂O, CO, NO_x, y SO_x), con una presión de 1 bar y temperaturas en el rango de 40 - 60°C (Modak & Jana, 2019). Por ello, la capacidad de adsorción de los materiales se medirá a una temperatura de 45°C.

1.2. Materiales sorbentes empleados para la captura de CO₂

1.2.1. Adsorbente ideal

Para poder contemplar el concepto de un material adsorbente “ideal”, se deben tomar las siguientes consideraciones (Samanta et al., 2012):

- **Capacidad de adsorción de CO₂**: La alta capacidad de adsorción reduce la cantidad de sorbente a utilizar, así como el tamaño de equipo. En la práctica, la capacidad de trabajo se encuentra definida por un tiempo corto de adsorción, la cual es preferible usar en lugar de la capacidad de equilibrio. Para ser competitivos

con los sistemas existentes que utilizan MEA (Monoetanolamina), la capacidad de adsorción de CO₂ debe ser 3 - 4 mmol/g.

- **Selectividad para CO₂:** La selectividad de los materiales de adsorción hacia el CO₂ debe ser mucho mayor que para otros componentes de los gases de post-combustión (N₂, O₂), así como también es importante que tengan alta capacidad de adsorción de CO₂ en presencia de significantes cantidades de vapor de agua.
- **Rápida cinética de adsorción y desorción:** Es esencial tener cinéticas rápidas de adsorción/desorción bajo ciertas condiciones de operación. La cinética de adsorción/desorción controla el tiempo que requieren los ciclos de las columnas de adsorción. Cinéticas rápidas reducen la cantidad total de adsorbente necesario y producen curvas de ruptura más pronunciadas en la que cambia la concentración de CO₂ de salida en función del tiempo, resultando en procesos de alta eficiencia mientras que la cinética lenta proporciona una curva de avance distendida aumentando la cantidad del adsorbente requerido. La cinética de adsorción/desorción depende de la interacción entre el CO₂ y el sorbente; así como de la transferencia de masa y la resistencia de la difusión del gas a través de la estructura del sorbente.
- **Estabilidad química y tolerancia a impurezas:** El adsorbente debe ser estable en un medio oxidante de gases de escape y poseer resistencia a gases contaminantes comunes. Es probable que los contaminantes tales como SO_x, NO_x, y metales pesados también requieran la eliminación de los gases de combustión, ya que afectan desfavorablemente la capacidad de adsorción de CO₂ de los materiales absorbentes.
- **Capacidad de regeneración:** El calor de adsorción, que es la energía requerida para regenerar el adsorbente, debe ser sustancialmente bajo (-25 a -50 kJ/mol para

fisisorción y -60 a -90 kJ/mol para quimisorción), lo cual facilita la regeneración del sorbente. La facilidad de regeneración del sorbente de CO₂ también ayudará a reducir el costo de captura.

- **Costo del sorbente:** Para ser más económico, el costo del sorbente de captura de CO₂ debería estar en el rango de aproximadamente 10 dólares por kilogramo (Tarka et al., 2006). Los adsorbentes con un costo menor y que de manera eficaz y económica capturen el CO₂, tendrán el mayor potencial de implementación a gran escala.

En la tabla 1.1 podemos observar las propiedades estructurales de los adsorbentes.

Tabla 1.1. Propiedades Estructurales de los Adsorbentes (Adaptada de (Samanta et al., 2012)).

Adsorbente	Tamaño de poro (nm)	Volumen de poro ($cm^3 g^{-1}$)	Área superficial específica ^a ($m^2 g^{-1}$)
Sorbentes Carbonáceos			
Carbón Activado	1.5 - 2.2	0.6 - 0.8	1300
Carbón Activado $-h^b$	2.19	1.55	2829
Carbón Activado granular	2	0.48	954
BPL carbón	-	0.7	1100
NTC (Nanotubos de carbón)	8.9	0.91	394
NTC	23.54 ^d	0.446	407
Zeolitas			
NaX	1	0.201 ^c	508
NaY	1.54	0.46	811
CsX	-	0.14 ^c	404
CsY	1.58	0.21	473
13X	1.1	0.454	515
Erionita	-	0.22	426
Mordenita	-	0.19	266
Clinoptilolita	-	0.066	23
Soporte Sílice			
Sílica gel	-	0.94	256
Sílica gel KC	2	0.35	750
MCM - 41	3.6	1.03	1138
PE - MCM - 41	9.7	2.03	917
SBA - 15	21	-	200 - 230
Polímeros			
PMMA	17	1.2	470
^a Área superficial BET. ^b Carbón activado con área superficial alta. ^c Poros de volumen microporo. ^d Diámetro promedio de poro de 1.7 - 100 nm.			

Los materiales adsorbentes se pueden clasificar según su tamaño de poro (Tabla 1.2) así como su área superficial específica y volumen de poro.

Tabla 1.2. Clasificación de los poros de acuerdo con su tamaño, Θ según la International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC).

Tipo de poro	Tamaño (nm)	Tamaño (nm)
Ultra microporos		$\Theta < 0.7$
Microporos		$\Theta < 2$
Mesoporos		$2 < \Theta < 50$
Macroporos		$\Theta > 50$

1.2.2. Aminas

La tecnología actual más comercial en la industria disponible para eliminar una molécula ácida como el CO_2 de post - combustión, está basada en el uso de solventes aminos líquidos con fuerte carácter básico.

Las Aminas, tales como: monoetanolamina (MEA), dietanolamina (DEA), Diglicol - amina (DGA), n - metildietanol - amina (n - MEA) y 2 - amino - 2 - metil - 1 - propanol (AMP), han sido un campo ampliamente estudiado para la adsorción del CO_2 para gas de síntesis, mediante procesos, tales como: Econamine Flúor, el cual su funcionamiento consiste en eliminar el dióxido de carbono de los gases de combustión de alto contenido de oxígeno (hasta un 20 % en volumen). MEA (20 - 35 % m/m) es la más utilizada debido a su rápida velocidad de reacción con el CO_2 , razonable resistencia a la degradación y bajo costo del solvente (Li et al., 2016). Sin embargo, uno de los problemas que las aminas presentan es que la regeneración emplea un alto consumo energético (Heo et al., 2019; Yan et al., 2012) además de que hay pérdida por parte de la amina debido a evaporación. Otra característica que presentan las aminas es

que generan gran cantidad de productos corrosivos, por lo que es necesario construir los equipos de acero inoxidable y/o aleaciones así como proporcionar mantenimiento constante a los equipos lo cual incrementa el costo.

1.2.3. Solventes físicos

A diferencia de los solventes químicos, los solventes físicos no presentan reacciones químicas. Estos procesos se caracterizan por su capacidad de adsorber a componentes ácidos en altas concentraciones, en donde es necesario aplicar calor para la regeneración o separación flash al vacío entre otros. Trabajan mejor a presiones altas (300 a 2000 psia).

Tiene gran afinidad con hidrocarburos pesados, por lo que si la corriente de gas tiene contenido de ellos, habrá pérdida del solvente a la hora de la regeneración.

La mayoría de estos solventes no son corrosivos y el proceso de deshidratación del gas es de manera simultánea.

Estos procesos comerciales son conocidos como selexol (dimetil - eter de polietilen - glicol), sepasolv (MPE, mezcla de polietilen - glicol y metil - isopropanol - eter), solvente flúor (carbonato de propileno), rectisol (metanol) y purisol (NMP, n - metil - piroolidona). La mayor aplicación para el proceso de selexol es recuperar H_2S y CO_2 a presiones altas (300 a 2000 psia) y no presentan reacciones químicas, a presiones menores a 300 psia la capacidad disolvente selexol se reduce.

1.2.4. Carbón activado con base adsorbente

El carbón activado también ha sido ampliamente utilizado como adsorbente para la purificación de gases (Heo et al., 2019; Zhang et al., 2019) y líquidos debido a su alta capacidad de adsorción. El uso del carbón activado data del siglo XIX y en proceso

de manufactura moderna se involucran los siguientes pasos: Preparación del material crudo, peletización, carbonización a baja temperatura y activación (Yang, 2006).

El material crudo para el carbón activado es carbonáceo, tales como madera, turba, carbón, coque de petróleo, huesos, cáscara de coco y frutos secos.

Para la adsorción de dióxido de carbono, el carbón activado que se utiliza se presenta en un material en forma de polvo fino, caracterizado por contener microporos. Exhibe un área superficial que va desde los 500 m²/g hasta los 2500 m²/g (Samanta et al., 2012) en los mejores casos.

Se encuentra disponible en varias formas, como carbón activado (CA), así como en grafenos y nanotubos de carbón (NTC). Es usado como adsorbente en varias aplicaciones industriales como: purificación de gas, tratamiento de aguas, etc., por su bajo costo como material crudo.

Sin embargo, el predominio de los medios porosos de CA aún requiere investigación para compensar las desventajas de los procesos de adsorción física, tales como la selectividad. La existencia de agua puede afectar considerablemente la captura de CO₂. Otros componentes o contaminantes en los gases de combustión también perjudica la capacidad de adsorción del CO₂ (Samanta et al., 2012).

1.2.5. MOFs (Redes Metal Orgánicas)

Existen los MOFs, que son sólidos cristalinos nano porosos compuestos de cationes metálicos interconectados por ligandos orgánicos que poseen grupos complejantes (carboxilatos, fosfonatos, compuestos que contienen nitrógeno, etc.) mediante fuertes enlaces de coordinación. Esto resulta en una red tridimensional donde están presentes tanto la parte orgánica como la inorgánica.

Estos materiales son atractivos debido a sus potenciales aplicaciones industriales

en diversas áreas incluyendo sensores, adsorción de gas y separación, catálisis entre otras (Nadar et al., 2019). Tienen un área superficial de hasta $10400 \text{ m}^2/\text{g}$ (Furukawa et al., 2010) , pero la desventaja es el costo y la escala industrial, ya que solo está a nivel laboratorio. Otra desventaja es la inestabilidad térmica. Debido a la diversidad existente en la química orgánica junto con la variedad de elementos metálicos de la tabla periódica, se sintetizan nuevos materiales MOFs continuamente, con distintos tamaños de poro, formas y funcionalidades. En estos materiales, las cavidades se encuentran ocupadas por moléculas de disolvente o moléculas libres de ligando, que se pueden eliminar fácilmente mediante la aplicación de calor o vacío. Las principales ventajas de los MOFs son su baja densidad (entre $0,2$ y $1 \text{ g}/\text{cm}^3$), sus altas áreas superficiales BET y grandes volúmenes de poros (por encima de $2 \text{ cm}^3/\text{g}$).

Por otra parte, la estabilidad térmica de los MOFs es menor que la de los sólidos porosos inorgánicos puros, y en algunos MOFs, en presencia de agua o humedad del ambiente, la estructura pierde estabilidad debido a que el agua es un ligando muy común de los metales de transición. La eliminación previa del agua no es rentable. Estos materiales se consideran una buena alternativa a zeolitas y adsorbentes basados en carbón.

Los materiales metal orgánicos tienen capacidades de adsorción muy altas a bajas temperaturas y presiones elevadas.

1.2.6. Sílices mesoporosas

La sílice mesoporosa cuenta con gran área superficial y volumen de poro, posee propiedades de superficie bien definidas, así como una baja toxicidad que los hacen un anfitrión ideal para aplicaciones de adsorción, así como en catálisis heterogénea cuando el tamaño de poro necesitado es más grande que el de una zeolita.

Pueden ser fácilmente adaptados por modificación de superficie para preparar materiales con propiedades deseadas. La modificación de la superficie de los materiales de sílice mesoporosa mejora sus propiedades de adsorción al proporcionar una mejor superficie para la interacción iónica (electrostática) o al proporcionar sitios de unión para los metales. Un material que se propone que será un adsorbente prometedor es la sílice mesoporosa modificado con aminas con un alto rendimiento de adsorción de CO_2 incluso en condiciones húmedas (Costafreda, 2014). Una desventaja de la sílice mesoporosa es que tiene resistencia estructural baja. Hasta ahora, son pocas las aplicaciones que se les han dado a estos materiales (Prouzet et al., 2018).

1.2.7. Zeolitas

Las zeolitas son un grupo de aluminosilicatos cristalinos microporosos hidratados de metales alcalinos y alcalinotérreos, por lo que están constituidas de canales y cavidades de dimensiones moleculares presentando redes estructurales tridimensionales bien definidas e interconectadas, haciéndolas interesantes para aplicaciones industriales, tales como catálisis (Adeniyi et al., 2017), adsorción (Baur et al., 2016; Wang et al., 2016), intercambio iónico (Young et al., 2012) y membranas (Yan et al., 2012). Se componen de redes estructurales tetraédricas de $[\text{SiO}_4^{4-}]$ y $[\text{AlO}_4^{5-}]$ lo cual les brinda una alta porosidad. Estas unidades primarias se encuentran ensambladas compartiendo un átomo de oxígeno por cada tetraedro creando planos infinitos con celdas unitarias idénticas tal como es común observar en los materiales cristalinos. Debido a que el átomo de aluminio es trivalente y se encuentra enlazado a cuatro átomos de oxígeno, la carga residual de cada unidad de AlO_4 es -1 (Louis & B., 2004). Es por eso, que, cada tetraedro de aluminio requiere una carga de +1 de un catión para mantener la neutralidad eléctrica a través de la estructura. Se clasifican en diferentes categorías

dependiendo del tamaño de poro como vemos en la tabla 1.3, tomando en cuenta la clasificación de la IUPAC.

Tabla 1.3. Clasificación de las zeolitas por tamaño de poro (Costafreda, 2014).

Tipo de poro	Tamaño de poro (nm)
Extragrande	$\Theta > 9$
Grande	$6 < \Theta < 9$
Mediano	$5 < \Theta < 6$
Pequeño	$3 < \Theta < 5$

Una de las mayores ventajas que se tienen con trabajar con zeolitas es que poseen buena compatibilidad con el medio ambiente, además de que pueden actuar como tamices moleculares, discriminando moléculas por su tamaño y es posible realizar intercambio catiónico en los sitios de aluminio modificando así su selectividad hacia ciertas moléculas, haciendo más efectiva la captura de algunos gases.

Para las zeolitas, la adsorción ocurre en el orden preferente de $H_2O > CO_2 > N_2 > O_2$ (Breck, 1974). El agua es una molécula que interactúa fuertemente con los campos electrostáticos de la zeolita así como el dióxido de carbono y el nitrógeno, por lo tanto, un desafío en la captura del CO_2 en zeolitas es su afinidad a moléculas polares como el agua en los gases de combustión. Sin embargo, se presenta el mismo problema con el carbón activado y MOFs.

1.2.7.1. Tipos de zeolitas

Naturales La historia de las zeolitas se origina en el extremo norte de Europa, en donde el primer hallazgo que se hizo de las zeolitas data del año 1756 (Mc Bain, 1932) por el mineralogista sueco Baron Axel Fredrick Cronstedt (1722 - 1765). Se cree que el primer mineral zeolítico que se encontró fue la estilbita, el cual es un mineral común en el lugar de descubrimiento: Svappavari (ahora Svappavaara) (Norte de Suecia), una mina

de cobre cerca de Kiruna, en la Laponia sueca (el otro sitio está genéricamente indicado como Islandia, pero probablemente sea Islas Feroe) (Colella & Wise, 2014; Cronstedt, 1756). De hecho, una investigación reciente sobre algunos materiales zeolíticos de Kiruna señaló que la primera zeolita era más probable que fuera la estellerita (Colella & Gualtieri, 2007), una zeolita muy similar a la estilbita, que comparte la misma topología de marco [STI].

Estas zeolitas tipo naturales se encuentran en la naturaleza, pueden ser de origen ígneo y presentarse en veta debido a la actividad hidrotérmica postmagmática o de origen sedimentario y presentarse en rocas por soluciones que se mineralizan en ciertas condiciones de temperatura y composición (Bosch et al., 2011). Presentan un área superficial baja de hasta $23 \text{ m}^2/\text{g}$ en el caso de la clinoptilolita.

Cronstedt observó que ciertos minerales, tales como la estilbita, se fundían y formaban espuma al mismo tiempo cuando se calentaban, es por lo que las denominó zeolitas (del griego “zeo” hervir y “lithos” piedra). Después, observó que eran capaces de retener vapores de moléculas pequeñas y que era posible realizar un intercambio de sus iones metálicos en las correctas condiciones, tales como en disoluciones acuosas de otro catión y que, ya anhídridos, podrían adsorber otros compuestos selectivamente, por lo que también fueron llamadas “tamices moleculares” (Mc Bain, 1933). Este intercambio catiónico se puede realizar lavando la zeolita con una solución en altas concentraciones de otro catión, debido a que los cationes de intercambio se encuentran unidos débilmente a la estructura tetraédrica. La carga negativa de la red puede ser balanceada no solamente por protones (en la forma del grupo Brönsted), sino también por cationes alcalinos monovalentes (Li^+ , Na^+ , K^+ , etc), cationes divalentes alcalino térreos (Ca^{2+} , Mg^{2+} , etc), iones de metales de transición monovalentes y divalentes (Cu^+ , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Rh^+ , Co^{2+} , etc.) y en algunos casos, por elementos trivalentes (Al^{3+} in posiciones extra - red).

Algunos de los cationes que pueden servir como intercambiadores para este trabajo son los que se muestran en la tabla 1.4. Las zeolitas presentan una acidez tipo Brönsted con características muy selectivas no disponibles en catalizadores amorfos de similar composición.

La zeolita, por naturaleza es higroscópica, por lo que, dentro de su estructura se tienen moléculas de agua, formando esferas de hidratación alrededor de los cationes a intercambiar.

Tabla 1.4. Radios iónicos y atómicos de metales alcalinos a intercambiar en zeolitas (Askeland, 2012).

Elemento	Radio atómico (Å)	Radio iónico (Å)	Valencia
<i>Li</i>	1.519	0.68	+1
<i>Na</i>	1.858	0.97	+1
<i>K</i>	2.314	1.33	+1
<i>Cs</i>	2.65	1.67	+1
<i>Ca</i>	1.976	0.99	+2

Para la eliminación del agua de la estructura de la zeolita, se procede a exponerla a temperaturas de alrededor 150 - 200°C durante varias horas, logrando dejar la estructura con canales vacíos siendo ampliamente reversible.

Por ejemplo, una de las zeolitas naturales más abundante es la clinoptilolita (estructura tipo HEU), se ha aplicado a la eliminación de amonio acuoso debido a su alta capacidad de captura y alta selectividad para este catión (Montégut et al., 2016) así como para el cesio y estroncio (Szostak, 1992b). Estas propiedades hacen a la clinoptilolita deseable para aplicaciones en tratamiento de residuos radioactivos. Actualmente, el 80% de las zeolitas naturales extraídas se destinan a la construcción. Mas de 50 tipos de zeolitas naturales han sido identificadas alrededor del mundo (Velazquez-Peña et al., 2019).

Al considerar las abundantes reservas y bajos costos de adquisición, las zeolitas naturales han sido estudiadas extensamente para diversas aplicaciones, tales como: catalizadores (Miandad et al., 2017), separación de gases (Luna et al., 2018), acondicionamientos de suelos (Li et al., 2009; Shi et al., 2009), recuperación de iones radioactivos a partir de aguas de desecho (Borai et al., 2009; Johan et al., 2015; Nilchi et al., 2006), tratamiento de aguas (Shavandi et al., 2012; Wang et al., 2019), agricultura (Eprikashvili et al., 2016; Rehkova et al., 2005), etc.

Sintéticas La mayoría de los avances científicos acerca de la zeolita, se han llevado a cabo desde el siglo XX desde la introducción del uso de la difracción de rayos X, la cual permitió determinar la estructura de las zeolitas naturales (Barrer, 1938). En el año de 1948, los investigadores comenzaron a tener interés en el potencial de las estructuras zeolíticas, por lo que se procedió a trabajar en su síntesis, logrando gran cantidad de estructuras sintetizadas, unas parecidas a las naturales, y otras totalmente nuevas, designadas tales como la A, X, Y obtenidas por Milton y Breck en la empresa Union Carbide, las cuales se comenzaron a utilizar industrialmente para diversas aplicaciones (Breck et al., 1956).

La producción comercial de las zeolitas sintéticas comenzó con el desarrollo exitoso de métodos de síntesis de baja temperatura (25 - 100°C) usando materiales muy reactivos tales como geles coprecipitados o sólidos amorfos.

En 1960 se comprobó la calidad con la que funcionaban en actividades catalíticas y de isomerización (Rabo et al., 1960). Ya en 1964, se describieron los primeros usos de las zeolitas como catalizadores de craqueo (Weisz & Frilette, 1960). En 1970 se sintetizaron zeolitas con una elevada relación silicio/aluminio, superior a 10. Su estudio se inició con la síntesis de la zeolita Beta por la compañía Mobil Oil (Engelen et al., 1985), obteniéndose posteriormente numerosas estructuras nuevas: ZSM - 5 (Chu, 1973), ZSM

- 11 (Plank et al., 1977), ZSM - 21 (Rubin et al., 1978), ZSM - 34 (Engelen et al., 1985), etc. La mayoría de las zeolitas sintéticas son usadas en las formulas de detergentes.

Estas zeolitas presentan un marcado carácter hidrófobo por ser altas en silicio, gran afinidad por los compuestos orgánicos, gran estabilidad térmica, así como un área superficial alta, de hasta 811 m²/g en el caso de la NaY comparada con otros materiales adsorbentes y una gran capacidad de intercambio catiónico. En la tabla 1.5 observamos las características de las principales zeolitas sintéticas.

Tabla 1.5. Características de las principales zeolitas sintéticas (Yang, 2016).

Tipo de zeolita	Mayor Catión	Apertura nominal Tamaño, Å	Densidad Aparente, kg/m³	Capacidad de agua, wt %
3A (Linde)	K	3	640.730	20.0
3A (Davidson)	K	3	736.849	21.0
4A (Linde)	Na	4	656.757	22.0
4A (Davidson)	Na	4	704.810	23.0
5A (Linde)	Ca	5	720.830	21.5
5A (Davidson)	Ca	5	704.810	21.7
10X (Linde)	Ca	8	640.730	31.6
13X (Linde)	Na	10	608.700	28.5
13X (Davidson)	Na	10	688.790	29.5

Los factores que influyen en la actividad catalítica de las zeolitas son (Weisz & Frillette, 1957):

- La estructura de la zeolita, determinada por la forma y tamaño de sus poros.
- El tipo, tamaño y carga del catión de la red.
- La localización de los cationes en la zeolita y el grado de intercambio.
- La relación silicio/aluminio, que puede afectar a la actividad y selectividad.
- La cantidad de protones donadores presentes en la estructura.
- La presencia de elementos metálicos activados en estado de dispersión.

La desventaja que tienen las zeolitas sintéticas o comerciales es su alto costo (82.77 dólares americanos por kilogramo zeolita AW - 500 en el 2016). En general, la desventaja de las zeolitas es que son afines al agua (higroscópicas), que está en relación con su contenido de Si/Al, entre mayor sea esta relación, menor será la afinidad a sustancias polares, tales como el agua. Para separar el agua son de gran utilidad, ya que ayudan a tener el caudal seco para luego proceder con el secuestro de CO₂. En esta investigación, esta característica de las zeolitas afectará, ya que en la mayoría de los procesos que liberan CO₂ también hay presencia de humedad adsorbiéndose en la superficie y bloqueando el acceso a las moléculas que puedan penetrar sus cavidades, es por eso por lo que se procederá a la desaluminización, ya que esto hace que se vuelvan hidrofóbicas. En la tabla 1.6 se observa la capacidad de adsorción de CO₂ en zeolitas sintéticas (Samanta et al., 2012).

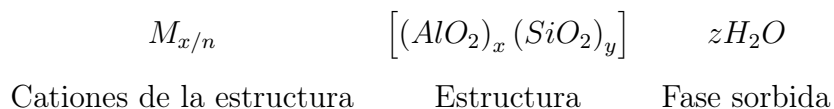
Tabla 1.6. Capacidad de adsorción de CO₂ en zeolitas sintéticas (Adaptado de Samanta et al., 2012).

Adsorbente	Temperatura, T(K)	Presión, p_{CO_2} (atm)	Capacidad de adsorción (mmol/g)	Procedimiento experimental
Zeolita 13X	293	0.15	2.63	-
Zeolita 13X	295	1	4.61	-
Zeolita 13X	298	1	4.66	-
NaX	305	1	5.71	Análisis gravimétrico
NaY	305	1	5.5	Análisis gravimétrico
NaY	295	1	4.06	-
NaM	298	1	2.95	Análisis gravimétrico
Silicato	303	0.15	0.48	Aparato calorímetro volumétrico
Na - ZSM - 5	303	1	0.75	GC
Tamiz molecular 13X	298	1	2.8 - 3.6 ^a	PSA
Tamiz molecular 4A	298	1	2.3 - 3.1 ^a	PSA
Tamiz molecular 13X	293	0.15	2.18	-
Tamiz molecular 4A	293	0.15	1.65	-
Tamiz molecular 13X	-	0.1	2.33	Lecho Fluizado
Tamiz molecular 5A	-	0.1	2.35	Lecho Fluizado
Erionita (ZAPS)	290	1	2.8	-
Mordenita (ZNT)	290	1	1.8	-
Clinoptilolita (ZN - 19)	290	1	1.7	-
ZSM - 5 ^b	313	0.1	0.32 ^c	GC
HZSM - 5 - 30	295	1	1.9	-
HiSiv 3000	295	1	1.44	-
HY - 5	295	1	1.13	-

^aTest cíclico. ^bSiO₂/Al₂O₃ relación = 280. ^cDato Experimental.

1.2.7.2. Estructura de la zeolita

Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos intercambiadas de elementos alcalinos o alcalinotérreos, tales como sodio, potasio y calcio, representados por la siguiente formula general:



Donde x e y son números enteros correspondientes a la celdilla unidad y y/x es igual o mayor a 1. M es un catión metálico de valencia n y z es el número de moléculas de agua en cada celda unitaria (Figura 1.1) (Yang, 1987).

Los cationes de la estructura son iones intercambiables necesarios para balancear la carga eléctrica de los átomos de aluminio. La cantidad de Al en la estructura puede variar en un largo rango, desde Si/Al = 1 hasta ∞ . A medida que aumenta la relación Si/Al de la estructura, la estabilidad hidrotérmica y la hidrofobicidad aumentan.

La estructura se compone de una red tridimensional de tetraedros de TO_4 (T = Si, Al) con átomos de silicio o aluminio en el centro y conectados con átomos de oxígeno. Estos tetraedros son los que se definen como unidad fundamental (Figura 1.1), y estas se enlazan por medio de los átomos de oxígeno generando poliedros simples que se definen como estructuras secundarias (Figura 1.2). Finalmente, estos poliedros se unen formando estructuras terciarias complejas (Figura 1.3 - 1.6). La estructura tiene una relación de oxígeno a metal de 2. Para una estructura completamente de sílice se compone de la forma polimórfica de SiO_2 . Lowenstein propuso que la menor relación de Si/Al = 1 y que surge debido a una colocación de manera adyacente del tetraedro AlO_4^- por lo que no es favorecido debido a las repulsiones electrostáticas entre las cargas negativas (Payra & Dutta, 2004).

Debido que en la composición de la estructura zeolítica se tiene la presencia de agua y por lo tanto ocupa espacios vacíos, es importante liberarlo por medio de tratamiento térmico u oxidación, haciendo el espacio intercrystalino disponible.

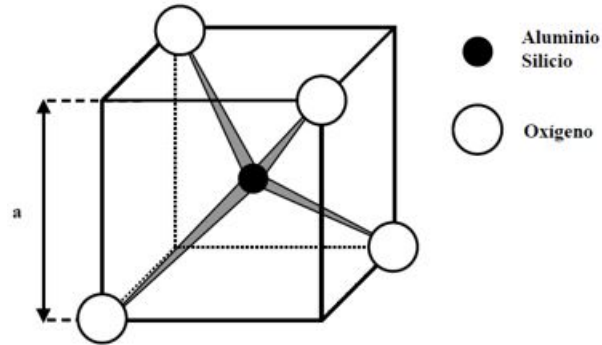


Figura 1.1. Unidad Estructural primaria (Cheetham & Day, 1992).

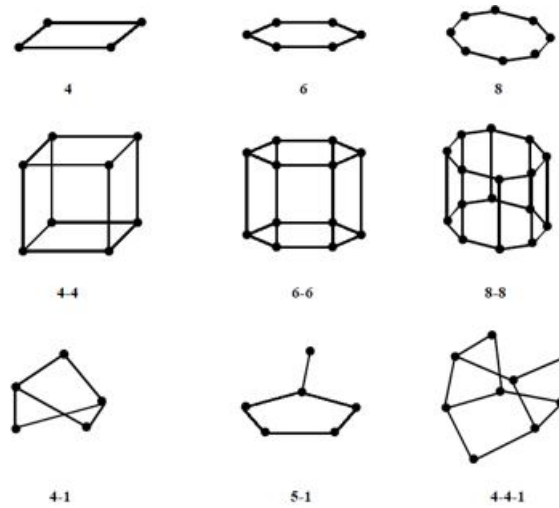


Figura 1.2. Unidades estructurales secundarias (Cheetham & Day, 1992).

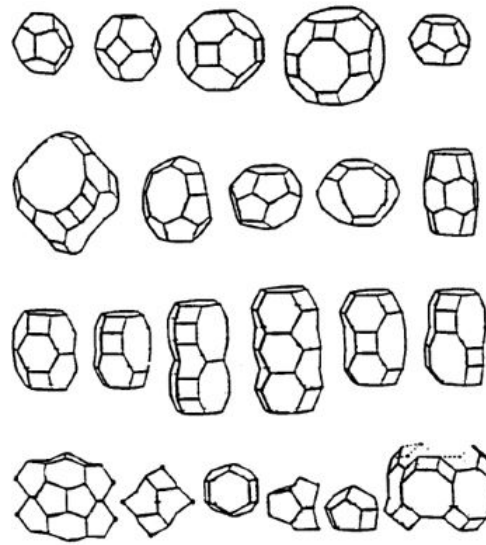


Figura 1.3. Unidades estructurales terciarias (Cheetham & Day, 1992).

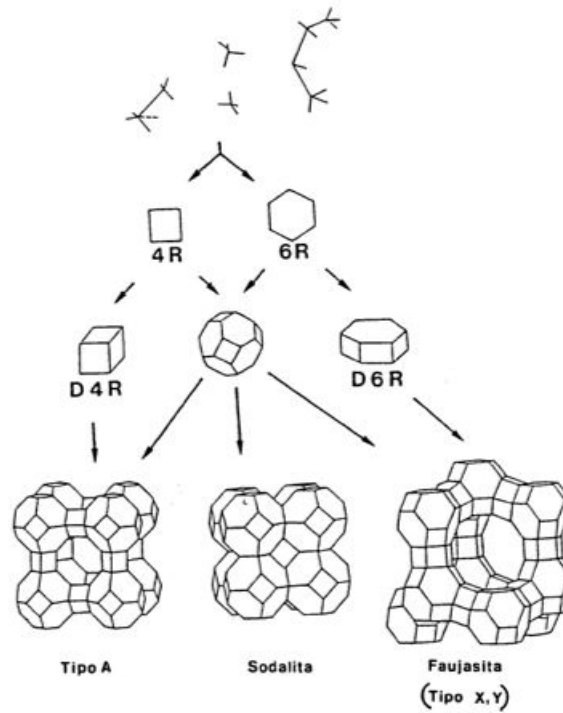


Figura 1.4. Ejemplo de proceso de formación de la estructura de una zeolita (Cheetham & Day, 1992).

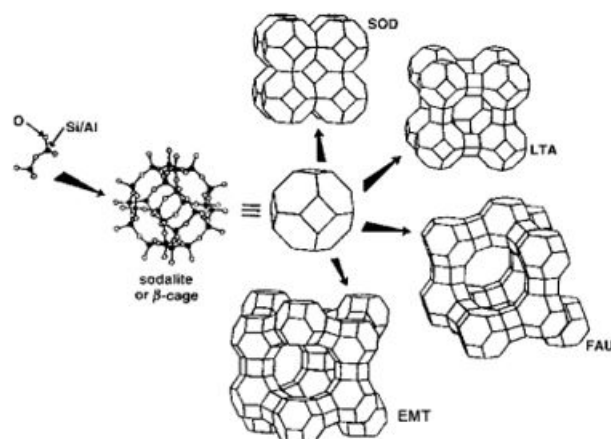


Figura 1.5. Construcción de cuatro diferentes estructuras zeolíticas con sodalita o β -Cage. Un par del tetraedro de TO_4 está ligado a una jaula de sodalita por enlaces T - O - T. En una representación menos desordenada, los átomos de oxígeno se omiten y se dibujan líneas rectas que conectan los átomos tetraédricos. La jaula de sodalita se encuentra en estructuras SOD, LTA, y FAU - EMT (Cheetham & Day, 1992).

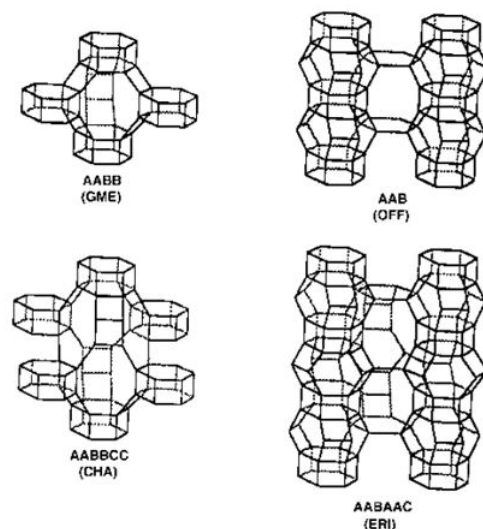


Figura 1.6. Ilustración esquemática de como la superposición de anillos de seis unidades dan lugar a series de tipos de estructuras, incluyendo gmelinita (GME), chabasita (CHA), offretita (OFF), y erionita (ERI) (Cheetham & Day, 1992).

En la tabla 1.7 se observan los tipos de zeolitas mexicanas, así como su fórmula química y algunas propiedades físicas. La densidad es un factor de importancia en la etapa de la purificación física, debido a que se realiza la separación de fases mediante flotación espumante, por lo que, a bajas revoluciones por minuto, las fracciones mas ligeras se recuperan, y a altas revoluciones por minuto las fracciones pesadas. Se consideran como ligeros a materiales con densidad menor a 2.5 g/cm³, normales entre 2.5 y 4 g/cm³ y pesados con una densidad superior a 4 g/cm³.

Tabla 1.7. Tipos de zeolitas mexicanas (Adaptado de Ostroumov et al., 2003).

Zeolita	Formula Química	Forma Cristalina	Densidad g/cm ³	Relación Si/Al	Porosidad (%)	Tamaño de poro (Å)
Clinoptilolita	$Na_2(Al_2Si_7O_{18})6H_2O$	Monocíclico	2.16	3.5	39	10
Mordenita	$Na(AlSi_5O_{12})3H_2O$	Ortorrómico	2.13	5	28	6 - 7
Chabasita	$Na(AlSi_2O_6)3H_2O$	Trigonal	2.10	2	47	3.6 - 3.7
Filipsita	$KCa(Al_3Si_5O_{16})6H_2O$	Monocíclico	2.15	3	31	4.2 - 4.4
Erionita	$KCa(Al_3Si_9O_{24})9H_2O$	Hexagonal	2.00	1.5	35	3.6 - 5.2

1.2.7.3. Capacidad de intercambio catiónico

El cociente Si/Al determina la capacidad de intercambio iónico teórico (meq/g). Se calcula con la siguiente ecuación:

$$\text{Capacidad de intercambio iónico esperada} = \text{CIIE} = (N^{Al}/N_{AV})/\rho V_c$$

donde:

N^{Al} = Número de átomos de aluminio en la celda unidad

N_{AV} = Número de avogadro

ρ = Densidad de la zeolita

V_c = Volumen de la celda unidad

ρV_c = Masa de la celda unidad

En la tabla 1.8 se muestra la capacidad de intercambio iónico esperada (CIIE). Cabe recalcar que los valores experimentales no suelen coincidir con los valores teóricos.

Tabla 1.8. Capacidad de intercambio iónico esperada en zeolitas (Bosch et al., 2011).

Zeolita	CIIE (meq/g)
Analcima	4.5
Chabasita	3.9
Clinoptilolita	2.2
Erionita	2.8
Faujasita	3.6
Ferrerita	2.3
Heulandita	3.2
Laumontita	4.3
Mordenita	2.2
Natrolita	5.3
Filipsita	4.5
Wairakita	4.6

1.2.7.4. Localización de los cationes

El conocer el lugar en el cual se incorporan los cationes es de mucha importancia para comprender las estructuras, propiedades adsorptivas y catalíticas de la zeolita. En las estructuras tipo FAU existen cinco posiciones en donde se pueden situar los cationes intercambiados. En la figura 1.7 se puede observar las diferentes localizaciones. El sitio I se encuentra situado en el prisma hexagonal (D6R) que une dos unidades de sodalita, I' se encuentra cerca de la entrada del prisma hexagonal en la caja sodalita (β). II' se encuentra dentro de la caja de la sodalita cerca de la entrada de la caja (α). II se encuentra situado en la larga caja adyacente a D6R y U se encuentra en el centro de la caja de la sodalita. Otros sitios (IV, V) se encuentran en las largas cavidades de la supercaja Payra & Dutta (2004).

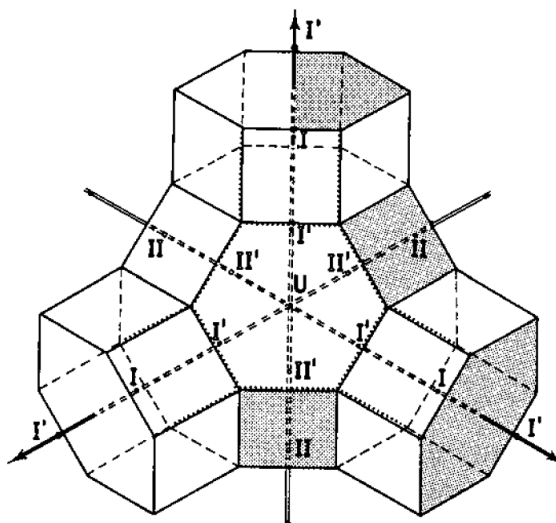


Figura 1.7. Sitios del catión en una estructura zeolítica tipo FAU (Payra & Dutta, 2004).

1.2.7.5. Acondicionamiento de la zeolita natural

La zeolita natural es acondicionada con un pretratamiento que purifica el material sin dañar la estructura. En general, el lavado ácido es para eliminar impurezas que puedan bloquear los poros de la estructura zeolítica, eliminar progresivamente los cationes y finalmente desaluminar la estructura para así poder incrementar sus propiedades hidrofóbicas. Existen dos principales procedimientos de modificación que se pueden utilizar para que la zeolita sea intercambiada con protones (H^+): intercambio de amonio seguido por calcinación y tratamiento con soluciones diluidas de HCl e intercambio iónico directo.

El intercambio de amonio puede mantener la estructura estable mientras que el tratamiento ácido generalmente resulta en la desaluminización y reducción de la estabilidad termal (Wang & Peng, 2010). La estabilidad y la capacidad efectiva de intercambio iónico (CEII) de una clinoptilolita mexicana también se investigó después del tra-

tamiento por soluciones de fosfato ácido. Los resultados muestran que el pH de las soluciones de fosfato influye en la estabilidad y la efectividad de intercambio iónico de la clinoptilolita. A un pH menor a 4, la desaluminación de la clinoptilolita tiene lugar, pierde cristalinidad y su CEII disminuye. Cuando el pH se encuentra en el intervalo de 4 - 6, los cambios en la cristalinidad no son observados y la cantidad de aluminio es similar a clinoptilolita sin tratamiento, pero la CEII no incrementa significativamente (Wang & Peng, 2010).

Por lo tanto, se deduce que el tratamiento con ácido reducirá la capacidad de intercambio catiónico debido a la desaluminación, pero mejorará la relación Si/Al que ofrecen ventajas de resistencia estructural y térmica, además de la capacidad de adsorción/separación de moléculas no polares de los flujos de agua o gas. La composición de la red depende de las condiciones de síntesis. También se han desarrollado modificaciones post - síntesis que insertan Si o Al en la red. A medida que aumenta la relación Si/Al del marco, la estabilidad hidrotérmica y la hidrofobicidad aumentan (Payra & Dutta, 2004). En general, el tamaño de la celda unitaria aumenta al disminuir la relación de Si/Al, ya que la longitud del enlace Al - O (1.74 Å) es mayor que la longitud del enlace Si - O (1.61 Å) (Chester & Derouane, 2009).

1.2.7.6. Estructuras de zeolitas

El Atlas of Zeolite Framework Types enlista cerca de 183 tipos de estructuras (McCusker et al., 2007). La asociación internacional de zeolitas identifica cada estructura con tres letras con un código de forma mnemotécnica. La tabla 1.9 muestra la nomenclatura para denominar a las zeolitas naturales más utilizadas.

Tabla 1.9. Nomenclatura de estructuras de zeolitas mas empleadas en orden alfabético (código de 3 letras) McCusker et al. (2007).

CHA	Chabazite
ERI	Erionite
FAU	Faujasite
HEU	Heulandite (Clinoptilolite)

1.2.7.7. Chabasita

La chabasita fue primeramente descrita por Edler Von Born (1742 - 1791) en 1772, quien la nombró como *zeolithus crystallisatus cubicus Islandiae*, y Jean Baptiste Louis Romé de l'Isle (1783) usó el termino *zéolite en cube*. El término para uso común fue propuesto por Bosc d'Antic (1792) como *chabasie*, derivado del griego *chabazios*, una de las 20 piedras nombradas en el poema *Peri lithos*, que ensalzó las virtudes de los minerales. Breithaupt (1818) cambió el nombre a *chabasit*, y en algún momento durante el siglo XIX se cambió a *chabazite* en muchos países. La fuente original del espécimen se desconoce pero se cree que proviene de una localidad de Islandia (IZA, 2018).

Estructura de la chabasita. La estructura de la chabasita consiste en unidades de D6R (6 anillos) arreglado en secuencia de capas con un orden AABBC (Figura 1.8) (IZA, 2018).

SBU 4, 6, 6-6, 4-2
 Rómbica
 $a=b=13.67$ $c=14.76$
 $\alpha=\beta=90^\circ$ $\gamma=120^\circ$
 $ucv=2758 \text{ \AA}^3$

1[001] [100] 8
 $3.8 \text{ \AA} \times 3.8 \text{ \AA}$
 $\phi=3.8 \text{ \AA}$

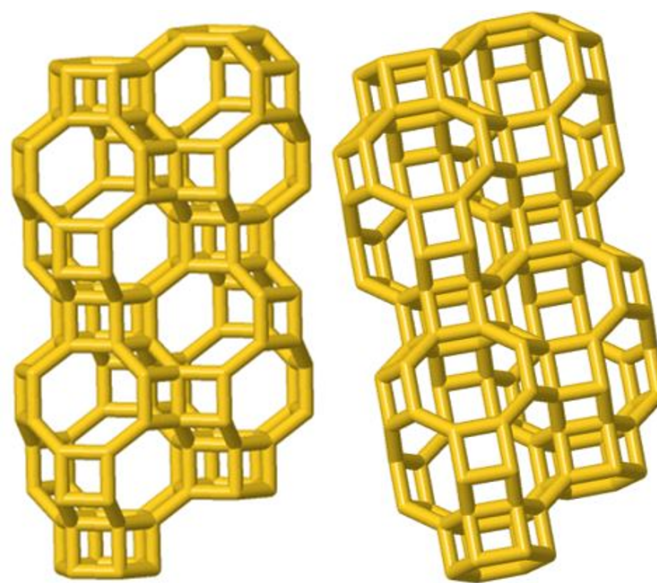
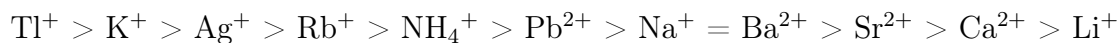


Figura 1.8. Estructura de la chabasita (IZA, 2018).

Las unidades D6R están unidas por 4 anillos inclinados. Esto produce una estructura con largas cavidades elipsoidales, la entrada a estas cavidades es a través de seis poros de ocho anillos. Hay cuatro sitios de cationes en la estructura: uno en el centro del prisma hexagonal, dos en la gran jaula a lo largo de la diagonal 111, y un cuarto cerca de la ventana de ocho anillos. Este sitio se encuentra dividido en dos sitios cercanos entre sí en las formas de intercambio iónico monovalente (Szostak, 1992b).

Intercambio iónico de la chabasita. Para la chabasita natural, así como la sintética, el intercambio iónico sigue la siguiente serie (Barrer et al., 1969):



Adsorción La chabasita natural no puede adsorber moléculas con un diámetro cinético mayor que 4.3 \AA , debido a que las aperturas son de $3.7 \times 4.1 \text{ \AA}$. Cuando cationes largos son intercambiados, la adsorción es suprimida (Szostak, 1992b).

Difractograma de estructura pura de chabasita En la figura 1.9, se observa el difractograma de la estructura pura de la chabasita, obtenida de la colección de patrones de difracción de rayos X simulados de Treacy, 2001.

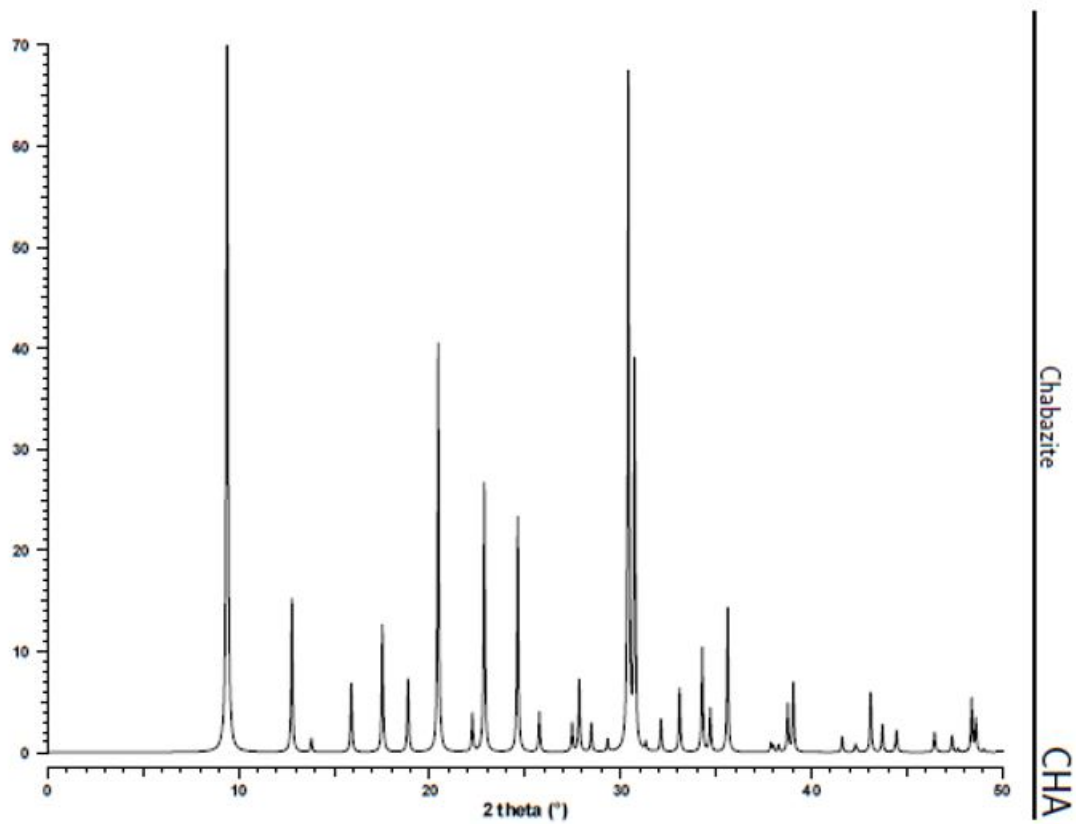


Figura 1.9. Patrón de difracción de rayos X de chabasita (Treacy & Higgins, 2001).

1.3. Hipótesis

“Mediante un acondicionamiento adecuado de la zeolita natural mexicana chabasita se mejorarán sus propiedades de adsorción y con ello su capacidad para el secuestro de CO₂ de gases de post - combustión”.

1.4. Objetivos generales y específicos

1.4.1. Objetivo general

Acondicionar una zeolita natural mexicana tipo chabasita pre - tratada físicamente mediante tratamiento ácido e intercambio iónico para obtener una mejora en la capacidad de captura de CO₂.

1.4.2. Objetivos específicos

1. Evaluar las fracciones pre - tratadas físicamente mediante las siguientes técnicas de caracterización: difracción de rayos X, adsorción/desorción de N₂, análisis termogravimétrico, microscopia electrónica de barrido/ espectroscopia de dispersión de energía.
2. Tratamiento químico en dos etapas:
 - a) lavado con solución ácida
 - b) intercambio catiónico con Na⁺, Ca²⁺, K⁺.
3. Evaluar la capacidad de adsorción del material obtenido mediante análisis termogravimétrico.

Capítulo II

Metodología

2.1. Materiales y métodos

La zeolita natural tipo chabasita fue colectada de un depósito de México, del municipio de Divisaderos, Sonora.

Se realizó la evaluación del material tratado previamente mediante procesos físicos. La purificación física del material consistió en la separación por densidades por medio del método de flotación espumante, trituración, y tamizado en una fracción de tamaño de partícula $\leq 53 \mu\text{m}$ (270 mesh TylerTM), así como secado del material en un horno a 120°C durante 12 horas. Finalmente se realizó la separación magnética usando imanes de Neodimio de 15000 gauss.

En el tratamiento químico con ácido, la solución con HCl se mezcló con el material a diferentes concentraciones, bajo agitación vigorosa; para posteriormente lavarse en repetidas ocasiones con la finalidad de evitar la presencia de trazas de ion cloro en la estructura.

En los intercambios convencionales, la solución con el material sumergido, se mantiene a agitación constante en un reactor de vidrio a presión atmosférica. Al finalizar el intercambio, el material es lavado las veces necesarias para así evitar la presencia de trazas de ion cloro en la estructura. El material es secado y clasificado para su futura evaluación.

Antes de la adsorción de CO₂ para eliminar agua adsorbida, las muestras de zeolitas se degasificaron por dos horas a una temperatura de 400°C en una atmósfera de N₂ (99.99 %, INFRA Corp.) . Las isotermas de adsorción se realizaron a 45°C con CO₂ (99.99 %, INFRA Corp.) bajo un flujo de gas en la balanza de 10 cc/min. Los análisis de TGA fueron llevados a cabo con un equipo i - 1000 de Instrument Specialists Incorporated. Este equipo fue calibrado usando Oxalato de Calcio. Aproximadamente el peso de cada muestra fue de 10 - 20 mg usando un flujo de gas en la balanza de 10 cc/min con una tasa de calentamiento de 10 °C/min. La cantidad de CO₂ adsorbido fue calculada utilizando el peso del material activado.

Se realizó la comparación de la adsorción en la zeolita natural con la zeolitas: Bowie AW - 500 de Advanced Specialty Gas Equipment (ASGE), 13X de Fluka, así como 5A sintetizada en laboratorio. El área superficial fue determinada usando el equipo MICROMERITICS ChemiSorb modelo 2750. Los patrones de DRX se determinaron mediante un difractómetro Bruker modelo Discover - SE2 que emplea un CuK α 1 ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$) y un monocromador y se comparó con los archivos JCPDS correspondientes para identificar las fases presentadas en las muestras de chabasita. Las imágenes de microscopia electrónica de barrido se obtuvieron de un Jeol, modelo JSM - 6610 LV, microscopio electrónico equipado con una sonda de espectrómetro de dispersión de energía (EDS), que permite una determinación semicuantitativa de la composición local a nivel de nanoescala.

2.1.1. Tratamiento químico

Los materiales ya tratados físicamente fueron sometidos a un tratamiento químico usando ácido HCl (Productos Químicos Monterrey, PQM) con una concentración 0.10, 0.25, 0.50, 1.00 Y 2.00 M bajo agitación continua durante 12 horas, a una temperatura de 40°C, después la muestra se dejó enfriar y se lavó con agua destilada hasta que no hubo presencia de cloruros detectado a través de AgNO_3 . La zeolita es ingresada a un horno de secado a 150°C durante 5 horas.

En la figura 2.1 se presenta el diagrama de bloques del tratamiento químico.

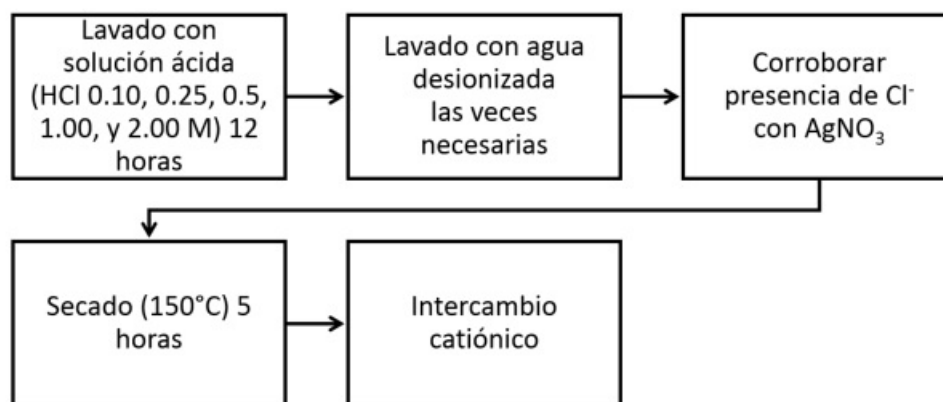


Figura 2.1. Diagrama de bloques de tratamiento químico

2.1.2. Intercambio catiónico

La zeolita natural chabasita se intercambió en soluciones acuosas de los correspondientes cloruros del catión a intercambiar M^+ (NaCl, KCl ó CaCl₂), a concentraciones: 0.1, 0.25, 0.5, 1.0, 2.0 y 2.50 M, mediante un proceso de agitación, durante 24 h en una relación de zeolita: solución de 1:10 a una temperatura de 80°C. Una vez que se completó el tiempo, la muestra se dejó enfriar y sedimentar para después separar por decantación, así como su posterior lavado con agua desionizada para lograr neutralizar el pH hasta que no se encuentre presencia de cloruros detectado a través de AgNO₃ (Velazquez-Peña et al., 2019).

Estas muestras se secaron a una temperatura de 60°C y etiquetaron para su respectiva evaluación.

En la figura 2.2 se muestra el diagrama de bloques del intercambio iónico.

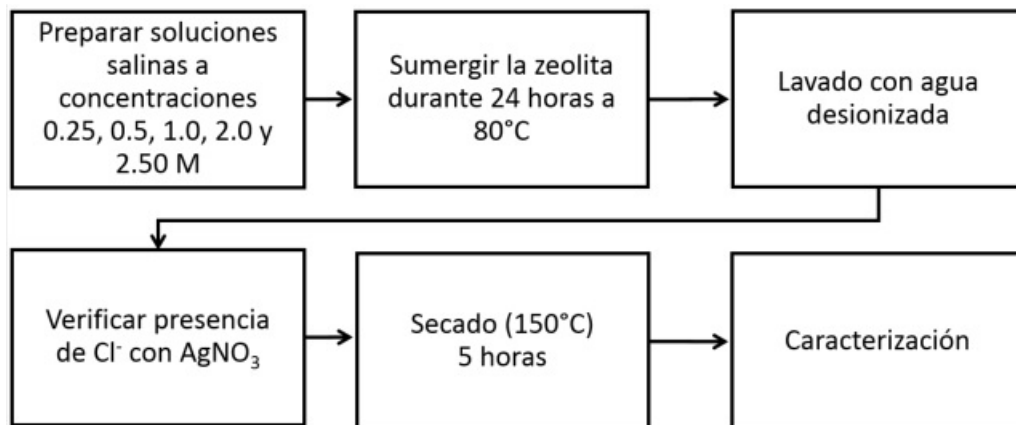


Figura 2.2. Diagrama de bloques de intercambio catiónico.

Capítulo III

Técnicas de caracterización

3.1. Difracción de rayos X (DRX)

Esta técnica de caracterización se usó para la determinación de las fases cristalinas presentes en las muestras. Para ello, se utilizó un difractómetro Bruker modelo Discover - SE2 que emplea un cátodo $\text{CuK}\alpha_1$ ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$) y un monocromador. La corriente usada fue de 30 mA y un voltaje de 40 kV. En la tabla 3.1, se muestran las condiciones en las que se obtuvieron los patrones de difracción:

Tabla 3.1. Condiciones de operación de equipo DRX.

Tamaño de paso	0.04°
Tiempo de contaje por paso	0.6 s
Intervalo de barrido	5° - 50°
Duración del análisis	11 min 15 s

3.2. Microscopia electrónica de barrido (MEB) / Espectroscopia de dispersión de energía de rayos X (EDX)

La microscopia electrónica de barrido (SEM) se realizó en un microscopio de barrido JEOL modelo JSM - 6610 LV. Las microfotografías se obtuvieron mediante un detector de electrones secundarios del tipo Everhart - Hornley con una corriente de emisión de 250 μA producidos por filamentos de wolframio y un potencial acelerador de 5 - 15 kV. Las muestras se preparan dispersando una pequeña porción del material a observar en acetona, y posteriormente en un baño de ultrasonidos durante 15 minutos. Finalmente, se dispersan unas gotas de la mezcla sobre un porta muestras de latón y se secan durante 10 minutos. Debido a la baja conductividad eléctrica de las muestras, se someten a un proceso de metalización con baño de oro, utilizándose un metalizador BALZERS SCD004 Sputter Coater, durante 3 minutos con una corriente de 20 mA y una presión de vacío de 0,08 mbar.

3.3. Adsorción de N_2 a 77 K en un solo punto

La determinación de la superficie específica en un solo punto de las zeolitas intercambiadas catiónicamente se realizó a partir de la isoterma de adsorción de nitrógeno (N_2) en un equipo MICROMERITICS ChemiSorb modelo 2750.

Se prepararon las muestras recién procesadas degasificando la cantidad deseada bajo las siguientes condiciones:

- Flujo de N_2 a 15 mL min^{-1} .

- Temperatura de 150°C durante 1 h.

Después de estos tratamientos de la muestra fresca, se procedió a agregar el N₂ líquido a su punto de ebullición (76.4 K a los 2200 metros de altitud de la ciudad de Puebla, México).

El equipo brinda el área del pico de adsorción registrado por el detector de conductividad térmica.

3.4. Análisis termogravimétrico (ATG)

El análisis termogravimétrico es una técnica para medir cambios en la masa de un material en donde es monitoreada en función del aumento de temperatura de acuerdo con un control de temperatura programado $T(t)$, o isotérmicamente como una función del tiempo $T(t) = \text{constante}$, en una atmósfera controlada de nitrógeno, helio, aire, otro gas o al vacío.

Para los análisis termogravimétricos, se ha empleado una termobalanza TGA i - 1000 de Instrument Specialists Inc.. Este equipo fue calibrado y validado su correcta operación usando oxalato de Calcio. Aproximadamente el peso de cada muestra fue de 10 - 20 mg usando un flujo de gas en la balanza de 10 cc/min con una tasa de calentamiento de 10 °C/min desde 30 °C hasta 400 °C. La cantidad de CO₂ adsorbido fue calculada utilizando el peso del material activado. Se realizó la comparación de la adsorción en zeolitas naturales con la zeolita obtenida de Bowie AW - 500 de Advanced Specialty Gas Equipment (ASGE), zeolita 13X de Fluka y Alfa Aesar, así como 5A sintetizada en laboratorio.

Capítulo IV

Resultados experimentales

Las zeolitas, tanto de origen natural como modificadas por métodos físicos y químicos, fueron caracterizadas por: difracción de rayos X (DRX), microscopia electrónica de barrido (MEB) acoplado con espectroscopia de dispersión de energía de rayos X (EDX), adsorción/desorción de nitrógeno, así como análisis termogravimétrico (ATG).

Las muestras obtenidas previamente mediante tratamientos físicos se etiquetaron con la siguiente nomenclatura: CHA - xRPM, donde CHA indica el tipo de zeolita natural chabasita, x es un número entero seguido de las siglas RPM, el cual indica las revoluciones por minuto a las que se llevó a cabo la recuperación del material. La muestra etiquetada como CHA - RAW se refiere a la zeolita natural tipo chabasita sin ningún tratamiento aplicado.

Por otra parte, las muestras obtenidas mediante el tratamiento químico se identifican de la siguiente forma: $\text{Na}^x - \text{CHA}^{y\text{H}^+}$, $\text{Ca}^x - \text{CHA}^{y\text{H}^+}$ y $\text{K}^x - \text{CHA}^{y\text{H}^+}$ respectivamente, en donde “x” es la concentración molar de la sal utilizada (NaCl, CaCl₂, KCl), y “y” es la concentración molar de ácido clorhídrico.

4.1. Difracción de rayos X (DRX)

Se analizaron las muestras de la chabasita cruda, las fracciones obtenidas del tratamiento físico con el fin de conocer su pureza y la muestra de chabasita intercambiada con sodio.

En la figura 4.1 se presentan los patrones de difracción de rayos X de la chabasita cruda en conjunto con las fichas cristalográficas JCPDS (Joint Committee of Powder Diffraction Standards) correspondientes para identificar las fases presentes en la muestra. En la figura 4.2 se muestran las fracciones de chabasita obtenidas mediante separación por flotación espumante. En la figura 4.3 se exhiben las fracciones físicas 200 - 600 RPM con su ficha JCPDS. En la figura 4.4 se muestra la chabasita intercambiada con sodio y en la figura 4.5 se presentan los difractogramas de todas las etapas.

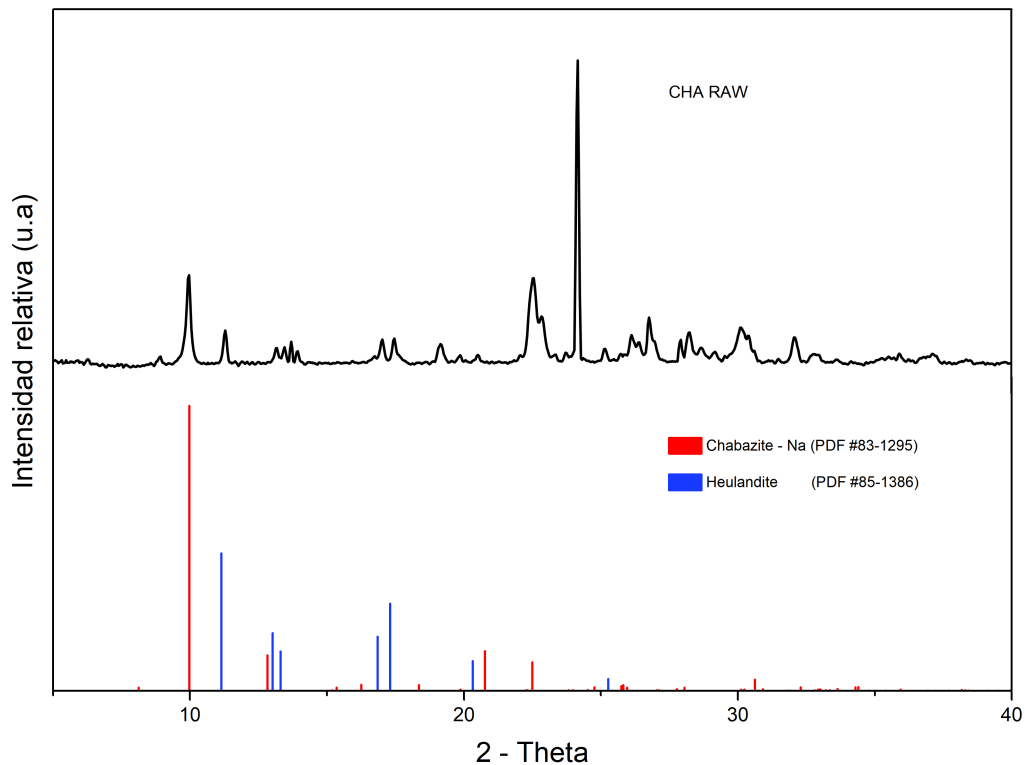


Figura 4.1. Patrón de difracción de rayos X de CHA - RAW.

Mediante difracción de rayos X fue posible identificar las fases cristalinas presentes en las muestras obtenidas. De acuerdo con la ficha JCPDS (PDF 83 - 1295) fue identificada la zeolita con fase cristalina $\text{Na}_{15.2}\text{Al}_{15.2}\text{Si}_{32.8}\text{O}_{96}$ correspondiente a la zeolita chabasita y de acuerdo con la ficha JCPDS (PDF 85 - 1386) fue identificada la zeolita con fase cristalina $\text{CaAl}_2\text{Si}_7\text{O}_{18}(\text{H}_2\text{O})_6$ correspondiente a la zeolita heulandita. En las fracciones físicas 200 - 600 RPM se logró observar la aparición de la fase cristalina CaCO_3 correspondiente a la fase carbonato de calcio identificado con la ficha JCPDS (PDF 88 - 1807).

La identificación de fases se realizó con el método de Hanawalt el cual consiste en la identificación de las ocho reflexiones más intensas. En la tabla 4.1 se registran los parámetros de red de la fase chabasita (sistema monoclinico) y los tamaños de cristal obtenidos para las diferentes muestras mediante la ecuación de Scherrer usando la reflexión correspondiente al plano 2 0 0: $L_{(hkl)} = K\lambda / (B(\Theta) \cos\Theta)$ donde K es el factor de forma (un factor de 0.9 fue utilizado), L es el tamaño promedio del cristal, λ es la longitud de onda de la radiación Cu $K\alpha$, $B(\Theta)$ es el ancho completo a la mitad del máximo (Full Width at Half Maximum “FWHM”), Θ es el ángulo de difracción y h k l son los índices de Miller.

Tal como se aprecia en la figura 4.5, en las muestras etiquetadas como CHA RAW, CHA 150 RPM y Na - CHA se muestran ciertas diferencias entre la chabasita cruda obteniendo unos picos más anchos por lo que se deduce un tamaño de cristal más pequeño. Se aprecia un leve corrimiento hacia la derecha (valores más altos de 2 - Theta), la cual se comprueba en la tabla 4.1, por lo que se deduce una contracción de la red de la estructura cristalina (Chester & Derouane, 2009).

Tabla 4.1. Tamaño de cristal y parámetros de red de la fase chabasita.

Muestra	$2\Theta(200)$ ($^{\circ}$)	a, (\AA)	$2\Theta(001)$ ($^{\circ}$)	c, (\AA)	$L_{(2\ 0\ 0)}$, \AA
CHA - RAW	10.01	20.406	8.96	9.869	465
CHA - 0 RPM	9.84	20.758	8.83	10.014	487
CHA - 50 RPM	9.83	20.779	8.81	10.037	514
CHA - 100 RPM	9.83	20.779	8.79	10.059	460
CHA - 150 RPM	9.82	20.737	8.78	9.991	408
CHA - 200 RPM	9.79	20.863	8.77	10.082	412
CHA - 300 RPM	9.86	20.716	8.86	9.980	448
CHA - 600 RPM	9.91	20.611	8.87	9.969	401
Na ^{2.5M} - CHA 150 RPM	9.82	20.800	8.81	10.037	471

En la figura 4.2 se puede observar que el tratamiento físico eliminó las impurezas de la chabasita cruda, por ejemplo, se puede apreciar una reflexión no correspondiente a la fase de la chabasita en 24.1° de $2 - \Theta$ y en los siguientes difractogramas, se observa una disminución considerable de esa misma reflexión.

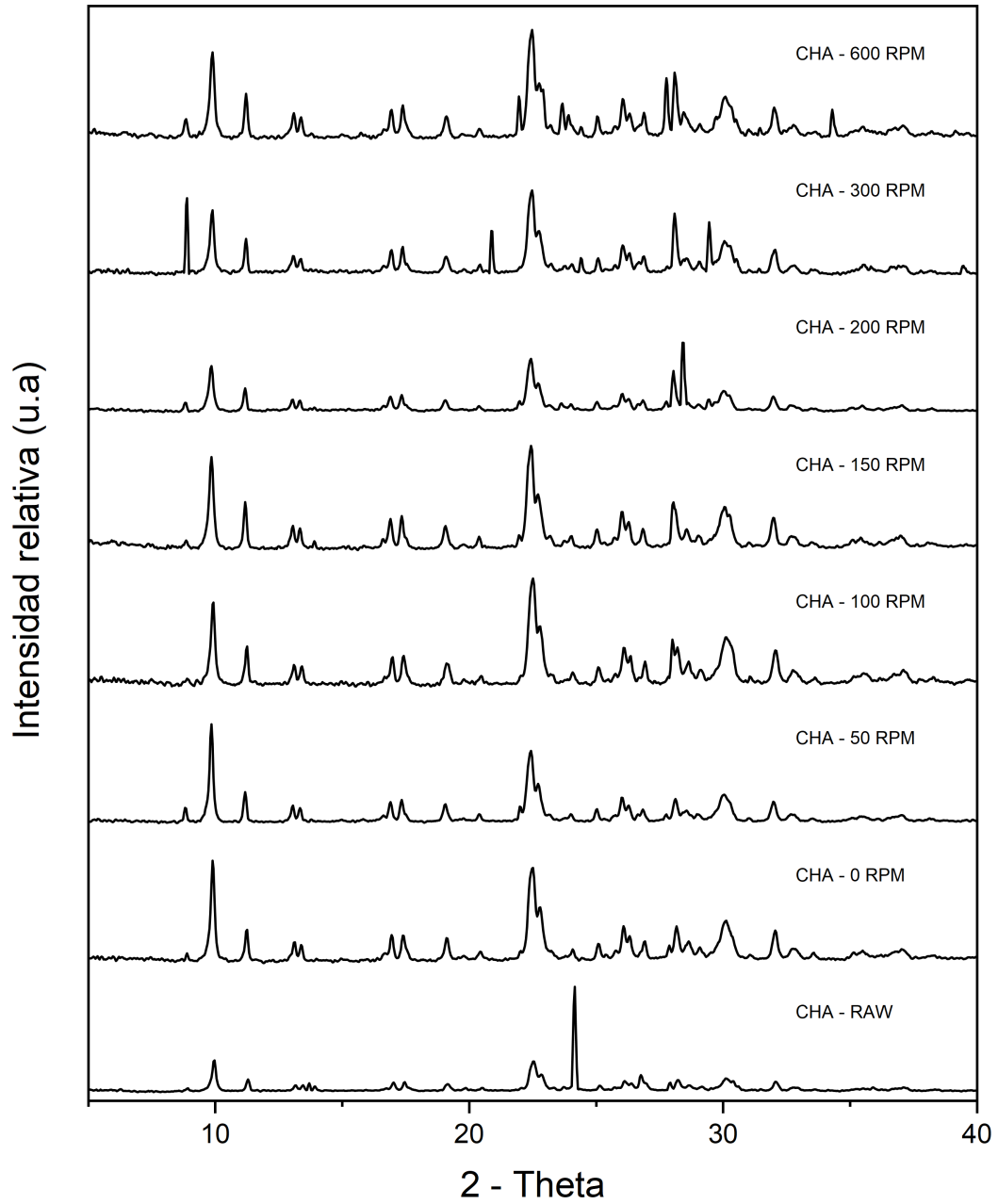


Figura 4.2. Patrones de difracción de rayos X de fracciones de chabasita obtenidas mediante separación por flotación espumante.

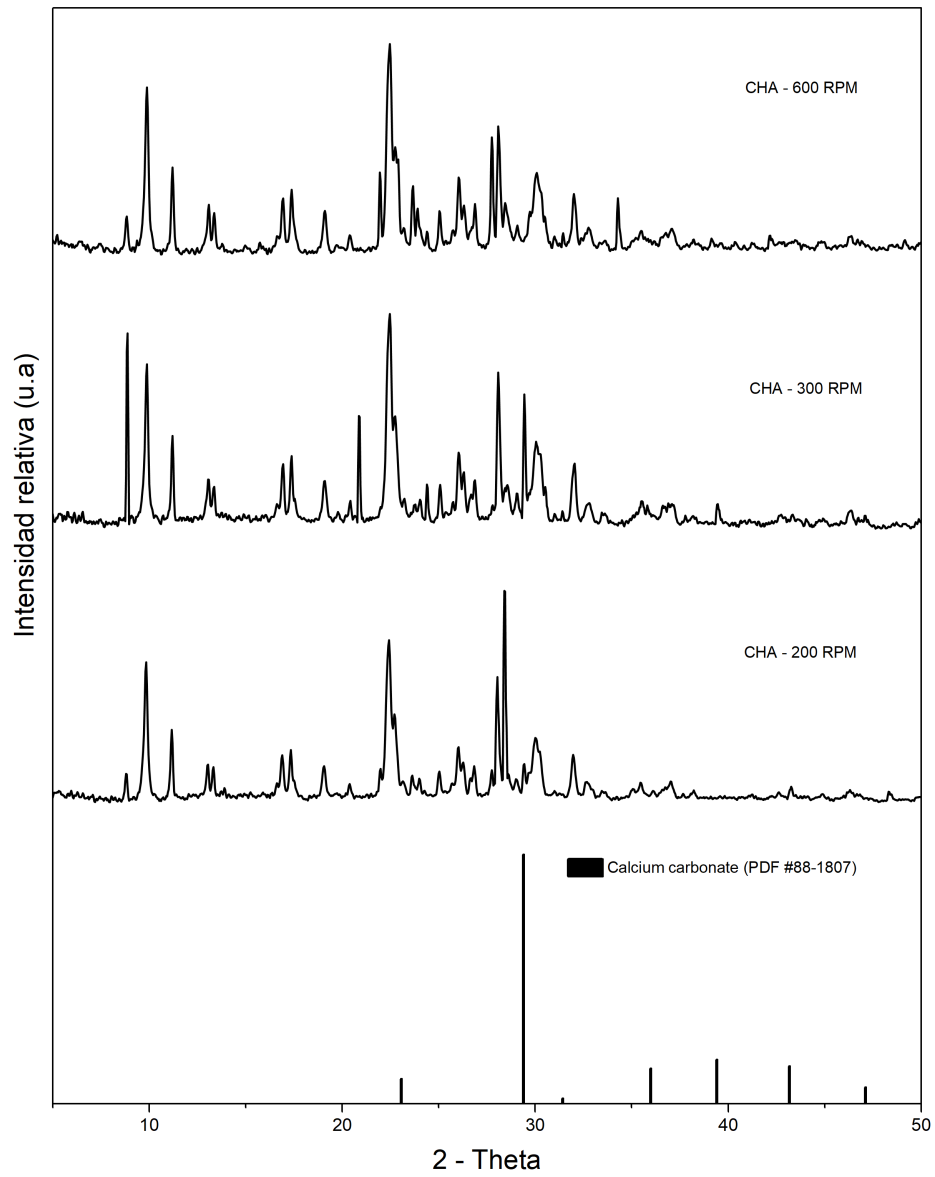


Figura 4.3. Patrón de rayos X de fracciones físicas de chabasita obtenidas mediante separación por flotación espumante.

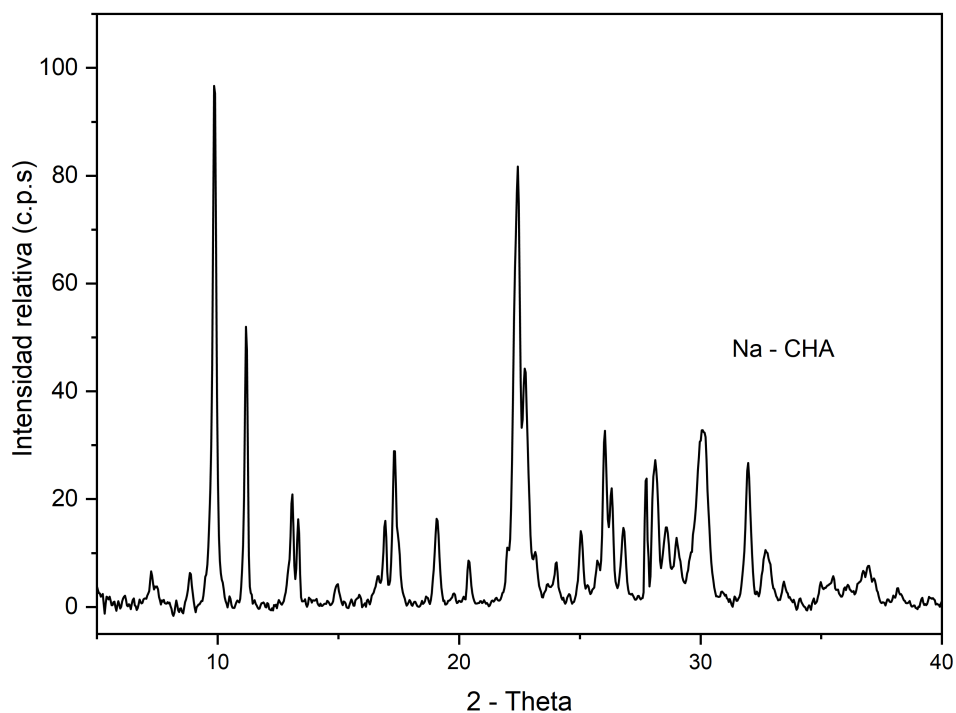


Figura 4.4. Patrón de rayos X de chabasita intercambiada con sodio a 2.5 M.

Es importante considerar en el análisis de los difractogramas, que la relación Si/Al influye en la intensidad de los picos, es decir, al disminuir esta relación, aumenta la intensidad mientras que la presencia de potasio los atenúa (Külh, 1987). Con estos difractogramas se comprueba que el proceso de purificación física remueve la presencia de carbonatos, generando una estructura cristalina sin impurezas, permitiendo la incorporación de sodio y, por lo tanto, mejorando la capacidad de adsorción del material.

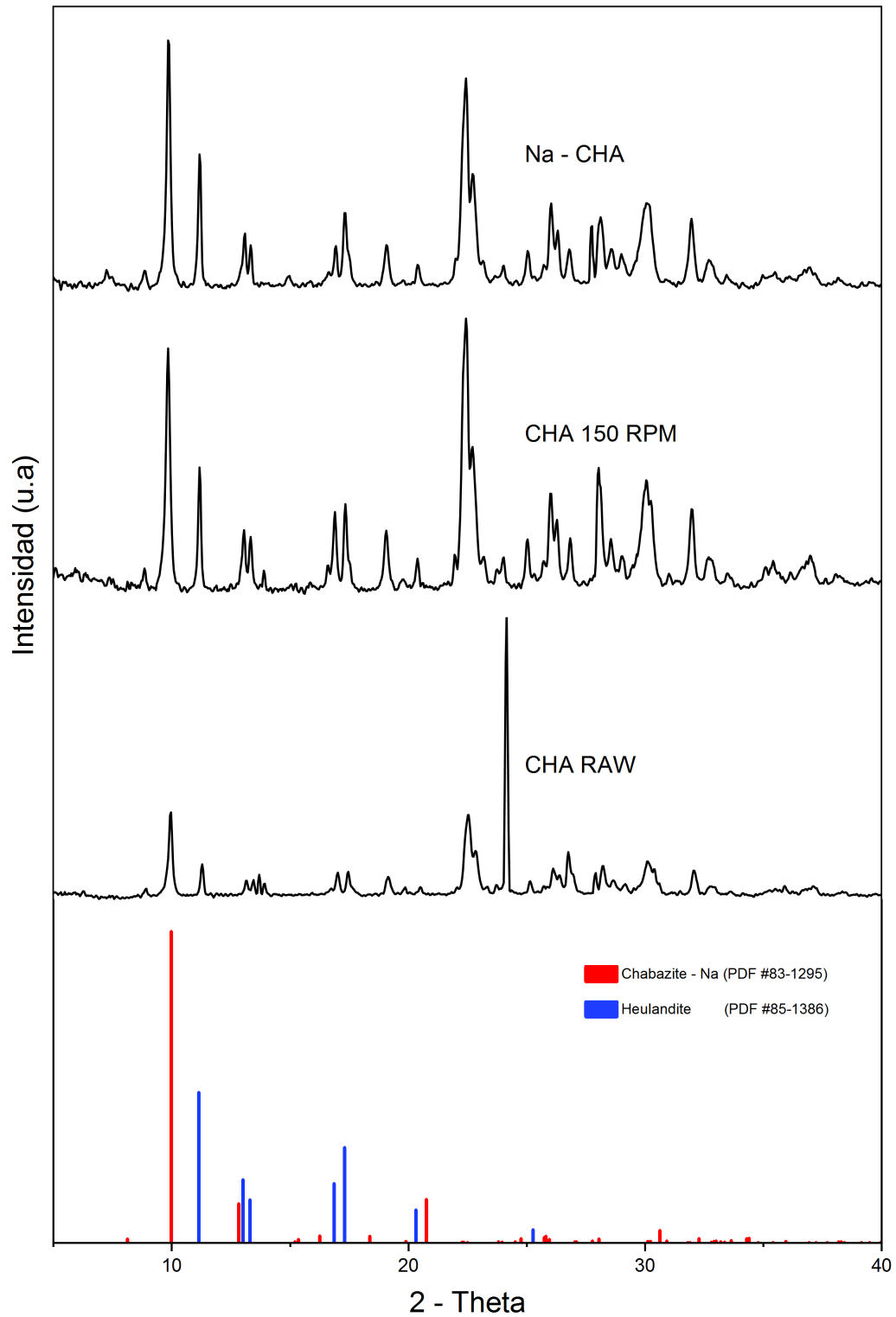


Figura 4.5. Patrones de difracción de rayos X de las fracciones de chabasita obtenidas en diferentes etapas del proceso.

4.2. Microscopia electrónica de barrido (MEB)/ Espectroscopia de dispersión de energía de rayos X (EDX)

Mediante esta técnica de caracterización se obtuvo información topográfica y composicional de las muestras intercambiadas. Al conocer la composición elemental de la muestra es posible determinar el impacto del método de intercambio catiónico (cantidad del catión incorporada) así como la relación Si/Al, Si/Na, Si/Ca de la muestra sobre la superficie.

En las figuras 4.6 - 4.9 se presentan las imágenes SEM de las muestras CHA RAW, CHA 150 RPM y Na - CHA.

Como puede observarse, la morfología de la muestra CHA RAW (Figura 4.6) consiste en partículas angulares de diferentes tamaños con una superficie rugosa, ordenadas de forma irregular formado de partículas más pequeñas. En la muestra CHA 150 RPM (Figura 4.7) se observan los cristales de las finas partículas de CHA ($< 1\mu$). La figura 4.8 y 4.9 muestran la chabasita intercambiada con sodio a diferentes ampliaciones.

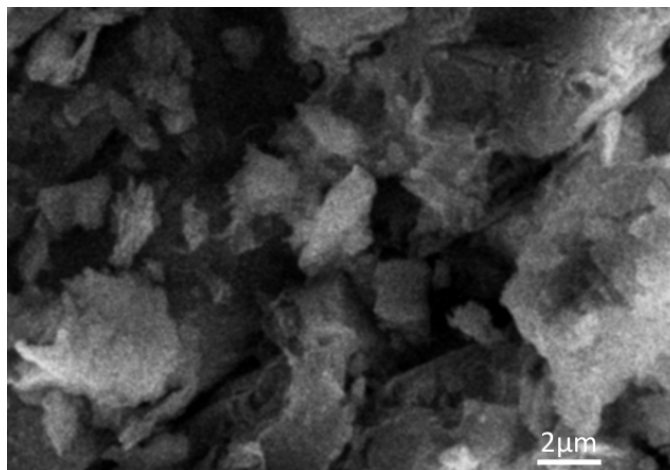


Figura 4.6. Micrografías SEM de CHA RAW.

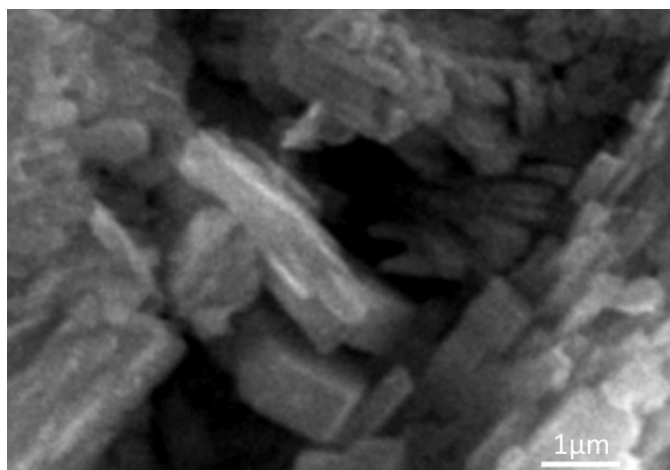


Figura 4.7. Micrografías SEM de CHA 150 RPM.

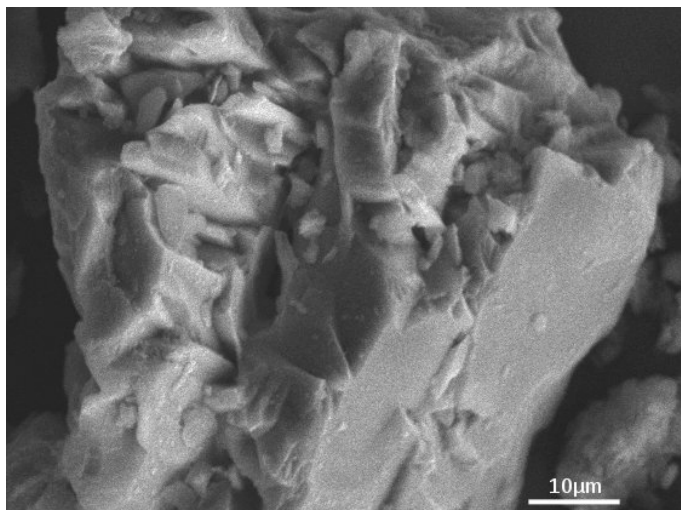


Figura 4.8. Micrografía SEM de CHA intercambiada con sodio 2.5 M.

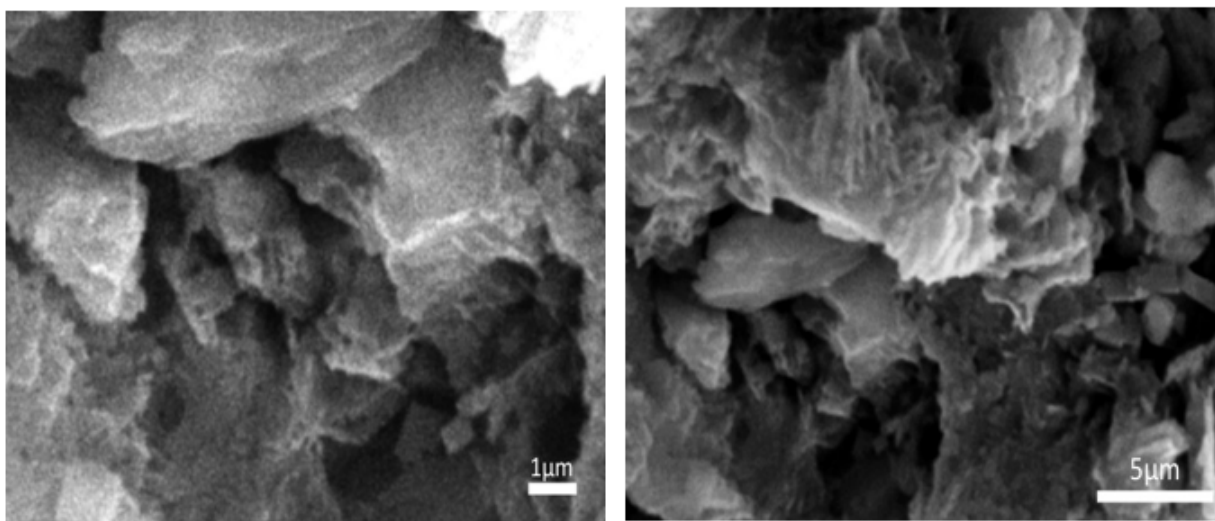


Figura 4.9. Micrografías SEM de CHA intercambiada con sodio 2.5 M.

4.2.1. Análisis elemental (EDX)

El análisis elemental se realizó mediante espectroscopia de dispersión de energía de rayos X (EDX, por sus siglas en inglés) la cual ayudó a determinar la composición elemental semi - cuantitativo de la muestra en la superficie del material poroso.

Los resultados se pueden observar en la tabla 4.2, en donde se muestra el porcentaje en peso de sodio para cada muestra.

De acuerdo con el análisis realizado, se puede concluir que el catión Na^+ fue incorporado de manera exitosa, tal como se puede observar en los resultados de la muestra Na - $\text{CHA}^{2.5 \text{ M}}$.

Tabla 4.2. Composición elemental de chabasita (wt %).

Elemento	CHA RAW	CHA 150 RPM	Na - CHA 2.5 M
O	56.14	50.49	55.14
Mg	0.84	0.62	-
Al	6.43	6.08	10.18
Si	30.89	27.97	25.55
K	1.75	2.97	0.83
Ca	2.99	11.87	2.78
Fe	0.95	-	-
Na	-	-	5.52
Si/Al	4.80	4.60	2.50

4.3. Adsorción de N_2 a 77 K en un solo punto

El área superficial específica de un material adsorbente es un parámetro muy importante, ya que existe una relación muy estrecha entre esta y la capacidad de adsorción.

De acuerdo con algunos reportes, se sabe que el área superficial de la chabasita se encuentra desde los 17 hasta los 70 m^2/g (Hong et al., 2014). En la tabla 4.3 se presentan los resultados de área superficial específica de la chabasita.

Tabla 4.3. Resultados de área superficial específica de la chabasita

Muestra	Área específica (m ² /g)
CHA RAW	11.81
CHA 0 RPM	20.07
CHA 50 RPM	19.51
CHA 100 RPM	19.64
CHA 150 RPM	20.19
CHA 200 RPM	17.96
CHA 300 RPM	14.76
CHA 600 RPM	13.99
Na ^{2.5M} - CHA 150 RPM	16.06

El cambio sustancial del área superficial entre la muestra CHA RAW y las fracciones se debe a que la muestra tratada físicamente logró eliminar las impurezas de la fase cristalina, por lo que el área superficial aumenta considerablemente.

En la muestra CHA 150 RPM se observa una mayor pureza de la fase cristalina, un tamaño de cristal pequeño y la mayor área superficial, por lo que se procedió a realizar los intercambios iónicos con esta fracción recuperada.

La diferencia entre el área superficial de la muestra CHA RAW y las fracciones obtenidas mediante proceso físico es considerable, por lo que se concluye que los parámetros de mayor impacto en la capacidad de adsorción del material son la purificación física así como el intercambio catiónico con sodio.

El área superficial esta relacionada con el tamaño de cristal del material, sin embargo, otros factores, tales como el tamaño de poro, volumen de poro, tipo de poro, afinidad electrónica así como el adsorbato, influyen en el proceso de adsorción. El resultado obtenido en el área superficial puede atribuirse a la pureza del material. Como se puede observar, el material prístino exhibe un área superficial baja en comparación con las muestras tratadas físicamente (Tabla 4.2). Se observa una curvatura en los resultados, en donde el material óptimo para realizar los intercambios es CHA 150 RPM debido al

pequeño tamaño de cristal y mayor área superficial.

En las siguientes muestras (200 - 600 RPM) se logran observar tamaños de cristal aún más pequeños, sin embargo, también se observa un decremento en el área superficial debido a que el material comienza a modificarse presentando una nueva fase cristalina identificada como carbonato de calcio (PDF 88 - 1807), tal como puede ser observado en la figura 4.3. Esta nueva fase cristalina en las muestras 200 - 600 RPM, se atribuye a que el tratamiento físico se lleva a cabo a altas revoluciones, por lo tanto, se vuelven fracciones más pesadas arrastrando impurezas, en este caso, carbonatos, debido a su densidad (2.71 g/cm^3), en comparación con las densidades de las otras fases presentes (chabasita 2.1 g/cm^3 , heulandita 2.16 g/cm^3) tal como se puede observar en la tabla 1.7 (sección 1.2.7.2).

Los valores bajos en el área superficial específica se atribuyen a que en la muestra, principalmente constituida por microporos, la adsorción de N_2 no se ve favorecida.

4.4. Análisis Termogravimétrico (ATG)

La adsorción de CO_2 fue estudiada en diferentes zeolitas intercambiadas catiónicamente tipo chabasita natural. Esta zeolita estudiada entra dentro de la categoría de tamices moleculares, debido a su tamaño de poro, es decir, tiene aperturas de poro de $3.6 \times 4.1 \text{ \AA}$, por lo que no puede adsorber moléculas con un diámetro cinético mayor que 4.3 \AA (Szostak, 1992a). El CO_2 tiene un diámetro cinético de 3.9 \AA (Siriwardane et al., 2003), es por eso que el diámetro del poro es suficiente para que el CO_2 penetre en los canales de la zeolita.

De acuerdo con los análisis realizados en el equipo ATG, se obtuvieron los resultados mostrados en la tabla 4.4. Estos análisis se realizaron en la fracción obtenida a 150 revoluciones por minuto (RPM) en base en los criterios de selección abordados ante-

riormente. La presión parcial que se toma en cuenta es la promedio de la ciudad de Puebla, México, de 590 mmHg.

Las muestras analizadas solo con el tratamiento ácido mostraron una disminución de la capacidad de intercambio iónico debido a que este método induce a la desaluminización de las mismas. Las muestras a las que fueron sometidas a tratamiento físico y posteriormente tratamiento ácido, mejoraron su capacidad de adsorción de CO₂, sin embargo, la capacidad de adsorción es mayor en las zeolitas evaluadas que solo fueron tratadas físicamente e intercambiadas sin algún tratamiento ácido.

4.4.1. Calcinación de CHA

Se examinó el proceso de deshidratación de la zeolita chabasita con la primera derivada (Figura 4.10). La curva de la derivada nos da información del intervalo de temperatura a la cual se ha producido la mayor pérdida de peso. La deshidratación de la zeolita tipo chabasita se lleva a cabo en tres etapas. En la primera etapa se lleva a cabo la deshidratación del agua superficial o fisisorbida (agua interpartícula), esto ocurre en los primeros 200°C. En la segunda etapa se deshidrata el agua que se encuentra confinada dentro de los poros (agua intrapartícula), esta etapa se lleva a cabo en el intervalo de 200 a 450°C. En la tercera fase se encuentra la deshidratación debido a la pérdida de agua estructural (agua inter e intra cristalina), por lo que se debe trabajar a temperaturas inferiores a 450°C para no comprometer la resistencia estructural de material.

Tabla 4.4. Capacidad de adsorción de CO₂ en zeolita tipo chabasita a una presión parcial de 590 mmHg por adsorción dinámica en ATG.

Tipo de zeolita	Temperatura, T (K)	Capacidad, ($mmol g^{-1}$)
Chabasita cruda		
CHA - RAW	318	1.74
Chabasita fracción física		
CHA - 150 RPM	318	1.97
Chabasita con tratamiento ácido e intercambiada con sodio		
Na ^{2.50M} - CHA ^{0.001M H⁺}	318	2.52
Na ^{2.00M} - CHA ^{0.018M H⁺}	318	2.44
Na ^{2.50M} - CHA ^{0.050M H⁺}	318	2.46
Na ^{0.25M} - CHA ^{0.100M H⁺}	318	2.08
Na ^{2.00M} - CHA ^{0.100M H⁺}	318	2.31
Na ^{2.00M} - CHA ^{0.500M H⁺}	318	1.76
Chabasita sin tratamiento ácido e intercambiada con sodio		
Na ^{0.12M} - CHA	318	2.22
Na ^{2.00M} - CHA	318	2.53
Na ^{2.50M} - CHA	318	2.60
Na ^{2.50M} - CHA	313	2.70
Na ^{3.00M} - CHA	318	2.45
Na ^{4.00M} - CHA	318	2.46
Chabasita con tratamiento ácido e intercambiada con calcio		
Ca ^{0.25M} - CHA ^{0.100M H⁺}	318	1.78
Ca ^{2.00M} - CHA ^{0.100M H⁺}	318	2.04
Ca ^{2.00M} - CHA ^{0.500M H⁺}	318	1.67
Chabasita sin tratamiento ácido e intercambiada con calcio		
Ca ^{0.125M} - CHA	318	1.92
Ca ^{2.00M} - CHA	318	2.31
Ca ^{2.50M} - CHA	318	2.22
Ca ^{3.00M} - CHA	318	2.22
Ca ^{4.00M} - CHA	318	2.21
Chabasita sin tratamiento ácido e intercambiada con potasio		
K ^{2.00M} - CHA	318	2.02
K ^{2.50M} - CHA	318	1.92
K ^{3.00M} - CHA	318	1.75
K ^{4.00M} - CHA	318	1.66

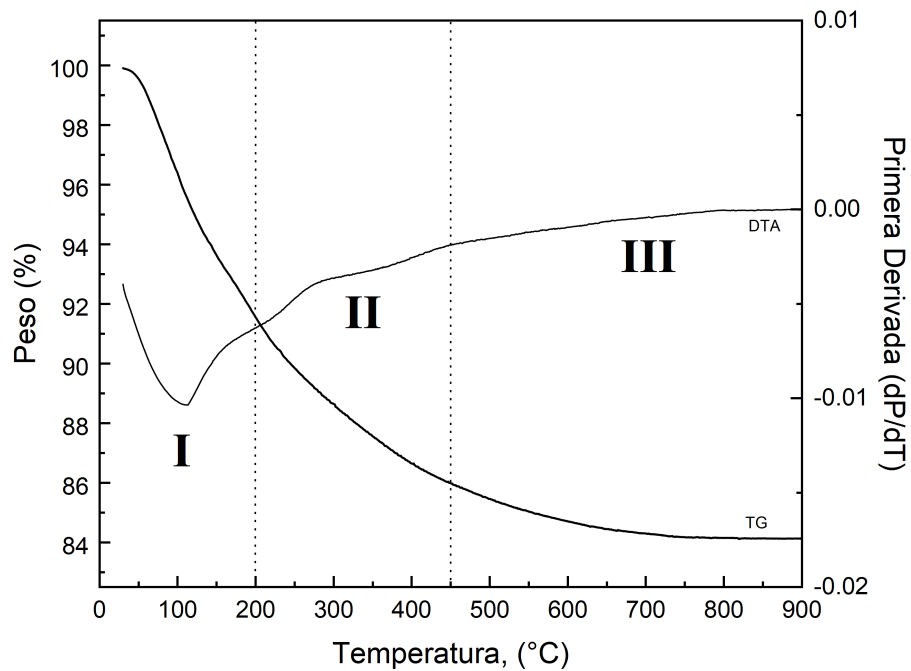


Figura 4.10. Análisis termogravimétrico de la calcinación de la chabasita.

De acuerdo con Landbouwhogeschool, existen tres tipos de deshidratación en zeolitas (Landbouwhogeschool, 1974):

I. Este tipo de deshidratación ocurre en un rango de temperatura corto con una pérdida de peso pronunciada en la curva del DTA. Esta pérdida de peso es seguida instantáneamente por una transformación de fase o por al menos un cambio en las dimensiones de la celda unitaria.

II. Este tipo de deshidratación ocurre de forma consecutiva a la anterior en un rango de temperatura mayor. Este paso implica la adaptación en las distancias moleculares intracristalinas y por consiguiente, en las fuerzas de unión.

III. La deshidratación en esta etapa es gradual, sin ver picos pronunciados, cada vez

se van haciendo mas pequeños.

Smith (1968) sugiere que en los poros de la zeolita el agua puede ser almacenada en varias capas de la superficie interna.

4.4.1.1. Evaluación de fracciones físicas

Se presentan los termogramas correspondientes de las fracciones obtenidas mediante el proceso de purificación física, en donde, mediante la técnica de flotación espumante se realizó la separación por densidades de las diferentes fracciones a 0, 50, 100, 150, 200, 300 y 600 RPM (Figura 4.11).

En la tabla 4.5 se observa las pérdidas de agua de la zeolita chabasita a 150°C y 400°C.

Tabla 4.5. Contenido de agua de fracciones físicas.

Fracción de chabasita	%W, 150 °C	%W, 400 °C
0 RPM	5.70	12.9
50 RPM	4.95	13.19
100 RPM	5.93	13.16
150 RPM	6.26	13.38
200 RPM	5.33	12.34
300 RPM	5.34	11.68
600 RPM	4.89	10.76
Na ^{2.5M} - CHA	6.00	12.88

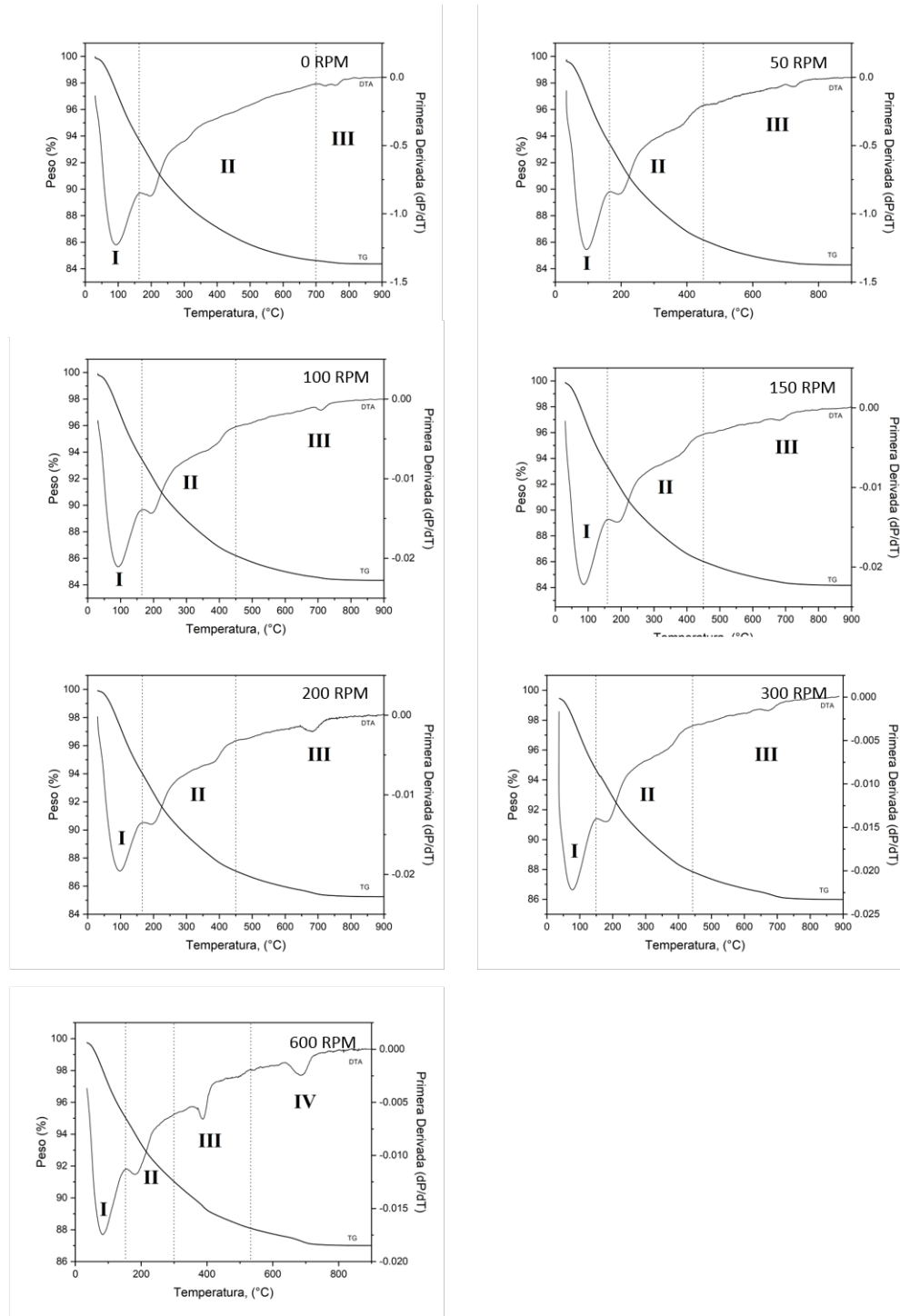


Figura 4.11. Termogramas de las fracciones físicas 0 - 600 RPM de la zeolita tipo chabasita

4.4.2. Intercambio iónico en CHA

Para estudiar la influencia de algunas variables en la mejora de la capacidad de adsorción de la zeolita natural chabasita, se varió la concentración del ácido, el tipo de catión a intercambiar así como la concentración del catión intercambiado.

La capacidad de adsorción de la zeolita depende del catión intercambiado en la estructura, ya que este determina el tamaño de poro. De acuerdo con los resultados, la mejora de la capacidad de adsorción de la chabasita ocurre desde el tratamiento físico, al rededor de un 13 % (respecto a la chabasita cruda) desde 1.74 a 2.01 mmol/g tal como observamos en la figura 4.12.

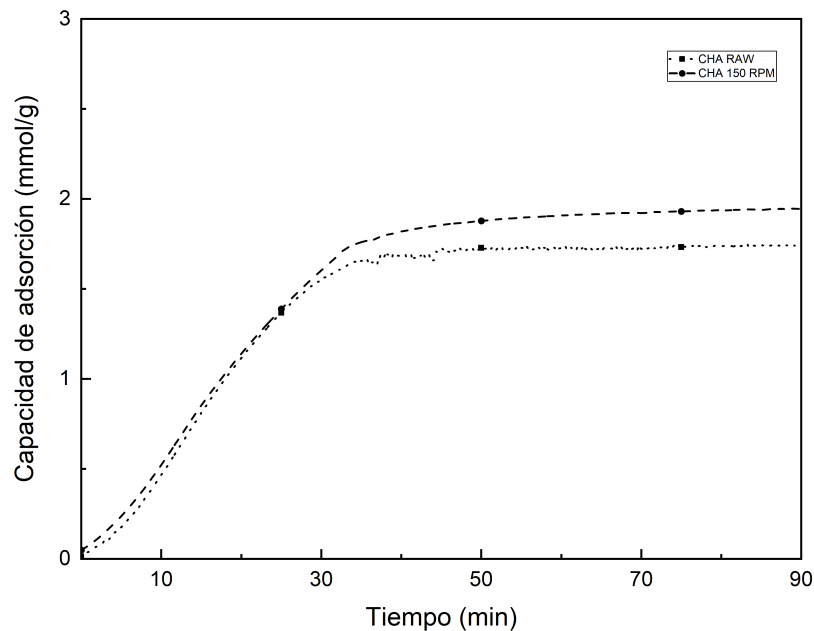


Figura 4.12. Termograma de sorción dinámica de chabasita cruda vs chabasita tratada físicamente.

El material con mejor desempeño fue la zeolita intercambiada con sodio a 2.5 M, a concentraciones superiores de este catión no se presentan mayores capacidades de adsorción, debido a que hay un punto en donde la capacidad de adsorción ya no aumenta debido a la ausencia de átomos de aluminio a intercambiar, es decir, está limitado por su capacidad de intercambio iónico (Tabla 1.8). El catión que generó un menor efecto fue potasio, ya que no incrementó la capacidad de adsorción de CO₂ debido al radio iónico de la molécula y al pequeño tamaño de poro de la zeolita chabasita.

Con base en lo anterior, la adsorción fue en el siguiente orden: Na > Ca > K.

Estos resultados concuerdan con lo reportado en el trabajo de Siriwardane en donde realizó intercambios iónicos en zeolitas naturales tipo chabasita y clinoptilolita, donde observó que la zeolita natural con mayor concentración de sodio y mayor área superficial mostró la mayor capacidad de adsorción de CO₂, la mejor separación de CO₂ de mezclas de gases así como mayor velocidad de adsorción (Siriwardane et al., 2003). Las diferencias en las capacidades de adsorción entre la zeolita intercambiada con el mismo catión están relacionadas con las diferencias en la naturaleza química de la superficie, debido a que el tamaño de poro sigue siendo el mismo en el material.

4.4.2.1. Na - CHA

El intercambio iónico de la chabasita con sodio fue el que mejor capacidad de adsorción mostró. En la figura 4.13 se muestra los isothermas de adsorción de la chabasita intercambiada con sodio. Se logró mejorar la capacidad de adsorción de este material de 1.7 (material crudo) a 2.7 mmol/g (chabasita intercambiada con sodio a 313 K). De la tabla 1.6, comparamos que el presente trabajo supera la capacidad de adsorción de la zeolita sintética 13X, y se encuentra cerca del intervalo de los otros materiales. Sin embargo, se tiene que considerar que esas evaluaciones se llevaron a cabo a temperaturas que van desde 293 K, mientras que en el presente trabajo, se llevó a cabo a temperaturas de 313 K. La presión relativa del sistema también influye, ya que esos análisis fueron llevados a cabo a una presión relativa de CO₂ de 760 mmHg, mientras que el presente trabajo fue realizado a una presión relativa de CO₂ de 590 mmHg.

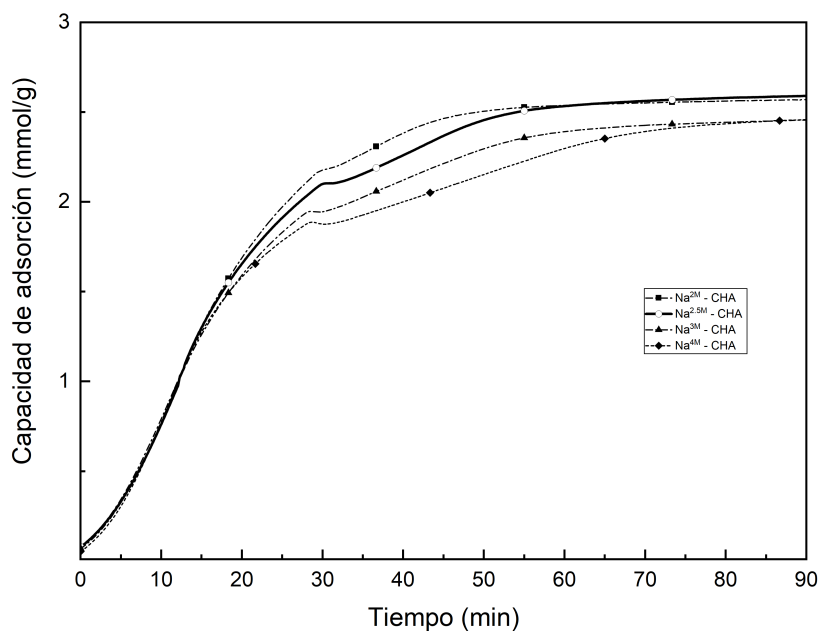


Figura 4.13. Termograma de sorción dinámica de zeolita CHA intercambiada con sodio.

Ciclado de Na - CHA. Se realizó un análisis para determinar si el material se mantenía estable después de cierta cantidad de ciclos. La figura 4.14 muestra el efecto del número de ciclos del proceso de adsorción - desorción en el cambio de porcentaje peso, y la figura 4.15 muestra el efecto de los números de ciclos del proceso de adsorción - desorción en la capacidad de adsorción de la chabasita.

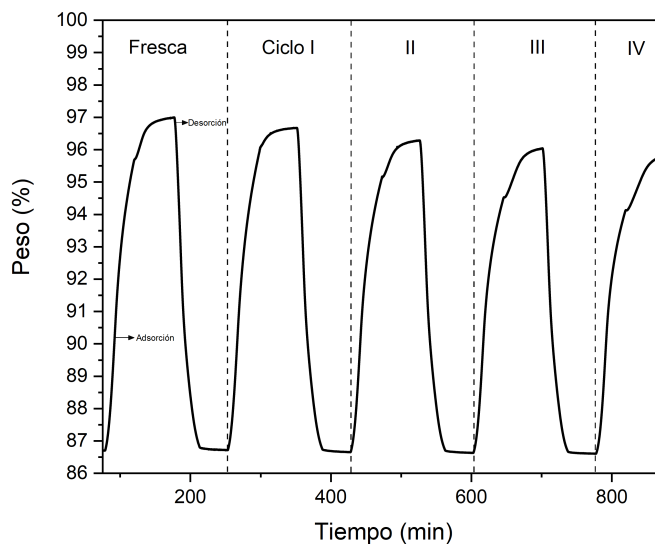


Figura 4.14. Ciclos de sorción dinámica de zeolita CHA intercambiada con sodio.

Cinco ciclos fueron llevados a cabo para determinar el comportamiento y desempeño del material en el proceso de regeneración. El proceso de adsorción fue llevado a cabo a una temperatura de 40°C. Después de 5 ciclos, las isothermas de adsorción disminuyen un 10% en la capacidad de adsorción, manteniéndose en un nivel de 2.41 mmol/g (la capacidad de adsorción inicial fue de 2.7 mmol/g), esto indica que el material no está teniendo cambios durante los ciclos de adsorción. Sin embargo, es necesario enfatizar que el proceso de desorción/activación fue llevado a cabo a una temperatura de 400°C, por lo que influyó la capacidad de regeneración del material, ya que se está trabajando a

la temperatura límite del material. Para mejorar la eficiencia de la zeolita, será necesario llevar a cabo la regeneración a una temperatura más baja (150 - 200 °C).

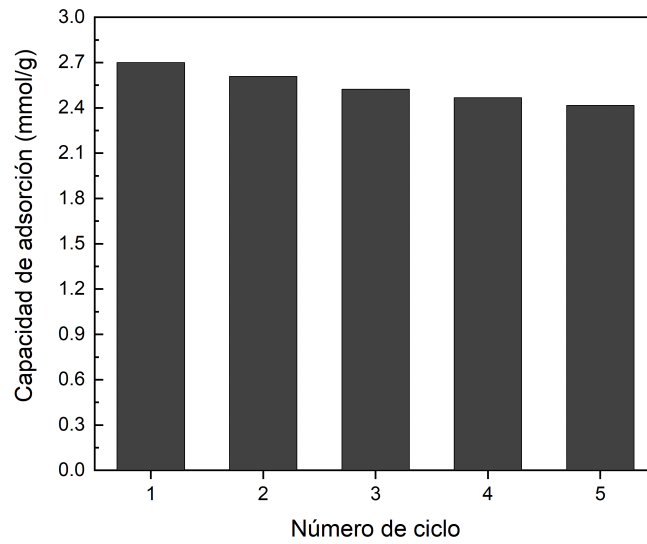


Figura 4.15. Ciclos de sorción dinámica de zeolita CHA intercambiada con sodio.

4.4.2.2. Ca - CHA

El intercambio iónico de la chabasita con calcio fue el que mostró una capacidad de adsorción más baja en comparación con la chabasita intercambiada con sodio. En la figura 4.16 se muestra los isothermas de adsorción de la chabasita intercambiada con calcio.

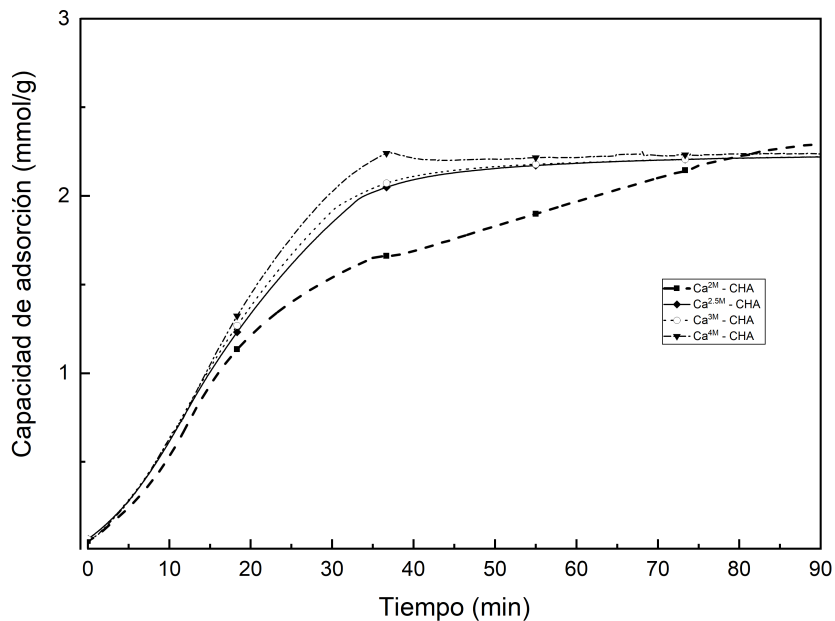


Figura 4.16. Termograma de sorción dinámica de zeolita CHA intercambiada con calcio.

4.4.2.3. K - CHA

En la figura 4.17 se puede observar los isothermas de adsorción de la chabasita intercambiada con potasio donde fácilmente se logra ver que la afinidad de este catión a este tipo de zeolita no es muy alta, esto es debido al tamaño de poro pequeño de la chabasita y al gran radio iónico mayor del potasio.

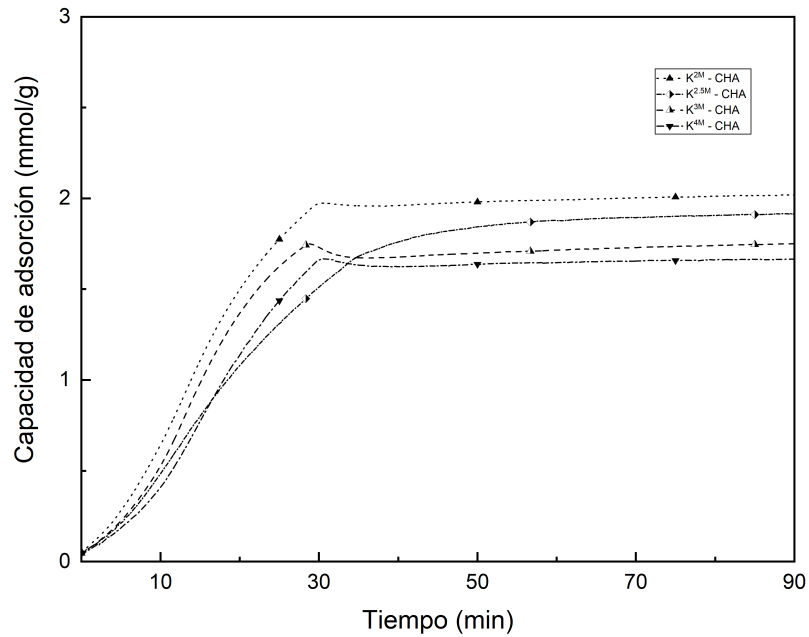


Figura 4.17. Termograma de sorción dinámica de zeolita CHA intercambiada con K.

4.4.3. Comparación de zeolita intercambiada iónicamente vs zeolitas comerciales

Se realizó la evaluación de la zeolita comercial chabasita AW - 500 en conjunto con las zeolitas sintéticas 13X y 5A con fines comparativos. La zeolita comercial natural mas conocida se explota del yacimiento en Bowie (arizona), la cual se compone principalmente de zeolita tipo chabasita, sin embargo, también hay presencia de clinoptilolita y erionita. La zeolita 13X consistentemente demostró una mayor capacidad de adsorción que la zeolita 5A, AW - 500 y chabasita acondicionada Na - $\text{CHA}^{2.5M}$ (6.42, 4.36, 3.07 y 2.7 mmol/g, respectivamente (Tabla 4.6)).

Tabla 4.6. Capacidad de adsorción de CO₂ en zeolitas sintéticas y comerciales a una presión parcial de 590 mmHg por adsorción dinámica en ATG.

Tipo de zeolita	Temperatura, T (K)	Capacidad (mmol/g)
Na - CHA ^{2.5M}	318	2.7
AW - 500	318	3.07
5A	318	4.36
13X	318	6.42

AW - 500 Esta zeolita comercial se analizó con el fin de tomarla como punto de referencia en la comparación de la capacidad de adsorción de CO₂. La AW - 500 en forma de pellet, presentó una capacidad de adsorción de 3.07 mmol/g de CO₂ (Figura 4.18) a una temperatura de 45°C.

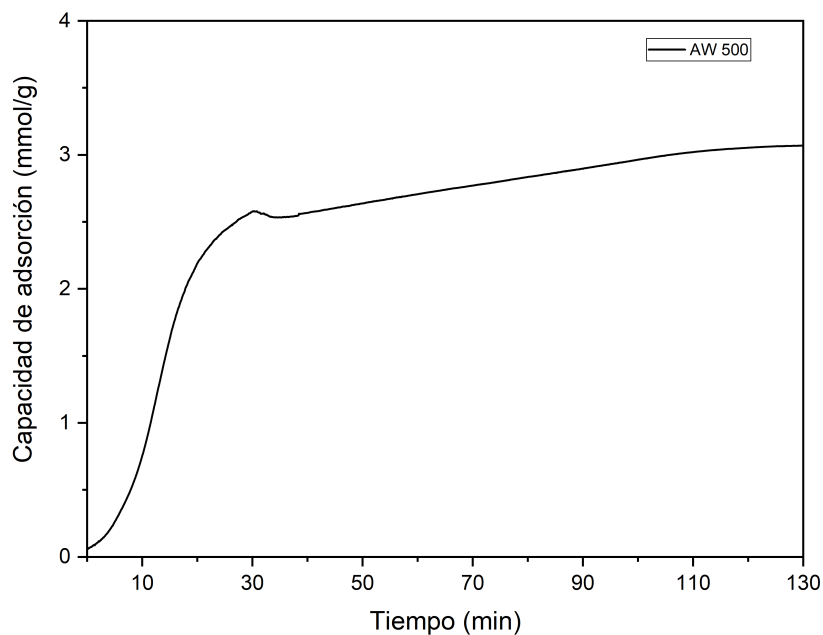


Figura 4.18. Termograma de sorción dinámica de zeolita AW - 500 en pellet.

13X Esta zeolita sintética exhibió una capacidad de adsorción de 6.42 mmol/g (Figura 4.19).

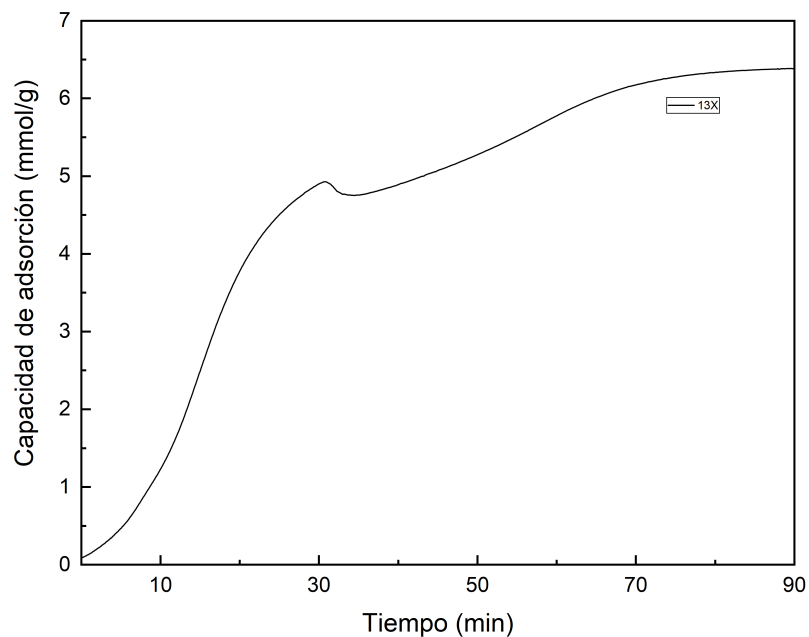


Figura 4.19. Termograma de sorción dinámica de zeolita 13X.

Tabla 4.7. Capacidad de adsorción de CO₂ en zeolita sintética 13X a una presión parcial de 590 mmHg por adsorción dinámica en ATG.

Tipo de zeolita	Temperatura, T (K)	Capacidad (mmol/g)
13X	318	6.42
Na ^{0.125M} - 13X	318	6.50
Na ^{0.250M} - 13X	318	6.91
Na ^{0.500M} - 13X	318	6.38
Na ^{1.000M} - 13X	318	6.28

5A En esta zeolita, se mostraron diversos resultados de acuerdo al catión intercambiado así como la concentración del tratamiento ácido. La forma 5A sin algún intercambio realizado, mostró una capacidad de adsorción de 4.36 mmol/g (Figura 4.20). El material con mejor desempeño fue la zeolita intercambiada con calcio a 0.125 M. El catión con peor rendimiento fue potasio, ya que no incrementó la capacidad de adsorción de CO_2 debido al impedimento en los canales de la estructura bloqueado por los iones potasio y al pequeño tamaño de poro de la zeolita 5A. La adsorción se mejoró en el siguiente orden: $\text{Ca} > \text{Na} > \text{K}$.

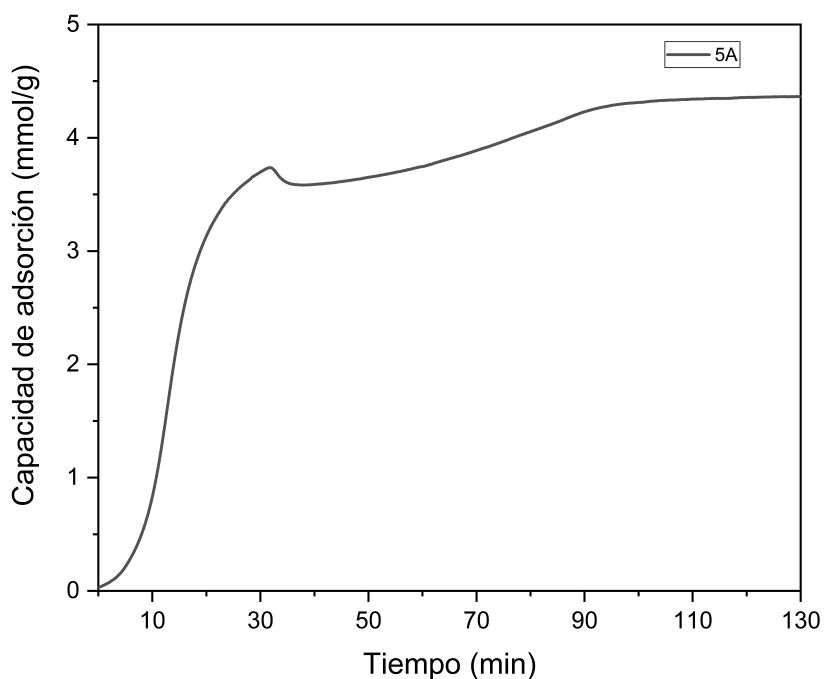


Figura 4.20. Termograma de sorción dinámica de zeolita 5A.

Tabla 4.8. Capacidad de adsorción de CO₂ en zeolita sintética 5A a una presión parcial de 590 mmHg por adsorción dinámica en ATG.

Tipo de zeolita	Temperatura, T (K)	Capacidad (mmol/g)
5A	318	4.36
Ca ^{0.125M} - 5A	318	4.75
Ca ^{0.250M} - 5A	318	4.72
Ca ^{0.500M} - 5A	318	4.56
Ca ^{1.000M} - 5A	318	4.68
Na ^{0.125M} - 5A	318	4.48
Na ^{0.250M} - 5A	318	4.21
Na ^{0.500M} - 5A	318	4.24
Na ^{1.000M} - 5A	318	4.66
K ^{0.125M} - 5A	318	4.29
K ^{0.250M} - 5A	318	4.26
K ^{0.500M} - 5A	318	4.16
K ^{1.000M} - 5A	318	3.96

Na - 5A La Na - 5A^{0.125M} mostró una capacidad de adsorción de 4.48 mmol/g, mientras que en la zeolita Na - 5A^{0.25M} se observó una capacidad de adsorción de 4.21 mmol/g y la forma Na - 5A^{0.5M} exhibió una capacidad de adsorción de 4.24 mmol/g. La forma Na - 5A^{1M} mostró una capacidad de adsorción de 4.66 mmol/g (Figura 4.21). Se deduce que debido al radio iónico del Na⁺ y el tamaño de poro menor de la 5A, las cavidades estructurales de la zeolita no dan lugar a la mejora de la capacidad de adsorción de CO₂.

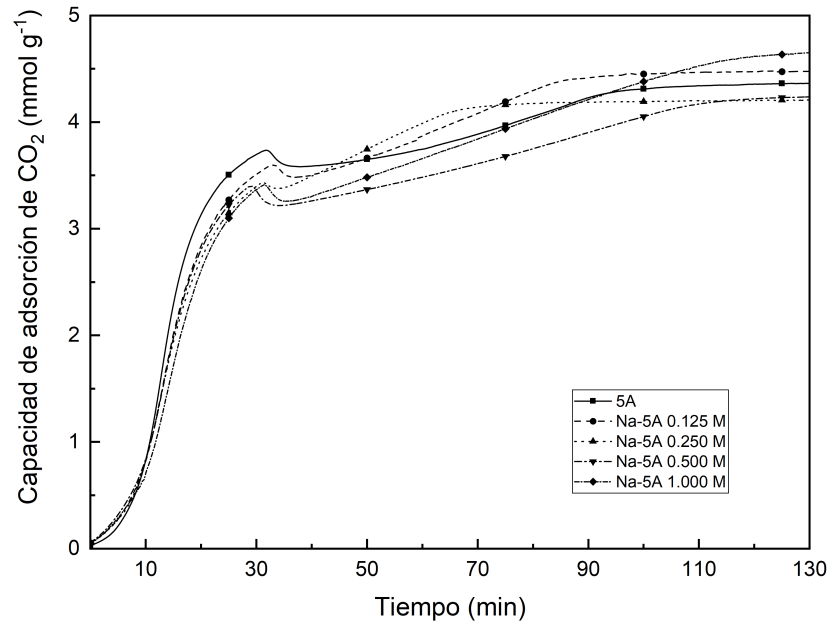


Figura 4.21. Termograma de sorción dinámica de zeolita 5A intercambiada con Na.

Ca - 5A En la forma intercambiada con calcio, se mostró un claro aumento a la capacidad de adsorción de O_2 . La zeolita $Ca - 5A^{0.125M}$ exhibió una capacidad de adsorción de 4.75 mmol/g mientras que en la $Ca - 5A^{0.5M}$ se observó una capacidad de adsorción de 4.56 mmol/g. La $Ca - 5A^{0.25M}$ mostró una capacidad de adsorción de 4.72 mmol/g mientras que la $Ca - 5A^{0.5M}$ mostró una capacidad de adsorción de 4.56 mmol/g. La $Ca - 5A^{1M}$ mostró una capacidad de adsorción de 4.68 mmol/g (Figura 4.22). El mejor resultado se obtuvo a una concentración baja de calcio.

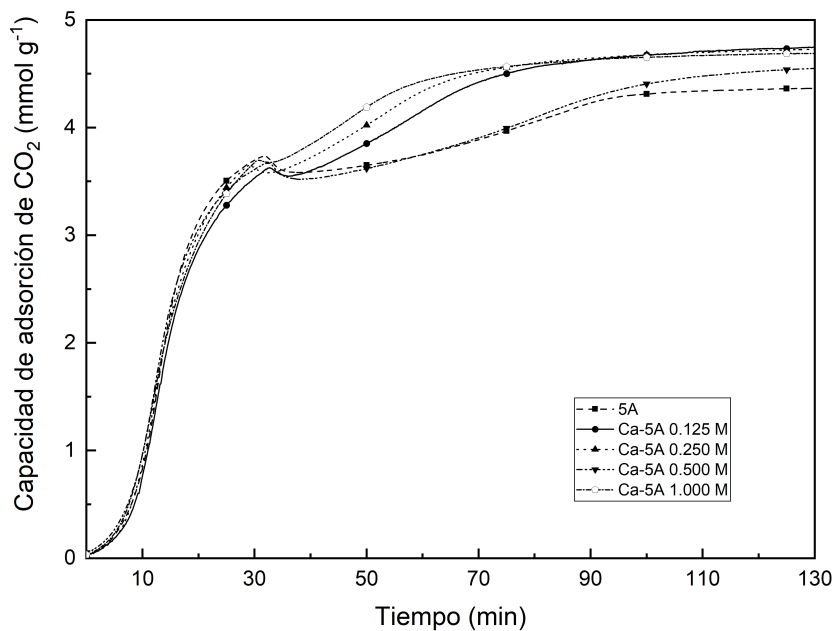


Figura 4.22. Termograma de sorción dinámica de zeolita 5A intercambiada con Ca.

K - 5A En la forma intercambiada con potasio, claramente podemos observar que el tamaño de radio iónico afecta la capacidad de adsorción de la zeolita saturando los poros. Aún intercambiando parcialmente la estructura, esta se satura (Figura 4.23).

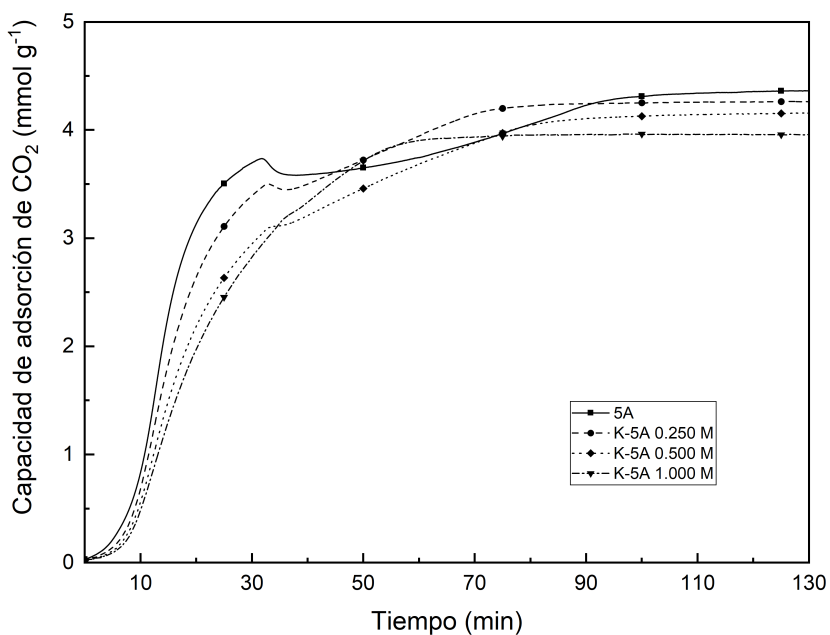


Figura 4.23. Termograma de sorción dinámica de zeolita 5A intercambiada con K.

Ciclado de 5A Se realizó un análisis para determinar si el material se mantenía estable después de cierta cantidad de ciclos. La figura 4.24 muestra el efecto del número de ciclos del proceso de adsorción - desorción en el cambio de porcentaje peso y la figura 4.25 muestra el efecto de los números de ciclos del proceso de adsorción - desorción en la capacidad de adsorción de la zeolita tipo A. Cinco ciclos fueron llevados a cabo para determinar el comportamiento y desempeño del material en el proceso de regeneración.

Después de 5 ciclos, los isotermas de adsorción permanecen estables manteniéndose en un alto nivel de 4.17 mmol/g (la capacidad de adsorción inicial fue de 4.30 mmol/g), esto indica que el material no está teniendo cambios durante los ciclos de adsorción y que tiene una gran habilidad de regeneración, por lo que su uso puede ser aplicado en varios ciclos indicando su potencial aplicación para la captura de CO₂. El proceso de adsorción fue llevado a cabo a una temperatura de 45°C y el proceso de desorción/activación fue

llevado a cabo a una temperatura de 400°C.

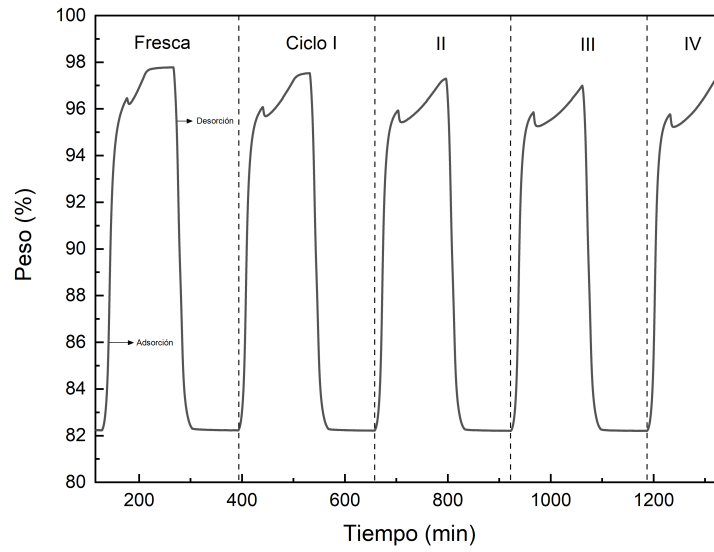


Figura 4.24. Ciclos de isotermas de adsorción de zeolita 5A.

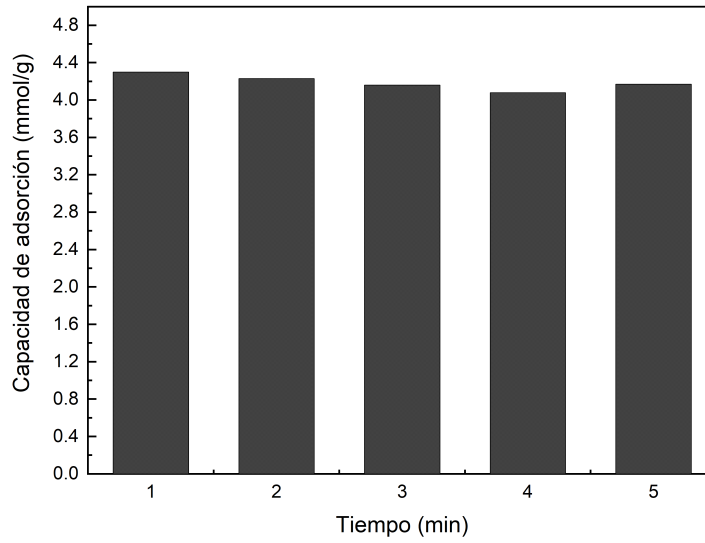


Figura 4.25. Ciclos de isotermas de adsorción de zeolita 5A.

Capítulo V

Conclusiones

Los resultados obtenidos en este trabajo permitieron identificar los factores que influyen la capacidad de captura de CO₂ en la zeolita natural chabasita con el fin de mejorar sus propiedades adsorptivas.

- Se logró mejorar la capacidad de adsorción de CO₂ de la chabasita de 1.7 a 2.7 mmol/g, un incremento del 58 %, muy próximo a los valores reportados en adsorbentes industriales.
- En la zeolita tipo chabasita se logró observar la preferencia de adsorción de CO₂ en el siguiente orden: Na > Ca > K.
- La fracción del tratamiento físico a 150 RPM con tratamiento químico intercambiado con sodio Na^{2.5M} - CHA, demostró la mejor capacidad de adsorción de CO₂ (2.7 mmol/g)
- Es preferible realizar el intercambio iónico solo haciendo tratamiento físico a la

muestra (moltura, tamizado, separación magnética y separación por densidades) sin tratamiento ácido.

- La incorporación del catión Na^+ se evidenció mediante DRX, tras el corrimiento de las reflexiones a la izquierda, aumentó en el tamaño de cristal así como el decremento en los parámetros de red a y c .
- El área superficial disminuye al aumentar el tamaño de cristal de la fase chabasita.
- El ácido clorhídrico mejora la capacidad de adsorción respecto a la zeolita natural CHA - RAW, sin embargo, los resultados obtenidos confirman y validan que, con el tratamiento físico se alcanza una mayor capacidad de adsorción comparada con la muestra a la que se le realizaron ambos tratamientos (físico y químico).

5.1. Recomendaciones

Para darle continuidad a este proyecto de investigación, se propone estudiar la clinoptilolita intercambiada cationicamente para adsorción de CO_2 , así como complementar este trabajo realizando el intercambio con litio.

Referencias

- Adeniyi, P., Muhammad, Y., Yakub, I., & Yousif, A. (2017). Synthesis and characterization of sulfated hierarchical nanoporous faujasite zeolite for efficient transesterification of shea butter. *Journal of Cleaner Production*, 142(4), 1987–1993.
- Askeland, D. R. (2012). *Difracción de rayos x*. 6ta edition.
- Barrer (1938). R.M. ; Proc. Roy. , London,. *A-167*, (pp. 393).
- Barrer, R. M., Davies, J. A., & Rees, L. V. C. (1969). Thermodynamics and thermochemistry of cation exchange thermochemistry chabazite. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 31(1), 219–232.
- Baur, G. B., Héroguel, F., Spring, J., Luterbacher, J. S., & Kiwi-minsker, L. (2016). Hydrothermally-treated Na-X as efficient adsorbents for butadiene removal. *Chemical Engineering Journal*, 288, 19–27.
- Borai, E. H., Harjula, R., Manileen, L., & Paaajanen, A. (2009). Efficient removal of cesium from low-level radioactive liquid waste using natural and impregnated

- zeolite minerals. *Journal of Hazardous Materials*, 172(2009), 416–422.
- Bosch, P., Olguín, M. T., & Bulbulian, S. (2011). *Zeolitas naturales. Características, propiedades y usos*. UNAM.
- Breck, D. W. (1974). Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry and Use. *John Wiley & Sons, New York, USA*.
- Breck, D. W., Eversole, W. G., & Milton, R. M. (1956). New synthetic crystalline zeolites. *J. Am. Chem. Soc.*, 78, 2338.
- Cheetham, A. & Day, P. (1992). *Solid State Chemistry: Compounds*. New York: Oxford University Press, 2 edition.
- Chester, A. W. & Derouane, E. G. (2009). *Zeolite Characterization and Catalysis*, volume 1.
- Chowdhury, P., Bikkina, C., & Gumma, S. (2009). Gas Adsorption Properties of the Chromium-Based Metal Organic Framework MIL-101. *Journal of Physical Chemistry C*, 113(16), 6616–6621.
- Chu (1973). P.; U.S. Patent 3, 709, 979.
- Colella, C. & Gualtieri, A. F. (2007). Cronstedt's zeolite. *Microporous and Mesoporous Materials*, 105(3), 213–221.
- Colella, C. & Wise, W. S. (2014). The IZA Handbook of Natural Zeolites: A tool of knowledge on the most important family of porous minerals. *Microporous and Mesoporous Materials*, 189, 4–10.
- Costafreda, J. (2014). Tectosilicatos con características especiales: Las zeolitas naturales. *Rocas y Minerales Industriales*, (pp. 1–26).
- Cronstedt, A. (1756). Akad. Handb. , Stockholm. (18), 120.
- Engelen, C. W. R., Wolthuisen, J. P., & van Hooff, J. H. C. (1985). Reactions of propane over a bifunctional Pt/H-ZSM-5 catalyst. *Applied Catalysis*, 19(1), 153–163.

- Eprikashvili, L., Zautashvili, M., Kordzakhia, T., Pirtskhalava, N., Dzagania, M., Rubashvili, I., & Tsitsishvili, V. (2016). Intensification of bioproductivity of agricultural cultures by adding natural zeolites and brown coals into soils. *Annals of Agrarian Sciences*, 14(2), 67–71.
- Furukawa, H., Ko, N., Go, Y. B., Aratani, N., Choi, S. B., Choi, E., Yazaydin, A. Ö., Snurr, R. Q., O’Keeffe, M., Kim, J., & Yaghi, O. M. (2010). Ultrahigh porosity in metal-organic frameworks. *Science*, 329(5990), 424–428.
- Gomez, J. M. (2001). *Síntesis, caracterización y aplicaciones catalíticas de zeolitas básicas*. PhD thesis, Universidad Complutense de Madrid.
- Heo, Y. J., Zhang, Y., Rhee, K. Y., & Park, S. J. (2019). Synthesis of PAN/PVDF nanofiber composites-based carbon adsorbents for CO₂ capture. *Composites Part B: Engineering*, 156(1), 95–99.
- Hong, S.-h., Jang, M.-s., Cho, J., & Ahn, W.-s. (2014). Chabazite and zeolite 13X for CO₂ capture under high pressure. *Chemical Communications*, 50(38), 4927–4930.
- IZA (2018). International Zeolite Association.
- Johan, E., Yamada, T., Wazingwa, M., Kabwadza, P., Aono, H., & Matsue, N. (2015). Natural zeolites as potential materials for decontamination of radioactive cesium. *Procedia Environmental Sciences*, 28(1), 52–56.
- Külh, G. (1987). Crystallization of low-silica faujasite (SiO₂/Al₂O₃ ~ 2.0). 7(1), 451–457.
- Landbouwhogeschool, M. (1974). *The thermal dehydration of natural zeolites*. PhD thesis.
- Li, H., Shi, W.-y., Shao, H.-b., & Shao, M.-a. (2009). The remediation of the lead-polluted garden soil by natural zeolite. *Journal of Hazardous Materials*, 169, 1106–1111.

- Li, Z., Chen, S., Hopkinson, D., & Luebke, D. (2016). Verification of a solvent optimization approach for postcombustion CO₂ capture using commercial alkanolamines. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 44, 59–65.
- Louis, J. S. & B. (2004). Quantitative determination of Bronsted acid sites on zeolites: a new approach towards the chemical composition of zeolites. *Catalysis Letters*, 93(1-2), 81–84.
- Luna, A. D. J. M., León, G. C. D., Rodríguez, S. P. G., López, N. C. F., Camacho, O. P., & Mercado, Y. A. P. (2018). Na⁺/Ca²⁺ aqueous ion exchange in natural clinoptilolite zeolite for polymer-zeolite composite membranes production and their CH₄/CO₂/N₂ separation performance. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 54, 47–53.
- Mc Bain, J. N. (1933). The Sorption of Gases and Vapors by Solids. *The Journal of Physical Chemistry*, 37(1), 149–150.
- McCusker, L. B., Olson, D. H., & Baerlocher, C. (2007). *Atlas of Zeolite Framework Types*. Behalf of the structure Commission of the international Zeolite Association, 6 edition.
- Miandad, R., Barakat, M. A., Rehan, M., Aburizaiza, A. S., Ismail, I. M. I., & Nizami, A. S. (2017). Plastic waste to liquid oil through catalytic pyrolysis using natural and synthetic zeolite catalysts. *Waste Management*, 69(2017), 66–78.
- Modak, A. & Jana, S. (2019). Microporous and Mesoporous Materials Advancement in porous adsorbents for post-combustion CO₂ capture. *Microporous and Mesoporous Materials*, 276(18), 107–132.
- Montégut, G., Michelin, L., Brendlé, J., Lebeau, B., & Patarin, J. (2016). Ammonium and potassium removal from swine liquid manure using clinoptilolite, chabazite and faujasite zeolites. *Journal of Environmental Management*, 167(1), 147–155.

- Mundial, G. B. (2018). Emisiones de CO₂.
- Nadar, S. S., Vaidya, L., Maurya, S., & Rathod, V. K. (2019). Polysaccharide based metal organic frameworks (polysaccharide - MOF): A review. *Coordination Chemistry Reviews*, 396(1), 1–21.
- Nilchi, A., Maalek, B., Khanchi, A., Maragheh, M. G., Bagheri, A., & Savoji, K. (2006). Ion exchangers in radioactive waste management : Natural Iranian zeolites. *Applied Radiation and Isotopes*, 64(2006), 138–143.
- Orr, J. C., Fabry, V. J., Aumont, O., Bopp, L., Doney, S. C., Feely, R. A., Gnanadesikan, A., Gruber, N., Ishida, A., Joos, F., Key, R. M., Lindsay, K., Maier-Reimer, E., Matear, R., Monfray, P., Mouchet, A., Najjar, R. G., Plattner, G. K., Rodgers, K. B., Sabine, C. L., Sarmiento, J. L., Schlitzer, R., Slater, R. D., Totterdell, I. J., Weirig, M. F., Yamanaka, Y., & Yool, A. (2005). Anthropogenic ocean acidification over the twenty-first century and its impact on calcifying organisms. *Nature*, 437(7059), 681–686.
- Ostroumov, F. M., Ortiz, L. E., & Corona, C. P. (2003). Zeolitas de México: Diversidad mineralógica y aplicaciones. *Sociedad Mexicana de Mineralogía*, 1(2003), 1–9.
- Payra, P. & Dutta, P. K. (2004). Zeolites: A Primer. *ChemInform*, 35(38), 1–19.
- Pineda, A. E. C. R. (2015). *Tabla de Contenido Resultados Científicos y Producción Académica*. Technical report.
- Ping, H. & Wu, S. (2016). CO₂ Sorption Durability of Zr-Modified Nano-CaO Sorbents with Cage-like Hollow Sphere Structure. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 4(4), 2047–2055.
- Plank, C. J., Rosinski, E. J., & Rubin, M. K. (1977). U.S. Patent 4.046.859.
- Prouzet, E., Kacheff, A., Aubert, G., Bentaleb, A., Backov, R., & Aymonier, C. (2018). Toward a sustainable preparation of tunable mesoporous silica. *The Journal of*

- Supercritical Fluids*, 143(2018), 139–145.
- Rabo, J. A., Poclert, P. E., Stamires, D. N., & Boile, J. E. (1960). Actas 2^oCongr. Int. Catal.
- Rehkova, M., Cuvanová, S., Dzivák, M., Rimár, J., & Gavalová, Z. (2005). Agricultural and agrochemical uses of natural zeolite of the clinoptilolite type. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 8(2004), 397–404.
- Rubin, M. K., Plank, C. J., & Rosinski, E. J. (1978). U.S. Patent 4.086.186.
- Samanta, A., Zhao, A., Shimizu, G. K. H., Sarkar, P., & Gupta, R. (2012). Post-Combustion CO₂ Capture Using Solid Sorbents : A Review. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51(4), 1438–1463.
- Shavandi, M. A., Haddadian, Z., Ismail, M. H. S., Abdullah, N., & Abidin, Z. Z. (2012). Removal of Fe (III), Mn (II) and Zn (II) from palm oil mill effluent (POME) by natural zeolite. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 43(5), 750–759.
- Shi, W.-y., Shao, H.-b., Li, H., Shao, M.-a., & Du, S. (2009). Progress in the remediation of hazardous heavy metal-polluted soils by natural zeolite. *Journal of Hazardous Materials*, 170(2009), 1–6.
- Siriwardane, R. V., Shen, M.-s., Fisher, E. P., Box, P. O., & Virginia, W. (2003). Adsorption of CO₂, N₂, and O₂ on Natural Zeolites. *Energy & Fuels*, 17(3), 571–576.
- Sun, H., Parlett, C. M. A., Isaacs, M. A., Liu, X., Adwek, G., Wang, J., Shen, B., Huang, J., & Wu, C. (2019). Development of Ca/KIT-6 adsorbents for high temperature CO₂ capture. *Fuel*, 235(2018), 1070–1076.
- Szostak, R. (1992a). Chabazite. In *Handbook of Molecular Sieves* chapter 1, (pp. 117–124).

- Szostak, R. (1992b). Clinoptilolite. In *Handbook of Molecular Sieves* chapter 1, (pp. 126–132).
- Tarka, T. J., Ciferno, J. P., Gray, M. L., & Fauth, D. J. (2006). CO₂ Capture Systems Using Amine Enhanced Solid Sorbents. In *Presented at the 5th Annual Conference on Carbon Capture & Sequestration* (pp. 1–30).
- Treacy, M. M. J. & Higgins, J. B. (2001). *Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites*. Behalf of the Structure Commission of the International Zeolite Association, 4th edition.
- Velazquez-Peña, G. C., Solache-Ríos, M., Olguin, M. T., & Fall, C. (2019). As(V) sorption by different natural zeolite frameworks modified with Fe, Zr and FeZr. *Microporous and Mesoporous Materials*, 273(2018), 133–141.
- Wang, L., Han, C., Nadagouda, M., & Dionysiou, D. D. (2016). An innovative zinc oxide-coated zeolite adsorbent for removal of humic acid. *Journal of Hazardous Materials*, 313(2016), 283–290.
- Wang, S. & Peng, Y. (2010). Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment. *Chemical Engineering Journal*, 156(1), 11–24.
- Wang, Z., Tan, K., Cai, J., Hou, S., Wang, Y., Jiang, P., & Liang, M. (2019). Silica oxide encapsulated natural zeolite for high efficiency removal of low concentration heavy metals in water. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 561(2018), 388–394.
- Weisz, P. B. & Frilette, V. J. (1957). 382 Communications. *Journal of Physical Chemistry*, 64(1957), 380.
- Weisz, P. B. & Frilette, V. J. (1960). 382 Communications. *Journal of Physical Chemistry*, 64(1960), 382.
- Yan, H., Xue-min, C., Le-ping, L., Xing-dong, L., & Jin-yu, C. (2012). The hydrothermal

- transformation of solid geopolymers into zeolites. *Microporous and Mesoporous Materials*, 161(2012), 187–192.
- Yang, R. (2006). Activated Carbon. In *Gas Separation by Adsorption Processes* chapter 1, (pp. 11,12).
- Yang, R. (2016). Zeolites. In *Gas Separation by Adsorption Processes* chapter 1, (pp. 19–20).
- Yang, R. T. (1987). Adsorbents and Adsorption Isotherms. In *Gas Separation by Adsorption Processes* chapter 2, (pp. 9–48).
- Young, H., Koh, D.-c., Lee, K.-s., & Hwi, H. (2012). Characterization of thermally treated Co₂ + -exchanged zeolite X. *Applied Catalysis B: Environmental*, 127(2012), 68–76.
- Zhang, G., Zhao, P., Hao, L., Xu, Y., & Cheng, H. (2019). A novel amine double functionalized adsorbent for carbon dioxide capture using original mesoporous silica molecular sieves as support. *Separation and Purification Technology*, 209(2018), 516–527.