



Universidad de Los Andes
Facultad de Ciencias
Departamento de Química
Laboratorio de Cinética y Catálisis, LABCYCAT-ULA

Síntesis y caracterización de las Zeolitas LTA y Faujacita Y modificadas para la captura de CO_2 y CH_4

Tesis Especial de Grado

Estudiante: **Br. Yelsi Y. Rivera B.**
Tutor: Dr. Claudio A. Lugo G.

Mérida, Venezuela
12 de Diciembre de 2018



Dedicado a la memoria de mi madre Eva y mi hermano Biosnei



Agradecimientos

A Dios, por darme la sabiduría y la fortaleza necesaria para llegar al final de la carrera.

A mi madre, porque sé que sus bendiciones me acompañan y me guiaran a lo largo de la vida.

A mi padre José Orlando y mis hermanos Orlando, Yari, Biosnei y Yarenis por su apoyo. Este logro es de ustedes.

A mis sobrinos, por llenarme de fuerza y amor.

A mi tutor. Dr. Claudio Lugo, mi agradecimiento por el apoyo y asesoría que me brindo en el presente Trabajo Especial de Grado. Gracias por la oportunidad y confiar en mí.

Al Dr. Pedro Rodríguez, por su colaboración cuando solicite su ayuda en diferentes oportunidades.

Al profesor y amigo Julio Colmenares, por su colaboración y constante presencia durante el desarrollo del presente trabajo. Por su cariño y apoyo recibido. Gracias!

Al laboratorio de Cristalografía de la Facultad de Ciencias de la Universidad de los Andes por la elaboración de los difractogramas.

Al Centro de Microscopía Electrónica Dr. Ernesto Palacios de la Facultad de Medicina de la Universidad de los Andes, por su servicios prestados en la realización de las micrografías electrónicas de barrido.

A la Universidad de los Andes, en especial a la Facultad de Ciencias por darme las herramientas necesarias para desempeñarme en esta nueva etapa como profesional.

Resumen

Uno de los graves problemas relacionados con la contaminación es el efecto invernadero, motivo del calentamiento global y el cambio climático producido por emisiones excesivas de gases como el dióxido de carbono o el metano. Debido a esto, se ha observado un creciente interés a nivel mundial por minimizar este fenómeno producto de las actividades humanas, buscando fuentes de energía menos contaminantes en comparación con aquellas que usan combustibles fósiles [1]. Una manera de contribuir a la reducción de la emisión de gases de invernadero al ambiente, sería darle un uso eficiente en procesos donde se empleen como materia prima, por ejemplo, en catálisis heterogénea

En los últimos años varias tecnologías para separar y capturar las emisiones industriales de estos gases de invernadero han sido desarrolladas entre ellas algunas se basan en la adsorción de CO_2 mediante el uso de zeolitas sintéticas, contribuyendo con la disminución de las emisiones a la atmósfera. Los procesos de adsorción pueden superar los inconvenientes que presentan las otras tecnologías debido a su bajo requerimiento de energía, ventaja de costo y la facilidad de aplicación en un rango relativamente amplio de temperaturas y presiones. Las zeolitas tienen características texturales y estructurales favorables tales como porosidad, elevada cristalinidad y gran área superficial específica. Estas características permiten que las zeolitas sean empleadas como material adsorbente de gases de invernadero, como el dióxido de carbono y metano [2].

El presente trabajo consistirá en la obtención de las zeolitas LTA e Y mediante el método hidrotérmico a partir de caolín venezolano. Posteriormente, a los sólidos sintetizados, se le realizará un intercambio iónico para variar su catión estructural intercambiable (Na^+) con cationes NH_4^+ y Ca^{2+} , provocando la modificación de la cavidad de la zeolita y por consiguiente de sus propiedades catalíticas y de adsorción. Los sólidos serán caracterizados mediante técnicas como la difracción de rayos X, DRX, la espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier, FT-IR, y la microscopía electrónica de barrido, MEB. A las zeolitas obtenidas se les probará su capacidad de adsorción de gases de invernadero, como el metano (CH_4) y el dióxido de Carbono (CO_2).

Índice General

Resumen	v
Índice General	vi
Índice de Figuras.	ix
Índice de Tablas.....	xi
INTRODUCCIÓN	14
CAPÍTULO 1	16
1. MARCO TEÓRICO.....	16
1.1. Zeolitas.	16
1.2. Estructura.....	16
1.3. Características Generales de las zeolitas	18
1.4. Clasificación de las zeolitas.....	18
1.4.1 De acuerdo al tamaño del poro.	18
1.4.2 Por unidad de construcción secundaria.	18
1.4.3 Por su relación Si/Al.....	19
1.5. Propiedades y aplicaciones de las zeolitas	19
1.5.1. La adsorción	19
1.5.2. Intercambio iónico.....	20
1.5.3. Actividad catalítica	20
1.6. Síntesis de Zeolitas	21
1.7. Variables de síntesis de zeolitas	22
1.8. Tipo de zeolitas.....	22
1.8.1. Zeolita LTA.	23
1.8.2. Zeolita Y.....	23
CAPÍTULO 2	26
2.1. ANTECEDENTES.	26
2.1.1. Síntesis de zeolitas.....	26
2.1.2. Aplicaciones de zeolitas sintetizadas.....	27
2.2. Hipótesis	28
2.3. Objetivo General.....	28
2.3.1. Objetivos Específicos.	28



CAPÍTULO 3	30
3. METODOLOGÍA.....	30
3.1. Materiales y Reactivos	30
3.2. Equipos	30
3.3. Síntesis hidrótermica descrita por R.W. Thompson	31
3.3.1. Síntesis de la zeolita LTA.....	31
3.3.2. Intercambio de iones sodio por iones calcio.....	33
3.3.3. Intercambio de iones sodio por iones amonio.	33
3.4. Síntesis hidrotérmica descrita por D.M. Ginter	33
3.4.1. Síntesis de la zeolita Y.	33
3.4.2. Intercambio de iones sodio por iones calcio.....	35
3.4.3. Intercambio de iones sodio por iones amonio.	35
3.5. Caracterización.	38
3.5.1. Técnicas de Caracterización.	38
3.5.2. Difracción de rayos X.....	39
3.5.3. Espectroscopia infrarroja.....	41
3.5.4. Microscopia electrónica de barrido	42
3.5.5. Cromatografía de gases	43
CAPÍTULO 4.....	45
4. RESULTADOS Y DISCUSIONES	45
4.1.- Cálculos Teóricos.....	45
4.1.1. Síntesis hidrótermica de Zeolitas (LTA e Y).....	45
4.2.- Análisis Estructural.	46
4.2.1.- Espectroscopia Infrarroja, FT-IR	46
4.2.1.1.- Análisis de los FTIR para la Zeolita A.....	46
4.2.1.2.- Análisis de los FTIR para la Zeolita Y.....	53
4.2.2.- Difracción de rayos X, DRX	57
4.2.2.1.- Análisis de los DRX para la Zeolita Y	57
4.2.2.1.1.- Cálculo de la Cristalinidad (%) para la Zeolita Y	59
4.2.2.1.2.- Cálculo del dominio cristalino para la Zeolita Y	60
4.2.2.2.- Análisis de los DRX para la Zeolita LTA	62
4.2.2.2.1.- Cálculo de la Cristalinidad (%) para la Zeolita LTA	63



4.2.2.2.2.- Cálculo del dominio cristalino (ec. Scherrer) para la Zeolita LTA.....	64
4.2.3.- Morfología de la superficie por MEB	67
4.2.4.- Pruebas de Adsorción (Cromatografía de Gases, CGases)	70
4.2.4.1.- Calibración del sistema para Adsorción.....	70
4.2.4.2.- Procedimiento Experimental	72
4.2.4.3.- Cálculos para la Adsorción sobre Zeolitas LTA e Y	73
4.2.4.4.- Pruebas de adsorción de CO ₂ sobre Zeolitas LTA e Y	75
4.2.4.5.- Pruebas de adsorción de metano sobre Zeolitas LTA e Y	79
CONCLUSIONES	83
RECOMENDACIONES	86
Anexo 1.1. Cálculo del porcentaje de cristalinidad de las Zeolitas Y.....	88
Anexo 1.2. Cálculo del porcentaje de cristalinidad de las Zeolitas LTA.	90
Anexo 2. Cálculo de la Capacidad adsortiva del CO ₂ sobre las zeolitas LTA e Y.	92
Anexo 3. Cálculo de la Capacidad adsortiva del CH ₄ sobre las zeolitas LTA e Y.	97
Anexo 4. Data cromatográfica para la adsorción de CO ₂ sobre Zeolitas LTA e Y a 60°C.	102
Anexo 5. Data cromatográfica para la adsorción de CH ₄ sobre Zeolitas LTA e Y a 60°C.	110
Referencias Bibliográficas	118

Índice de Figuras.

Figura 1. Unidad estructural primaria de una zeolita común	17
Figura 2. Proceso de formación de la estructura de una zeolita.	17
Figura 3. Estructuras de la (a) zeolita LTA y (b) zeolita Y.	24
Figura 4. Geometría del haz paralelo utilizada en difracción de rayos X.	39
Figura 5. Difractómetro Siemens B-5005, perteneciente al Laboratorio de Cristalografía de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Los Andes.....	40
Figura 6. Espectrofotómetro infrarrojo FTIR, marca Perkin Elmer, modelo Frontier, perteneciente al Laboratorio de Cinética y Catálisis de la ULA.	41
Figura 7. Scanning Electron Microscope, S-2500, HITACHI, perteneciente al Centro de Microscopia Electrónica. Dr. Ernesto Palacios de la Facultad de Medicina de la ULA.	42
Figura 8. Diagrama de bloque esquemático de un cromatógrafo de gases.	43
Figura 9. Superposición de los espectros de infrarrojo de caolín y del m-caolín con previo tratamiento térmico (900, 3h).	47
Figura 10. Espectro de Infrarrojo de la zeolita A comercial (ZAC).....	49
Figura 11. Superposición de los espectros de infrarrojo de la zeolita A comercial (ZAC) y las zeolitas A sintetizadas a 5 y 24 horas de cristalización.	50
Figura 12. Superposición de los espectros de infrarrojo de la zeolita ZAC y sus respectivos intercambios con iones Ca^{2+} y NH_4^+	51
Figura 13. Superposición de los espectros de infrarrojo de la zeolita ZACCa con las zeolitas ZASCa 5h y ZASCa 24h.....	52
Figura 14. Superposición de los espectros de infrarrojo de la zeolita ZACNH ₄ con las zeolitas sintetizadas ZASNH ₄ 5h y ZASNH ₄ 24 h.....	52
Figura 15. Espectro de infrarrojo de la zeolita Y comercial (ZYC).....	53
Figura 16. Superposición de los espectros de infrarrojo de la zeolita Y comercial (ZYC) y las zeolitas Y sintetizadas a 24 y 48 horas de cristalización.	54
Figura 17. Superposición de los espectros de infrarrojo de la zeolita ZYC y sus respectivos intercambios con iones Ca^{2+} y NH_4^+	55
Figura 18. Superposición de los espectros de infrarrojo de la zeolita ZYCCa con las zeolitas sintetizadas ZYSCa 24h y ZYSCa 48h.	56
Figura 19. Superposición de los espectros de infrarrojo de la zeolita ZYCNH ₄ con las zeolitas sintetizadas ZYSNH ₄ 24h y ZYSNH ₄ 48h.....	56
Figura 20. Difractogramas obtenidos de las zeolitas Y, comercial (ZYC) y sintetizada a 24h (ZYS-24h) con el respectivo patrón de difracción de rayos X reportado en la base de datos International Center for Diffraction Data (ICDD).	57

Figura 21. Difractogramas obtenidos de las zeolitas Y comercial (ZYC) con intercambio amoniacal (ZYCNH ₄) y cálcico (ZYCCa) y sintetizada a 24h (tc) con intercambio iónico amoniacal (ZYSNH ₄ -24h) y cálcico (ZYSCa-24h).....	58
Figura 22. Patrón referencial (y su aproximación) de la fase dominante utilizado para el cálculo del tamaño del dominio cristalino del cristal	61
Figura 23. Difractogramas obtenidos de las zeolitas A, comercial (ZAC) y sintetizada a 5h (ZAS-5h) con el respectivo patrón de difracción de rayos X reportado (código: 00-039-0222) en la base de datos International Center for Diffraction Data (ICDD).	62
Figura 24. Difractogramas obtenidos de las zeolitas A comercial (ZAC) con intercambio amoniacal (ZACNH ₄) y cálcico (ZACCa) y sintetizada a 5h (tc) con intercambio iónico amoniacal (ZASNH ₄ -5h) y cálcico (ZASCa-5h).....	63
Figura 25. Patrón referencial (y su aproximación) de la fase dominante utilizando para el cálculo del tamaño del dominio cristalino del cristal.	66
Figura 26. Micrografías SEM de a) Zeolitas LTA comercial y sintetizada a 5h (tc) y b) Zeolitas Y comercial y sintetizada a 24h (tc), a partir de Caolín venezolano.	67
Figura 27. Micrografías SEM de a) Zeolitas LTA comerciales con intercambios amoniacal y cálcico y b) Zeolitas LTA sintetizada 5h (tc) con intercambios amoniacal y cálcico.....	68
Figura 28. Micrografías SEM de a) Zeolitas Y comerciales con intercambios amoniacal y cálcico y b) Zeolitas Y sintetizada 24h (tc) con intercambios amoniacal y cálcico.....	69
Figura 29. Curva de calibrado (ascendente y descendente) para los gases de invernadero CH ₄ y CO ₂	71
Figura 30. Ciclo térmico de análisis para las pruebas de adsorción.	73
Figura 31. Comportamiento del CO ₂ antes y después de ser adsorbido por las zeolitas LTA e Y modificadas con iones amonio y con iones calcio, a 60°C.....	75
Figura 32. Porcentaje de adsorción de CO ₂ de las zeolitas LTA e Y modificadas con iones amonio y calcio a 60°C.	76
Figura 33. Capacidad adsortiva del CO ₂ sobre las zeolitas LTA e Y modificadas con iones amonio y calcio a 60°C.	77
Figura 34. Comportamiento del metano antes y después de ser adsorbido por las zeolitas LTA modificadas con iones amonio y con iones calcio, a 60°C.....	79
Figura 35. Porcentaje de adsorción de CH ₄ de las zeolitas LTA e Y modificadas con iones amonio y calcio a 60°C.	80
Figura 36. Capacidad adsortiva del CH ₄ sobre las zeolitas LTA e Y modificadas con iones amonio y calcio a 60°C.	81
Figura 37. Identificación de picos para las Zeolitas Y comercial y sintetizada a 24h (tc) con intercambios iónicos amoniacal y cálcico.	89
Figura 38. Identificación de picos para las Zeolitas LTA comercial y sintetizada a 5h (tc) con intercambios iónicos amoniacal y cálcico.	91

Índice de Tablas.

Tabla 1. Características importantes de las zeolitas.	18
Tabla 2. Adsorbentes zeolíticos (LTA e Y), sintetizados por el método hidrotérmico.	45
Tabla 3. Asignación de bandas del espectro infrarrojo del caolín.	48
Tabla 4. Asignación de las bandas del espectro infrarrojo del <i>m</i> -caolín.	48
Tabla 5. Asignación de bandas del espectro infrarrojo de la zeolita ZAC.	49
Tabla 6. Asignación de las bandas o señales de los espectros infrarrojos de las zeolitas LTA sódicas sintetizadas a 5 y 24 horas de cristalización.	50
Tabla 7. Asignación de bandas del espectro de infrarrojo de la zeolita Y comercial (ZYC).	54
Tabla 8 Asignación de las bandas o señales de los espectros infrarrojos de las zeolitas Y sintetizadas a 24 y 48 horas de cristalización.	55
Tabla 9. Porcentaje de cristalinidad de las zeolitas Y comercial y sintetizadas a 24h (tc) modificadas con iones amonio y calcio.	59
Tabla 10. Parámetros usados en la ecuación de Scherrer y diámetros del dominio cristalino (β) determinados para las Zeolitas Y comercial y sintetizada a 24h.	61
Tabla 11. Porcentaje de cristalinidad de las zeolitas LTA comercial y sintetizadas a 5h (tc) modificadas con iones amonio y calcio.	64
Tabla 12. Parámetros usados en la ecuación de Scherrer y diámetros del dominio cristalino (β) determinados.	66
Tabla 13. Parámetros de la calibración de los distintos gases (CH ₄ y CO ₂).	71
Tabla 14. Respuesta del TCD respecto al CO, para los gases estudiados.	72
Tabla 15. Intensidades de las zeolitas Y comercial y sintetizada a 24h (tc) con sus intercambios iónicos amoniacal y cálcico.	88
Tabla 16. Intensidades de las zeolitas LTA comercial y sintetizada a 5h (tc) con sus intercambios iónicos amoniacal y cálcico.	90
Tabla 17. Concentración en ppm de CO ₂ adsorbido sobre las zeolitas LTA a 60°C.	93
Tabla 18. Concentración en ppm de CO ₂ adsorbido sobre las zeolitas Y a 60°C.	94
Tabla 19. Porcentaje de adsorción de las Zeolitas LTA sintetizadas con intercambio iónico NH ₄ ⁺ y Ca ²⁺ a 60°C, ppm adsorbidos y masa (mg) adsorbida de CO ₂ por cada sólido.	95
Tabla 20. Porcentaje de adsorción de las Zeolitas Y sintetizadas con intercambio iónico NH ₄ ⁺ y Ca ²⁺ a 60°C, ppm adsorbidos y masa (mg) adsorbida de CO ₂ por cada sólido.	95
Tabla 21. Capacidad adsorptiva de las Zeolitas LTA sintetizadas con intercambio iónico NH ₄ ⁺ y Ca ²⁺ a 60°C en función de la masa de adsorbente empleada.	96

Tabla 22. Capacidad adsortiva de las Zeolitas Y sintetizadas con intercambio iónico NH_4^+ y Ca^{2+} a 60°C en función de la masa de adsorbente empleada.	96
Tabla 23. Concentración en ppm de CH_4 adsorbido sobre las zeolitas LTA a 60°C.	98
Tabla 24. Concentración en ppm de CH_4 adsorbido sobre las zeolitas Y a 60°C.	99
Tabla 25. Porcentaje de adsorción de las Zeolitas LTA sintetizadas con intercambio iónico NH_4^+ y Ca^{2+} a 60°C, ppm adsorbidos y masa (mg) adsorbida de CH_4 por cada sólido.	100
Tabla 26. Porcentaje de adsorción de las Zeolitas Y sintetizadas con intercambio iónico NH_4^+ y Ca^{2+} a 60°C, ppm adsorbidos y masa (mg) adsorbida de CH_4 por cada sólido.	100
Tabla 27. Capacidad adsortiva de las Zeolitas LTA sintetizadas con intercambio iónico NH_4^+ y Ca^{2+} a 60°C en función de la masa de adsorbente empleada.	101
Tabla 28. Capacidad adsortiva de las Zeolitas Y sintetizadas con intercambio iónico NH_4^+ y Ca^{2+} a 60°C en función de la masa de adsorbente empleada.	101
Tabla 29. Datos de adsorción de CO_2 sobre zeolita A comercial con intercambio iónico amoniacal (ZACNH_4) a 60°C.	102
Tabla 30. Datos de adsorción de CO_2 sobre zeolita A comercial con intercambio iónico cálcico (ZACCa) a 60°C.	103
Tabla 31. Datos de adsorción de CO_2 sobre zeolita A sintetizada (tc=24h) con intercambio iónico amoniacal (ZASNH_4 24h) a 60°C.	103
Tabla 32. Datos de adsorción de CO_2 sobre zeolita A sintetizada (tc=24h) con intercambio iónico cálcica (ZASCa 24h) a 60°C.	104
Tabla 33. Datos de adsorción de CO_2 sobre zeolita A sintetizada (tc=5h) con intercambio iónico amoniacal (ZASNH_4 5h) a 60°C.	104
Tabla 34. Datos de adsorción de CO_2 sobre zeolita A sintetizada (tc=24h) con intercambio iónico cálcica (ZASCa 5h) a 60°C.	105
Tabla 35. Datos de adsorción de CO_2 sobre zeolita Y comercial con intercambio iónico amoniacal (ZYCNH_4) a 60°C.	106
Tabla 36. Datos de adsorción de CO_2 sobre zeolita Y comercial con intercambio iónico cálcico (ZYCCa) a 60°C.	107
Tabla 37. Datos de adsorción de CO_2 sobre zeolita Y sintetizada (tc=24h) con intercambio iónico amoniacal (ZYSNH_4 24h) a 60°C.	107
Tabla 38. Datos de adsorción de CO_2 sobre zeolita Y sintetizada (tc=24h) con intercambio iónico cálcica (ZYSCa 24h) a 60°C.	108
Tabla 39. Datos de adsorción de CO_2 sobre zeolita Y sintetizada (tc=48h) con intercambio iónico amoniacal (ZYSNH_4 48h) a 60°C.	108
Tabla 40. Datos de adsorción de CO_2 sobre zeolita Y sintetizada (tc=48h) con intercambio iónico cálcica (ZASCa 5h) a 60°C.	109



Tabla 41. Datos de adsorción de CH_4 sobre zeolita A comercial con intercambio iónico amoniacal (ZACNH_4) a 60°C	110
Tabla 42. Datos de adsorción de CH_4 sobre zeolita A comercial con intercambio iónico cálcico (ZACCa) a 60°C	111
Tabla 43. Datos de adsorción de CH_4 sobre zeolita A sintetizada ($t_c=24\text{h}$) con intercambio iónico amoniacal (ZASNH_4 24h) a 60°C	111
Tabla 44. Datos de adsorción de CH_4 sobre zeolita A sintetizada ($t_c=24\text{h}$) con intercambio iónico cálcico (ZASCa 24h) a 60°C	112
Tabla 45. Datos de adsorción de CH_4 sobre zeolita A sintetizada ($t_c=5\text{h}$) con intercambio iónico amoniacal (ZASNH_4 5h) a 60°C	112
Tabla 46. Datos de adsorción de CH_4 sobre zeolita A sintetizada ($t_c=24\text{h}$) con intercambio iónico cálcico (ZASCa 5h) a 60°C	113
Tabla 47. Datos de adsorción de CH_2 sobre zeolita Y comercial con intercambio iónico amoniacal (ZYCNH_4) a 60°C	114
Tabla 48. Datos de adsorción de CO_2 sobre zeolita Y comercial con intercambio iónico cálcico (ZYCCa) a 60°C	115
Tabla 49. Datos de adsorción de CO_2 sobre zeolita Y sintetizada ($t_c=24\text{h}$) con intercambio iónico amoniacal (ZYSNH_4 24h) a 60°C	115
Tabla 50. Datos de adsorción de CO_2 sobre zeolita Y sintetizada ($t_c=24\text{h}$) con intercambio iónico cálcico (ZYSCa 24h) a 60°C	116
Tabla 51. Datos de adsorción de CO_2 sobre zeolita Y sintetizada ($t_c=48\text{h}$) con intercambio iónico amoniacal (ZYSNH_4 48h) a 60°C	116
Tabla 52. Datos de adsorción de CO_2 sobre zeolita Y sintetizada ($t_c=48\text{h}$) con intercambio iónico cálcico (ZASCa 5h) a 60°C	117

|

INTRODUCCIÓN

Uno de los problemas más graves relacionados con la contaminación es la conocida como efecto invernadero, que consiste en la acumulación de los llamados gases de invernadero en la atmósfera producto de las actividades humanas evitando que la energía del Sol recibida constantemente por la Tierra vuelva inmediatamente al espacio provocando de esta manera el calentamiento global [3].

El dióxido de carbono (CO_2) y el metano (CH_4) son los principales gases contaminantes que contribuyen al efecto invernadero. El aumento constante de la concentración de CO_2 en la atmósfera es producto de la quema masiva de combustibles fósiles para producir energía. Al igual que ocurre con el CO_2 las emisiones de CH_4 provienen de la quema de combustibles fósiles, actividades agrícolas y los sistemas de gas natural entre otros [4].

La preocupación por el ambiente es fundamental hoy en día y por tanto la presencia de diversos métodos de preservación ha ido aumentando. La adsorción de gases atmosféricos en materiales adsorbentes es una de las tecnologías utilizadas para reducir las concentraciones de estos gases de invernadero [5].

Las zeolitas son materiales adsorbentes que dependen del tamaño del poro ya que este tiene unas dimensiones que están comprendidas mayoritariamente en el rango de los microporos y adsorben preferentemente moléculas pequeñas; además no permite la entrada de moléculas de mayor tamaño, actuando por tanto como tamices moleculares. El interés en el uso de caolín por desarrollar zeolitas se atribuye al hecho de que proporciona medios más baratos y fácil de obtener en lugar de procesos costosos que implica el uso de productos químicos sintéticos tales como sal soluble de Sílice y alúmina.

De ahí la importancia de la siguiente investigación que consiste en la síntesis y caracterización de la zeolita LTA y faujacita Y para emplearlas como adsorbentes de gases de invernadero como el dióxido de carbono y el metano, de manera de reducir considerablemente las emisiones de estos gases de efecto invernadero y en definitiva tratar de evitar el cambio climático.



Capítulo 1

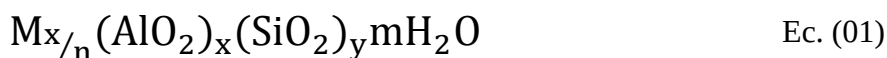
Marco Teórico

CAPÍTULO 1

1. MARCO TEÓRICO

1.1. Zeolitas.

Las zeolitas son minerales constituidos por aluminosilicatos hidratados con alta cristalinidad que al deshidratarse desarrollan una estructura con poros de diámetros de 3 a 10 angstroms. Dichas cavidades están ocupadas por iones grandes, generalmente pertenecientes al grupo I y II de la tabla periódica, y por moléculas de agua que presentan gran movilidad facilitando de esta manera, el intercambio iónico y la deshidratación reversible del mineral [6]. La fórmula general de la composición de una zeolita es [7].



donde,

M, catión metálico intercambiable de valencia *n*
X e *Y*, número total de tetraedros por celda unidad
m, contenido de agua.

1.2. Estructura

La estructura de una zeolita consiste en una red tridimensional formada por tetraedros de $[SiO_4]^{4-}$ y $[AlO_4]^{5-}$, con los átomos de silicio y aluminio en el centro y los oxígenos en los vértices (ver figura 1). Las diferentes formas de coordinación de los tetraedros, así como la relación silicio/aluminio dan lugar a los diferentes tipos de zeolitas (ver figura 2). En este proceso se van formando cavidades o canales de distinto tamaño, donde se alojan cationes y moléculas de agua, y que están conectados entre sí por medio de aberturas o poros de dimensiones constantes.

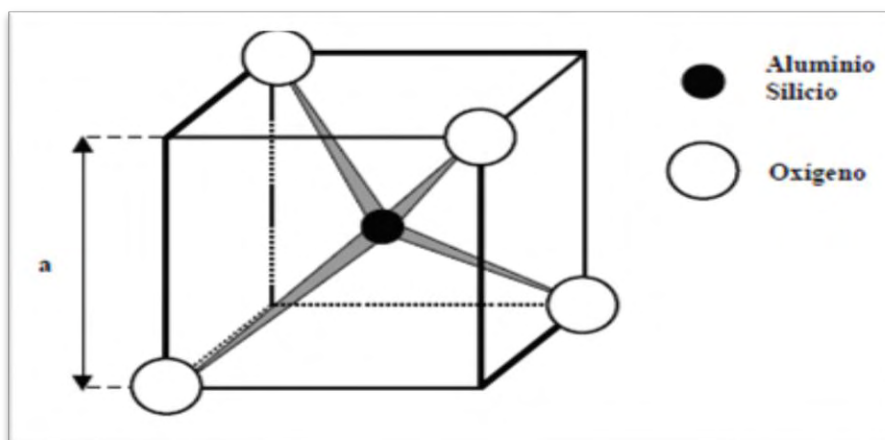


Figura 1. Unidad estructural primaria de una zeolita común

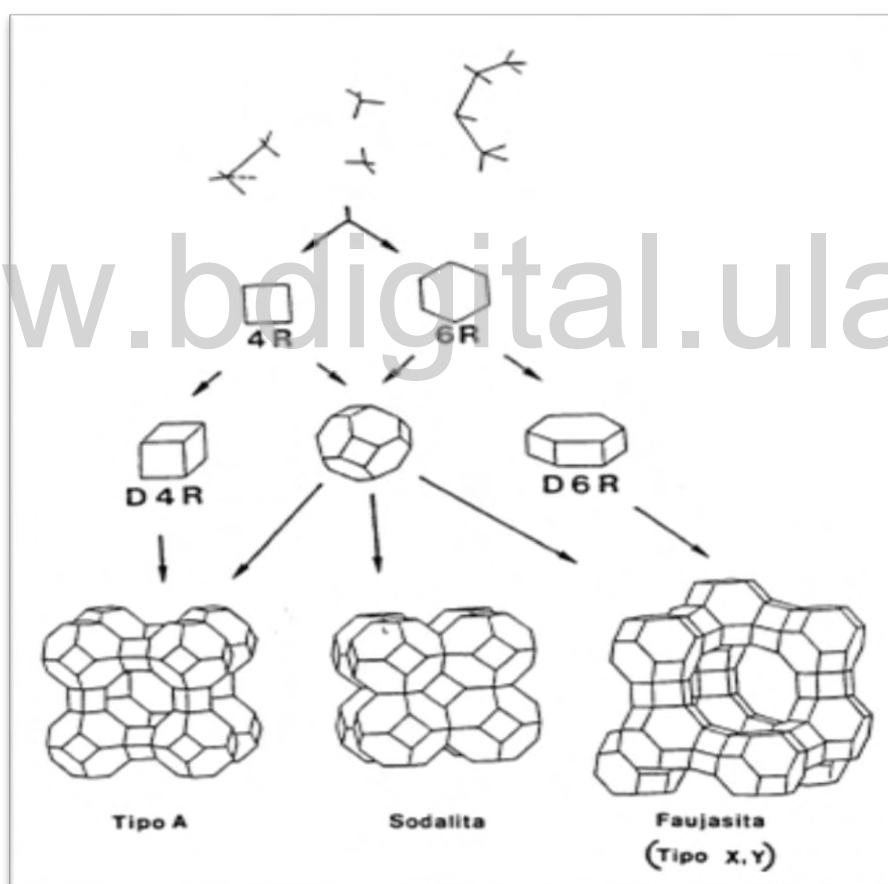


Figura 2. Proceso de formación de la estructura de una zeolita.

1.3. Características Generales de las zeolitas [8].

Algunas de las características generales más importantes de las zeolitas se pueden observar en la Tabla 1.

Tabla 1. Características importantes de las zeolitas.

Propiedades	Valores
Diámetro de poro	2 a 12 Å
Diámetro de cavidades	6 a 12 Å
Superficie interna	500-1000 m ² /g
Capacidad de intercambio catiónico	0 a 650 meq/100g
Capacidad de adsorción	< 0.35 cm ³ /g
Estabilidad térmica	desde 200°C hasta 1000°C

1.4. Clasificación de las zeolitas.

Actualmente se presentan una gran variedad de clasificaciones de las zeolitas, en esta sesión sólo se hablará de las más importantes.

1.4.1 De acuerdo al tamaño del poro.

Esta clasificación considera el número de átomos de oxígeno que forman los anillos o poros por los cuales podrán ingresar o salir del espacio intracristalino aquellas moléculas cuyas dimensiones sean inferiores a un cierto valor crítico [9]. Las zeolitas que contienen poros limitados por anillos de 8, 10 y 12 átomos de oxígeno son consideradas como zeolitas de poro pequeño, mediano y grande respectivamente. Por ejemplo, la zeolita LTA contiene anillos de 8 miembros y genera poros del orden de 4-5 Å.

1.4.2 Por unidad de construcción secundaria.

Esta clasificación se basa en la topología del esqueleto de la zeolita la cual consiste de ocho grupos diferentes a cada uno de estos grupos se le designa con un nombre de zeolita natural

que presentan la unidad de construcción respectiva. Estas se emplean para caracterizar con mayor facilidad la estructura tridimensional de las zeolitas. Cada uno de estos grupos posee una subunidad común, la cual especifica el tipo de arreglo tetraédrico [10].

1.4.3 Por su relación Si/Al.

La relación de proporcionalidad molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ también es determinante en la producción de la zeolita, estableciendo así el cociente de proporción molar Si/ Al presente en la estructura cristalina de la zeolita y por consiguiente en el tipo de zeolita obtenida. La baja relación Si/Al origina mayor capacidad de intercambio catiónico generando superficies muy heterogéneas con alta afinidad por moléculas de agua y moléculas polares. Las zeolitas A y X poseen alto contenido de aluminio por lo que sus propiedades y aplicaciones son similares en dicho sólido. En el caso de la zeolita Y presenta una relación Si/Al mayor a 2.5 permite una mayor estabilidad térmica y ácida en comparación con las zeolitas A y X. Zeolitas con alto contenido de silíceo poseen menos cationes intercambiables [11].

ñ

1.5. Propiedades y aplicaciones de las zeolitas

Las aplicaciones industriales de las zeolitas son consecuencia de sus propiedades físico-químicas. De estas propiedades se pueden distinguir como las más importantes las siguientes:

- La adsorción,
- El intercambio iónico y,
- La actividad catalítica

1.5.1. La adsorción

Es la capacidad que presentan las zeolitas de encapsular de manera selectiva ciertas moléculas alojándolas en sus cavidades desocupadas, dada la gran superficie interna creada,



producto de la deshidratación por calentamiento al vacío o por corrientes de gas (N_2 , He, aire) sin modificación alguna de su estructura [12].

Unas de las aplicaciones de las zeolitas debido a su capacidad de adsorción es que se utilizan en el secado de gases y líquidos y en la separación y purificación de mezclas tanto líquidas como gaseosas [13].

1.5.2. Intercambio iónico

Es la capacidad de las zeolitas para intercambiar sus cationes, su importancia radica en que se pueden modificar sus propiedades de adsorción (variando el tamaño del poro o la fuerza de interacción con los adsorbatos) y sus propiedades catalíticas [14]. La mayor o menor capacidad de intercambio de una zeolita depende de la cantidad de aluminio en su estructura mostrando cada tipo de zeolita una selectividad diferente hacia determinados cationes.

El comportamiento del intercambio iónico en las zeolitas depende de varios factores [15]:

- Su naturaleza,
- El tamaño y carga del catión,
- La temperatura del intercambio,
- La concentración de las especies catiónicas en disolución y,
- La naturaleza del disolvente.

Unas de las aplicaciones de las zeolitas debido a su capacidad de intercambio iónico es la desalinización del agua, formulación de detergentes, eliminación de residuos radiactivos, etc.

1.5.3. Actividad catalítica

Las zeolitas por su propiedad de tamiz molecular controlan las moléculas que tienen acceso a los sitios activos o que salen, esto se conoce como catálisis selectiva de forma [16]. Esta capacidad selectiva permite su utilización en muchos procesos catalíticos en reacciones



importantes relacionadas con moléculas orgánicas como el craqueo, la isomerización y la síntesis de hidrocarburos, en reacciones inorgánicas de oxidación de H_2S , oxidación de monóxido de carbono (CO), disociación de agua etc. [17]. Los sitios activos de las zeolitas son aquellos sitios ácidos o básicos que se encuentran en toda la superficie del sólido en los que se anclan los reactivos por un proceso de adsorción.

1.6. Síntesis de Zeolitas

Las zeolitas contienen microporos con diámetro menores a 2nm, por lo que pueden ser utilizados como tamices moleculares para adsorber o difundir moléculas de manera selectiva. Sin embargo estas dimensiones de poros son tan pequeñas que dificultan el acceso de moléculas voluminosas hacia los centros activos dentro de los microporos de la zeolita. Esto ha llevado en los últimos años a realizar diversos trabajos de síntesis de zeolitas para solventar esta limitación, resultando en áreas superficiales extensas y por tanto en un aumento en el número de centros activos en la superficie (mejor accesibilidad). El interés en el uso de caolín por desarrollar zeolitas se atribuye al hecho de que proporciona medios más baratos y fáciles de obtener.

Previo a la síntesis de las zeolitas el caolín fue adecuado térmicamente para la obtención del *m*-caolín. El tratamiento consistió en la calcinación del caolín llevándolo a una mufla a 900°C durante 3 horas con un gradiente de temperatura de 10°C/min con el fin de liberar el agua estructural y obtener la fase amorfa o *m*-caolín aumentando así la reactividad para el proceso de síntesis de las zeolitas.

Las zeolitas se prepararon a partir del *m*-caolín utilizando el método convencional o síntesis hidrotermal en medio alcalino el cual involucra tres etapas [18].

- Gelificación
- Envejecimiento
- Cristalización.

La síntesis de zeolitas es llevada a cabo en forma hidrotérmica bajo presión autógena a temperaturas por encima de 100°C durante un tiempo determinado. El termino hidrotérmico se refiere al empleo del agua como disolvente y a la aplicación de calor a la mezcla de síntesis. Esta mezcla está constituida por compuestos de silicio y aluminio, hidróxido de sodio y agua en proporciones determinadas.

1.7. Variables de síntesis de zeolitas

Existen varios factores que influyen en la síntesis de zeolitas [19]. Estos factores son:

❖ Composición química del gel	Fuentes de silíceo, aluminio y agua.
❖ Agentes Directores de Estructura (ADE)	Cationes inorgánicos u orgánicos.
❖ Envejecimiento	Tiene lugar desde que finaliza la preparación del gel hasta que finaliza el calentamiento.
❖ pH	Alcalino.
❖ Agitación	Constante.
❖ Presión	Temperatura por encima de 100°C se trabaja a presión autógena.
❖ Tiempo	La cristalinidad de la zeolita aumenta con el tiempo.
❖ Temperatura	Entre temperatura ambiente y 300°C

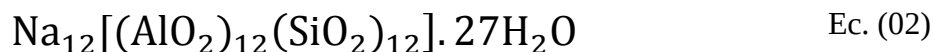
1.8. Tipo de zeolitas

La Asociación Internacional de Zeolitas (IZA por sus siglas en inglés) ha reconocido que existen cerca de 194 tipos de zeolitas de origen sintético.

En este trabajo solo se describirán la zeolita tipo “A” (LTA) y la zeolita “Y” por ser de interés en la presente investigación.

1.8.1. Zeolita LTA.

Esta zeolita es sintetizada normalmente bajo su forma sódica presentando una relación Si/Al=1. Pertenece al sistema cúbico y su fórmula química es [20]:



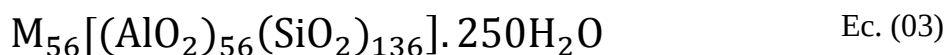
Su estructura cristalina puede describirse a través de la unión de dos tipos de poliedros:

- Un cubo simple, formado por la unión de dos anillos de cuatro tetraedros (D4R).
- Un octaedro truncado formado por la combinación de 24 tetraedros (caja β o caja sodalita).

La unión de cajas β , con los dobles anillos de los cuatros tetraedros conduce a un poliedro, el cual encierra una cavidad conocida como “supercaja α ” de diámetro interno igual a 11.4 Å y al cual se accede por poros delimitados por 8 átomos de oxígeno de abertura igual a 4.2 Å. La combinación de estas supercajas α entre sí y con cajas β , origina una estructura final de zeolita (ver figura. 3a) la cual presenta canales tridimensionales.

1.8.2. Zeolita Y.

La zeolita Y, es sintetizada normalmente bajo su forma sódica presentando una relación Si/Al mayor a 2.5. Pertenece al sistema cúbico y su fórmula química es [20].



La unión de cajas sodalita con los dobles anillos de seis tetraedros (D6R), forman un poliedro, el cual encierra una gran cavidad, la supercaja α , con diámetro interno de 12.5 Å, a la cual se ingresa a través de aberturas o poros delimitados por anillos de 12 átomos de oxígenos.

Al igual que en la zeolita A, la combinación de las supercajas α entre sí y con las cajas sodalita originan la estructura final de la zeolita (ver figura.3b). La cual presenta canales tridimensionales.

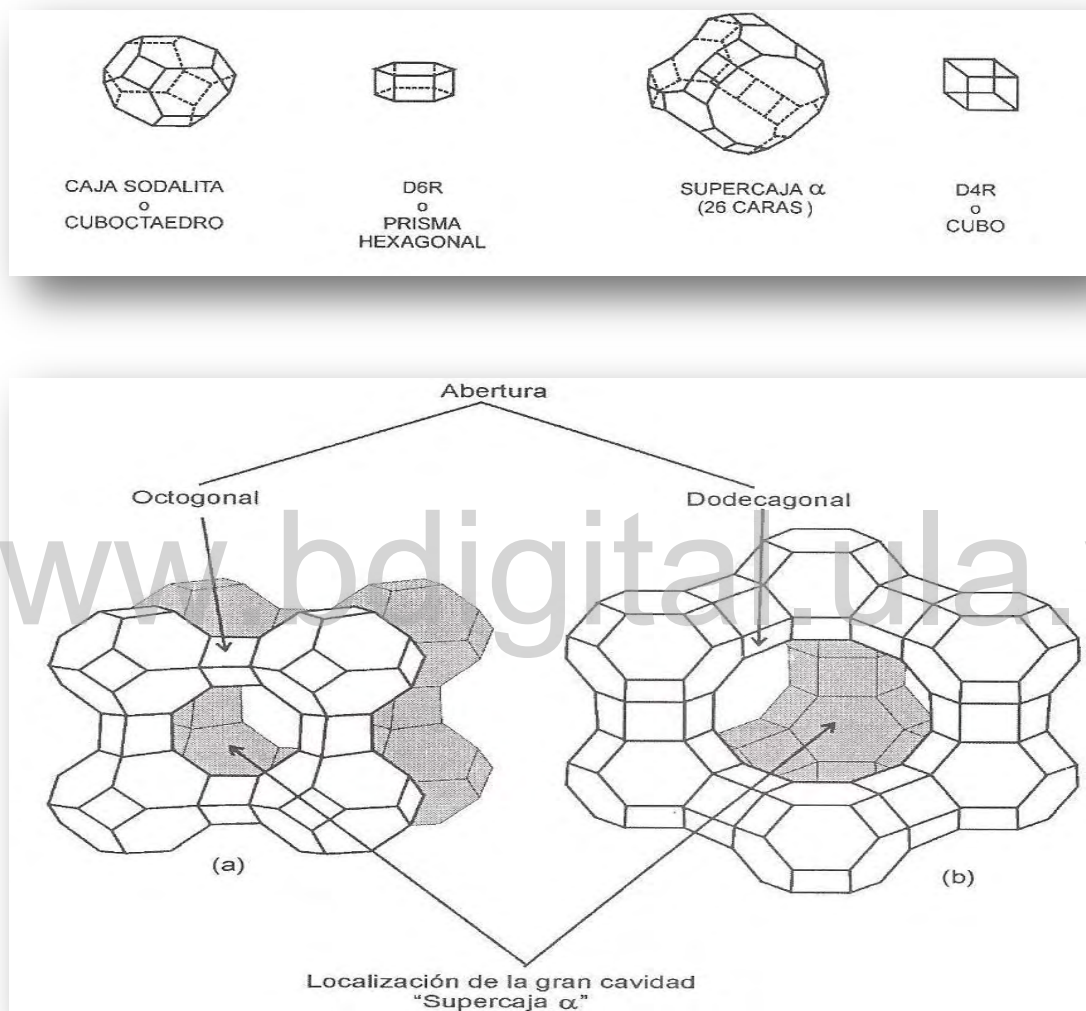


Figura 3. Estructuras de la (a) zeolita LTA y (b) zeolita Y.

Estos sólidos pueden ser una opción para adsorber gases en sistemas puntuales generados por contaminación.



Capítulo 2.

Antecedentes, Hipótesis, y Objetivos

CAPÍTULO 2

2.1. ANTECEDENTES.

2.1.1. Síntesis de zeolitas.

En el 2006 Ríos y col. [21] sintetizaron zeolitas a través de la transformación hidrotermal de caolinita y subproductos industriales en soluciones alcalinas. Se observó la co-cristalización de la cancrinita (CAN) y sodalita (SOD), mientras la zeolita LTA fue sintetizada a partir de metacaolinita.

Yusof y col. [22] en el 2009, estudiaron la conversión hidrotérmica de la ceniza de cáscara de arroz a tipo NaY. Concluyeron que la formación de la zeolita NaY es metaestable. Así la forma de sílice en la ceniza de cáscara de arroz puede utilizarse como fuente de sílice para la síntesis de zeolita tipo Y.

Corona y col. [23] en el 2009, sintetizaron la zeolita LTA por el método hidrotérmico y sus posteriores intercambios iónicos con distintas sales inorgánicas. La zeolita LTA intercambiada con cationes bivalentes, presentó mejores propiedades para la adsorción de nitrógeno.

En 2010 Tangboriboon y col. [24] sintetizaron la zeolita tipo A de aluminosilicato de sodio o calcio, a partir de cáscara de huevo como material de partida por el proceso Sol-Gel con calcinación a 300°C durante 1 hora. El calcio es un candidato en la síntesis de zeolitas para la protección del medio ambiente y tratamiento de residuos en suelo, agua y aire.

En el 2014, Gougazeh y Buhl [25] sintetizaron la zeolita A, por transformación hidrotérmica de caolín jordano en soluciones de hidróxido de sodio de diversas concentraciones a 100°C durante 20 horas. Se obtuvo una mezcla de zeolita A, cuarzo e hidroxisodalita. La zeolita A fue el producto principal con concentración de hidróxido de sodio 1,5-3,5M.

2.1.2. Aplicaciones de zeolitas sintetizadas

Levan y col. [26] en el 2006, estudiaron la capacidad de adsorción de zeolitas X e Y, sustituidas con metales alcalinos (Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+). Encontraron que existe un efecto del catión sobre la capacidad de adsorción de los microporos de las mismas.

En el 2007 Bonenfant y col. [27] estudiaron los principales factores que influyen en la adsorción de CO_2 sobre zeolitas. Reportaron que existen diferencias en la medida de adsorción que depende de la temperatura del sistema, la basicidad de la zeolita, así como la cantidad de centros activos, además, concluyeron que la cantidad de agua en exceso influye en este proceso.

En el 2008 Wang y col. [28] estudiaron la capacidad de la zeolita modificada con imidazol en la adsorción de CO_2 , encontraron que dicha modificación aumenta la capacidad de adsorción de este sólido y aumenta la actividad catalítica.

Shao y col. [29] en el 2009, estudiaron la síntesis de la zeolita NaY mediante un método hidrotérmico, las medidas de adsorción de CO_2 sugieren que la zeolita NaY puede ser capaz de capturar CO_2 a partir del gas de combustión a altas temperaturas.

A finales del 2014 Grande y col. [30] estudiaron la adsorción criogénica de CO_2 y CH_4 en las zeolitas 4A y 13X. Observaron que la adsorción de CH_4 en la zeolita 13X es muy rápida por lo que recomendaron utilizar este material para la eliminación de CO_2 a bajas temperaturas. Por otra parte, la difusión del CH_4 es muy lenta en la zeolita 4A, aumentando la selectividad al CO_2 .

En el 2015, Chen y Lu [31] estudiaron la caolinita, mineral de arcilla usado como adsorbente para la captura de CO_2 , estas muestras se sometieron a tratamientos ácidos. Se determinó que la caolinita tratada con ácido exhibe mayor capacidad de adsorción que la no tratada con ácido.

2.2. Hipótesis

Se espera que la síntesis de zeolitas LTA e Y modificadas, puedan proporcionar sólidos adsorbentes con sitios activos apropiados para la captura de dióxido de carbono, CO_2 , y metano, CH_4 , en condiciones de temperatura y presión relativamente bajas.

2.3. Objetivo General.

- Preparar las zeolitas LTA e Y, modificadas a partir de un intercambio iónico y emplearlas como adsorbentes de CO_2 y CH_4 .

2.3.1. Objetivos Específicos.

- Preparar las zeolitas LTA e Y, empleando caolín como material de partida para la síntesis.
- Modificar las zeolitas LTA e Y realizando un intercambio iónico con CaCl_2 y NH_4NO_3 .
- Optimizar los parámetros de síntesis de las zeolitas LTA e Y.
- Caracterizar los sólidos a través de diferentes técnicas de caracterización como la difracción de rayos X, DRX, la espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier, FTIR, y la microscopia electrónica de barrido, MEB.
- Utilizar las zeolitas LTA e Y como adsorbentes de CO_2 y CH_4 .



Capítulo 3

Materiales, Reactivos y Equipos, Metodología

CAPÍTULO 3

3. METODOLOGÍA.

3.1. Materiales y Reactivos

MATERIALES	REACTIVOS
• Pesa Sustancia • Espátula • Vaso de polipropileno • Agitador magnético • Reactor de acero • Embudo Buchner • Kitasato • Varilla de vidrio • Nueces, pinzas, soporte universal • Papel de filtro • Condensador • Balón de tres bocas • Termómetro • Vidrio de reloj • Vasos de precipitados • Envases para muestras	• Hidróxido de sodio (Riedel de Haen 99%) • Cloruro de calcio • Nitrato de amonio • Caolín • Agua destilada

3.2. Equipos

Equipos	Descripción
• Balanza Analítica • Estufa • Mufla • Espectrofotómetro de FTIR • Difractómetro de Rayos X • Microscopio de barrido electrónico • Cromatógrafo de gases	• Marca Fisher, modelo A-250 • Marca Blue M Electry Company, modelo SW-17TA, rango de temperatura 400 a 200°C • Marca Thermolyne, modelo 1500 Furnace • Marca Perkin Elmer, modelo Frontier • Siemens B-5005. • Modelo S-2500, HITACHI. • Marca Hp, modelo plus serie GC system

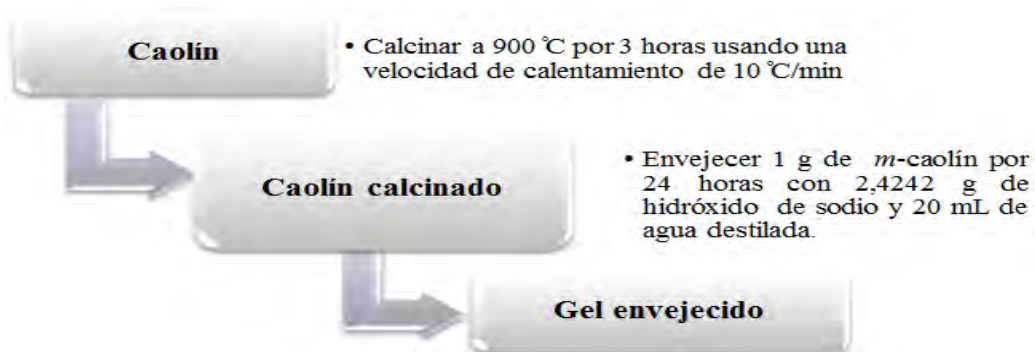
3.3. Síntesis hidrótermica descrita por R.W. Thompson [32].

3.3.1. Síntesis de la zeolita LTA

En un crisol de porcelana se pesa una cierta cantidad de caolín utilizando una balanza analítica. Luego se procede a la calcinación del caolín llevándolo a una mufla a 900°C durante 3 horas, con un gradiente de temperatura de 10°C por minuto. Una vez transcurrido el periodo de calcinación del caolín, se saca de la mufla y se deja enfriar hasta que alcance temperatura ambiente. Posteriormente, se toma una pequeña cantidad de muestra para realizar un espectro infrarrojo y así verificar la transformación del caolín a *m*-caolín.

Por otra parte se pesan ($2,4242 \pm 0,0001$) g de hidróxido de sodio y se disuelven en un vaso de polipropileno con 20 mL de agua destilada. El sólido debe estar completamente disuelto, para ello se utiliza una plancha para agitación y un agitador magnético a 250 revoluciones por minuto. Una vez frío se pesan ($1,0000 \pm 0,0001$) g de *m*-caolín, se agregan a la solución cáustica, se homogeniza la mezcla y se deja envejecer la solución durante 24 horas. Una vez transcurrido el tiempo de envejecimiento, se introduce el reactor de acero que contiene la muestra en la estufa a una temperatura de 100°C y se deja que cristalice durante 5 horas. Lo anteriormente descrito también se realiza a otro tiempo de cristalización 24 horas. Finalmente se saca el reactor de la estufa, se deja enfriar a temperatura ambiente y el sólido obtenido se lava con agua destilada hasta que el pH del lavado este entre de 8 - 9 y se deja secar en la estufa durante 24 horas a una temperatura de 100°C.

Esquema de trabajo para la síntesis de la Zeolita A, LTA



3.3.2. Intercambio de iones sodio por iones calcio

Se realiza un reflujo en un balón de tres bocas a 80°C por 4 horas con una solución 1.0 M de cloruro de calcio (CaCl_2) y la zeolita LTA correspondiente, en una relación 1 g de zeolita A sódica (LTA-Na), con 30 mL de solución de CaCl_2 , se filtra y se lava con suficiente agua destilada. Por último, se seca en una estufa por 24 horas a 100°C.

3.3.3. Intercambio de iones sodio por iones amonio.

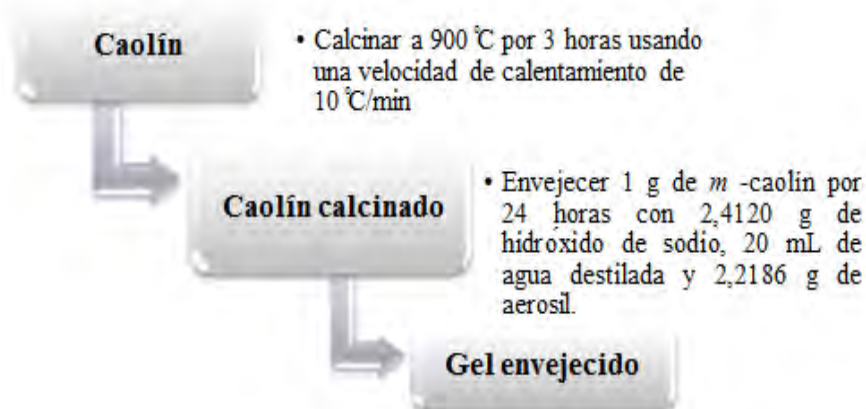
Se pesa 1 g de zeolita A sódica (LTA-Na), se añade 40 mL de una solución de nitrato de amonio (NH_4NO_3) 1.0 M y se hace reflujo por 24 horas a 78°C. Se filtra y se lava con agua destilada y se deja secar por 24 horas.

3.4. Síntesis hidrotérmica descrita por D.M. Ginter [33].

3.4.1. Síntesis de la zeolita Y.

En un pesasustancias se colocan ($2,4120 \pm 0,0001$) g de hidróxido de sodio (NaOH) y se disuelven en un vaso de polipropileno con 20 mL de agua destilada. El sólido debe estar completamente disuelto, para ello se utiliza una plancha para agitación y un agitador magnético a 250 revoluciones por minuto. Una vez frío se pesan ($1,0000 \pm 0,0001$) g de m-caolín (caolín calcinado a 900°C durante 3 horas) y se agregan a la solución cáustica homogenizada. Luego se pesan ($2,2186 \pm 0,0001$) g de aerosil se agregan a la solución y se homogeniza la mezcla y, se deja envejecer la solución durante 24 horas. Una vez transcurrido el tiempo de envejecimiento se introduce el reactor de acero que contiene la muestra en la estufa a una temperatura de 100°C y se deja que cristalice durante 5 horas. Lo anteriormente descrito también se realiza a otros dos tiempos de cristalización diferentes 24 y 48 horas. Finalmente se saca el reactor de la estufa, se deja enfriar a temperatura ambiente y el sólido obtenido se lava con agua destilada hasta que el pH del lavado este entre 8 - 9, y se deja secar en la estufa durante 24 horas a una temperatura de 100°C.

Esquema de trabajo para la síntesis de zeolita Y



3.4.2. Intercambio de iones sodio por iones calcio.

Se realiza el reflujo en un balón de tres bocas a 80°C por 4 horas con una solución 1.0 M de cloruro de calcio (CaCl_2) y la zeolita Y correspondiente, en una relación 1 g de zeolita Y sódica, con 30 mL de solución de CaCl_2 . Se filtra y se lava con suficiente agua destilada. Por último, se seca en una estufa por 24 horas a 100°C.

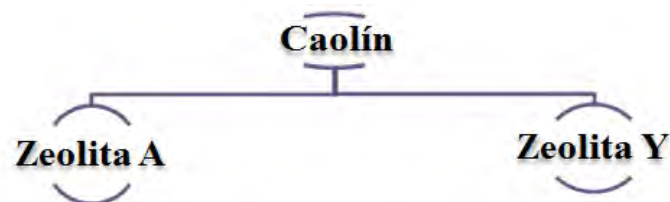
3.4.3. Intercambio de iones sodio por iones amonio.

Se pesa 1 g de zeolita Y sódica, se añade 40 mL de una solución de nitrato de amonio (NH_4NO_3) 1.0 M y se hace refluja por 24 horas a 78°C. Se filtra y se lava con agua destilada y se deja secar por 24 horas.

Esquema de trabajo Intercambios iónicos (cálcico y amoniacal).

El esquema de trabajo para la realización de los diferentes intercambios iónicos de las zeolitas LTA y Faujasita Y, obtenidas a partir de caolín venezolano y las zeolitas comerciales A e Y respectivamente, se muestran a continuación.

1. Intercambio de iones Na^{2+} por Ca^{2+} .



Reflujo 1 g zeolita con 30 mL de CaCl_2
por 4 horas a 80°C

Producto Obtenido

Lavar y filtrar con suficiente agua destilada

Residuo

Secar por 24 horas a 120°C

Zeolita A - Ca

Zeolita Y - Ca

Comercial

Zeolita A

Zeolita Y

Reflujo 1 g zeolita con 30 mL de CaCl_2
por 4 horas a 80°C

Producto Obtenido

Lavar y filtrar con suficiente agua destilada

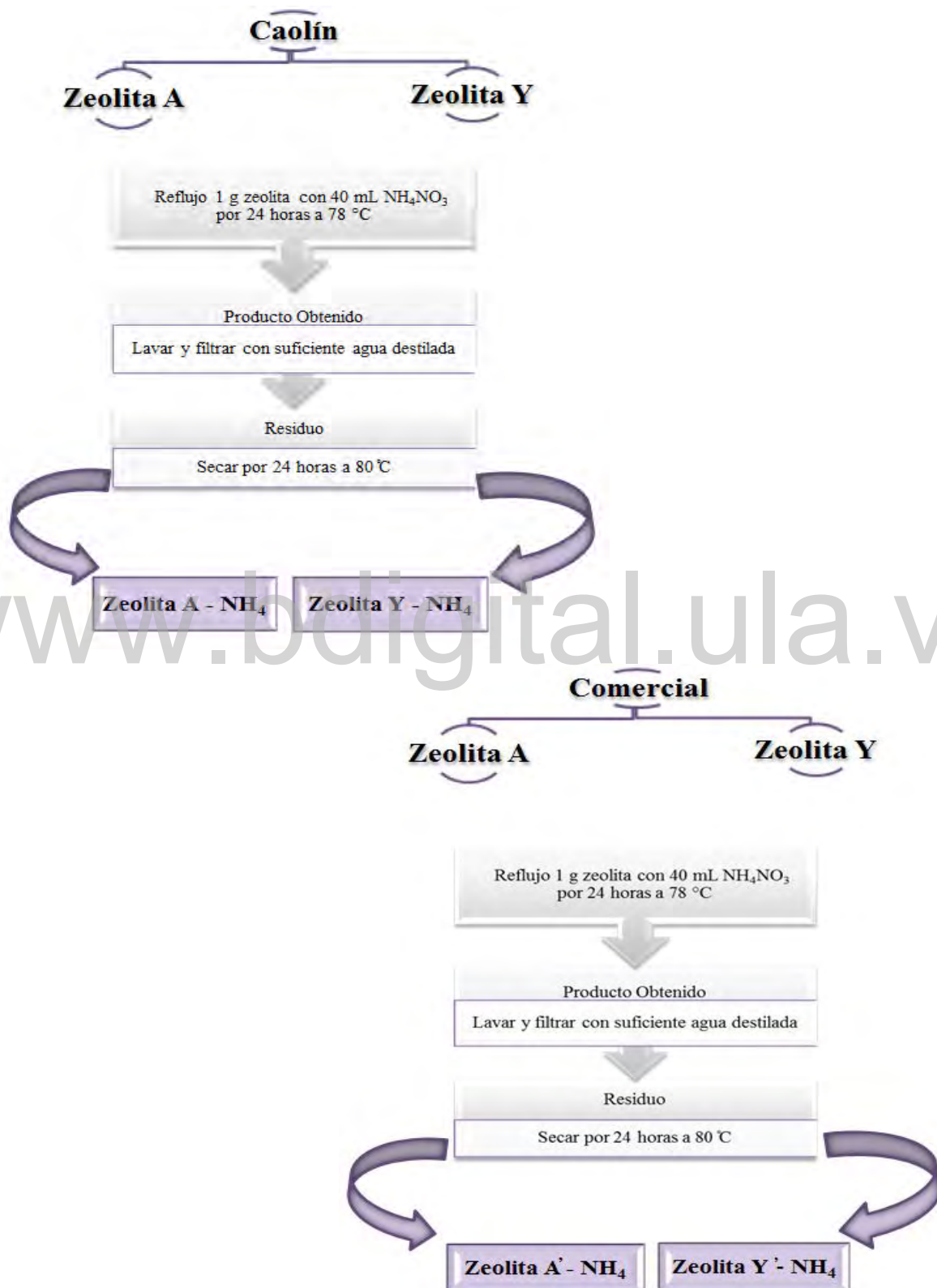
Residuo

Secar por 24 horas a 120°C

Zeolita A' - Ca

Zeolita Y' - Ca

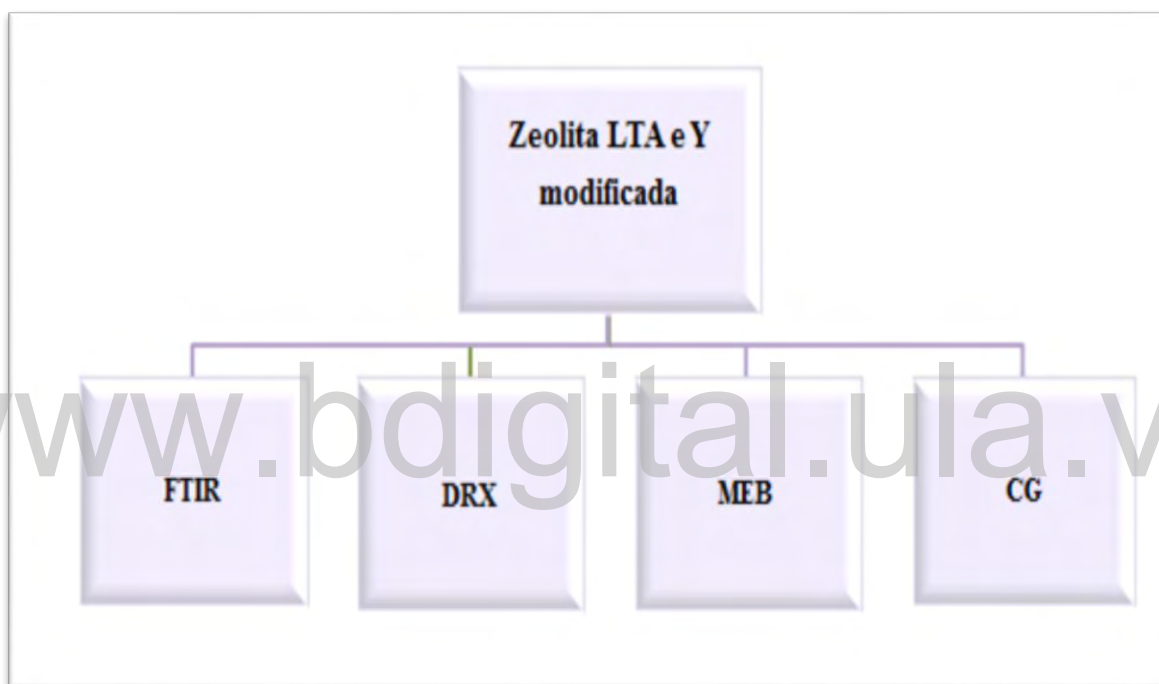
2.- Intercambio de iones Na^{2+} por NH_4^+



3.5. Caracterización.

3.5.1. Técnicas de Caracterización.

Para corroborar que se esta trabajando con la zeolita LTA e Y modificada se debe realizar un análisis complejo mediante la aplicación de diferentes métodos de caracterización.



3.5.2. Difracción de rayos X

La técnica de difracción de rayos X se basa en la ley de Bragg, es decir, estudia las direcciones en las que la difracción de rayos X sobre la superficie de un cristal produce interferencias constructivas, dado que permite predecir los ángulos en lo que los rayos X son difractados por un material cristalino.

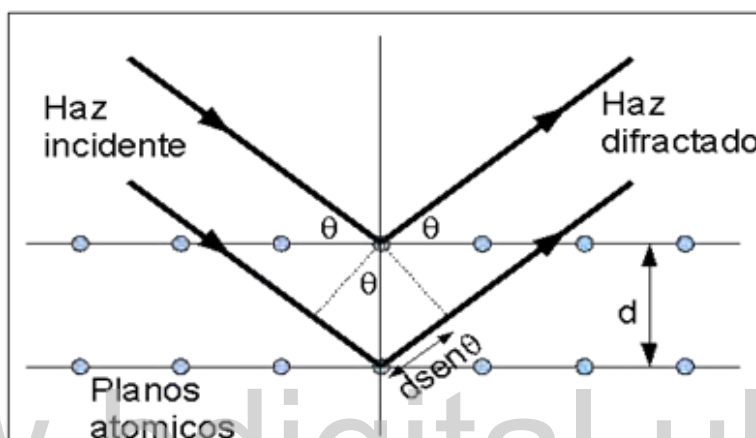


Figura 4. Geometría del haz paralelo utilizada en difracción de rayos X.

La interferencia constructiva entre las ondas dispersadas por los puntos de la red da lugar a la aparición de haces de rayos X difractados sólo cuando ángulos de incidencia satisfacen la ecuación de Bragg.

$$N\lambda = 2d\sin\theta \quad \text{Ec. (04)}$$

Donde,

N : orden de reflexión

λ : longitud de onda de los rayos X

d : distancia entre planos de la red cristalina

θ : ángulo de difracción.

Esta ecuación (04) indica que para los rayos X de una longitud de onda determinada, λ , los átomos separados por una distancia d , dan lugar a reflexiones a ángulos de incidencia, que

van aumentando con el orden creciente de $n= 1, 2, 3, n$ y, que para un determinado material los valores están definidos por su estructura a una longitud de onda dada del haz de rayos X incidente. El registro obtenido en el patrón de difracción contiene toda la información estructural del material en estudio, además de tener información de las fases cristalina [34].

Las medidas se efectuarán en un difractómetro Siemens B-5005 (ver figura 5) perteneciente al Laboratorio de Cristalografía de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Los Andes.



Figura 5. Difractómetro Siemens B-5005, perteneciente al Laboratorio de Cristalografía de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Los Andes

3.5.3. Espectroscopia infrarroja.

Se basa en la adsorción de la radiación electromagnética por especies moleculares en las cuales existe pequeñas diferencias de energía entre los distintos estados vibracionales y rotacionales [35]. La espectroscopia infrarroja es una de las técnicas más importantes para la determinación de estructuras moleculares. Su característica más resaltante es la posibilidad de identificar los grupos funcionales de un compuesto.

Las medidas se efectuarán en un espectrofotómetro infrarrojo FTIR, marca Perkin Elmer, modelo Frontier, perteneciente al Laboratorio de Cinética y Catálisis de la Facultad de Ciencias de la Universidad de los Andes.



Figura 6. Espectrofotómetro infrarrojo FTIR, marca Perkin Elmer, modelo Frontier, perteneciente al Laboratorio de Cinética y Catálisis de la ULA.

3.5.4. Microscopia electrónica de barrido [36].

La microscopia electrónica de barrido proporciona información morfológica y topográfica sobre la superficie de los sólidos. Se realiza un barrido mediante un rastreo programado la superficie del sólido con un haz de electrones de energía elevada y como consecuencia de ello se producen diversos tipos de señales. Durante este proceso de barrido se recibe una señal por encima de la superficie y se almacena en un sistema computarizado donde posteriormente se convierte en una imagen

Las medidas se efectuarán en un Scanning Electron Microscope, S-2500, HITACHI, perteneciente al Centro de Microscopia Electrónica. Dr. Ernesto Palacios de la Facultad de Medicina de la Universidad de los Andes.



Figura 7. Scanning Electron Microscope, S-2500, HITACHI, perteneciente al Centro de Microscopia Electrónica. Dr. Ernesto Palacios de la Facultad de Medicina de la ULA.

3.5.5. Cromatografía de gases [37].

Es una técnica analítica usada para la separación, identificación y determinación cuantitativa de compuestos volátiles (gases y líquidos). El detalle principal de un cromatógrafo de gases es la columna cromatográfica. Esta consiste en un largo tubo empacado con algún adsorbente. El gas portador (o gas de carga) pasa a través de la columna (ver figura 8) arrastrando la mezcla y/o analito a ser separado, el cual es introducido a través de un inyector al inicio de la columna. Cuando la muestra alcanza la columna ésta es adsorbida y se establece un equilibrio entre la columna y el gas.

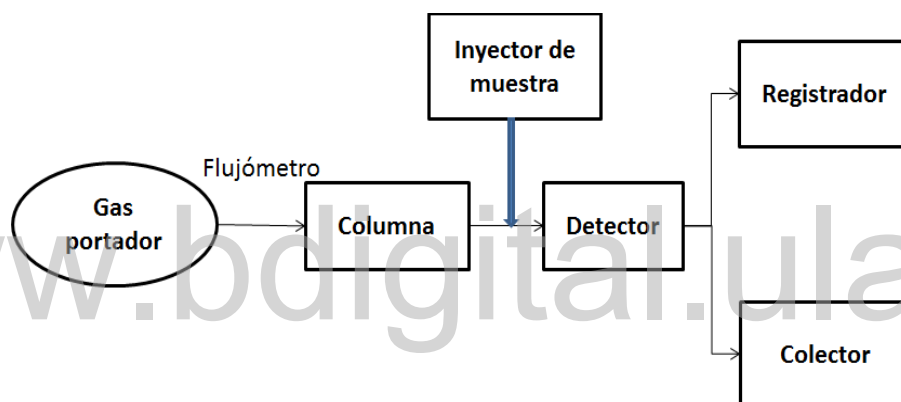


Figura 8. Diagrama de bloque esquemático de un cromatógrafo de gases.



Capítulo 4

Resultados y Discusiones

CAPÍTULO 4

4. RESULTADOS Y DISCUSIONES

4.1.- Cálculos Teóricos.

La preparación de los adsorbentes zeolíticos (LTA e Y) se realizó a partir del método de síntesis hidrotérmica descrita por R.W. Thompson y D.M Ginter respectivamente [38].

4.1.1. Síntesis hidrótermica de Zeolitas (LTA e Y).

Se prepararon dos (02) tipos de materiales sólidos a emplearse como adsorbentes de gases permanentes, la zeolita LTA y la zeolita Y. De cada una de estas zeolitas se modificó el tiempo de cristalización (en busca de una mayor cristalinidad de la fase deseada) para luego, realizar un intercambio iónico (amoniacal y cálcico). Adicionalmente, se efectuó un intercambio iónico similar, a zeolitas LTA e Y comerciales y se compararon los resultados con las sintetizadas (ver tabla 1).

Tabla 2. Adsorbentes zeolíticos (LTA e Y), sintetizados por el método hidrotérmico.

Código	Descripción	Estequiometria
Zeolita LTA		
ZANa-5h	Zeolita A sódica sintetizada (tc=5h)	3,165Na ₂ O:Al ₂ O ₃ :1,926SiO ₂ :128H ₂ O
ZANa-24h	Zeolita A sódica sintetizada (tc=24h)	
ZASNH ₄ -5h	Zeolita A sintetizada (tc=5h) intercambio NH ₄	
ZASCa-5h	Zeolita A sintetizada (tc=5h) intercambio Ca	
ZASNH ₄ -24h	Zeolita A sintetizada(tc=24h) intercambio NH ₄	
ZASCa-24h	Zeolita A sintetizada (tc=24h) intercambio Ca	
ZACNH ₄	Zeolita A Comercial intercambio NH ₄	
ZACCa	Zeolita A Comercial intercambio Ca	
Zeolita Y		
ZYNa-24h	Zeolita Y sódica sintetizada (tc=24h)	4,62Na ₂ O:Al ₂ O ₃ :10SiO ₂ :180H ₂ O
ZYNa-48h	Zeolita Y sódica sintetizada (tc=48h)	
ZYSNH ₄ -24h	Zeolita Y sintetizada (tc=24h) intercambio NH ₄	
ZYSCa-24h	Zeolita Y sintetizada (tc=24h) intercambio Ca	
ZYSNH ₄ -48h	Zeolita Y sintetizada(tc=48h) intercambio NH ₄	
ZYSCa-48h	Zeolita Y sintetizada (tc=48h) intercambio Ca	
ZYCNH ₄	Zeolita Y Comercial intercambio NH ₄	
ZYCCa	Zeolita Y Comercial intercambio Ca	

4.2.- Análisis Estructural.

4.2.1.- Espectroscopia Infrarroja, FT-IR

La espectroscopia infrarroja provee información acerca de las modificaciones estructurales que sufren los materiales de partida, para la conversión de los mismos a productos finales. Las señales características tanto de los sólidos de partida como los productos finales se ilustran en los espectros infrarrojos en el rango entre 350 y 4000 cm^{-1} , que corresponde a la zona de vibración estructural en la cual se detectan las señales de los diferentes enlaces entre el silicio, el aluminio, el oxígeno y los cationes que constituyen la red cristalina de los sólidos obtenidos.

4.2.1.1.- Análisis de los FTIR para la Zeolita A

En la figura 9. Se muestran los espectros correspondientes al caolín y al *m*-caolín obtenido a partir del tratamiento térmico realizado. En el espectro del caolín se pueden apreciar las bandas en 3702 y $3623,4\text{ cm}^{-1}$ las cuales son asignadas a las vibraciones de tensión de los grupos hidroxilo del caolín. Las bandas $1116,4$; $1034,9$ y $914,75\text{ cm}^{-1}$ se deben a vibraciones de estiramiento causada por los enlaces Si-O-Si y Si-O-Al perteneciente al mineral, dado que el caolín está constituido por aluminatos y silicatos que le confiere una polaridad intermedia debido a la gran diferencia de electronegatividad entre los pares de silicio aluminio y oxígeno. Además, las bandas $795,96$, $696,643$ y $540,2\text{ cm}^{-1}$ se pueden atribuir en gran parte a las diferentes vibraciones fuera del plano de los enlaces Si-O y Al-O [39].

Por otro lado, en el espectro del *m*-caolín se puede observar la desaparición de las bandas características del caolín y un ensanchamiento de las señales ubicadas aproximadamente 3466 y $1088,3\text{ cm}^{-1}$ producto de la deshidroxilación del caolín debido al tratamiento térmico realizado que va acompañada de la modificación de los entornos de Al y Si provocando, de manera específica, un cambio en el entorno del aluminio que pasa de hexacoordinado a pentacoordinado y tetracoordinado [40]. Las bandas características observadas en el metacaolín, son tres bandas anchas centradas en $1088,3$; $801,58$ y $464,32$.

Se observa un cambio significativo de las bandas de vibración Si-O, en 1034,9 y 914,75, en el caolín a una banda de frecuencia superior a 1088,3 en el *m*-caolín que se atribuye al estiramiento Al-O y del SiO₂ amorfo. La señal observada en 801,458 cm⁻¹ se asigna a la vibración del tetraedro AlO₄ presente en el *m*-caolín. La banda a 464,32 cm⁻¹ también ha sido asignada en la estructura de *m*-caolinita que se atribuye al estiramiento AlO₄. Esto sugiere la formación de un material altamente reactivo que se puede transformar en zeolitas. Las bandas obtenidas en general, prueba la conversión de caolinita en metacaolinita después del tratamiento térmico del caolín a 900^oC. La reacción química que involucra la transformación del caolín a *m*-caolín es la siguiente:

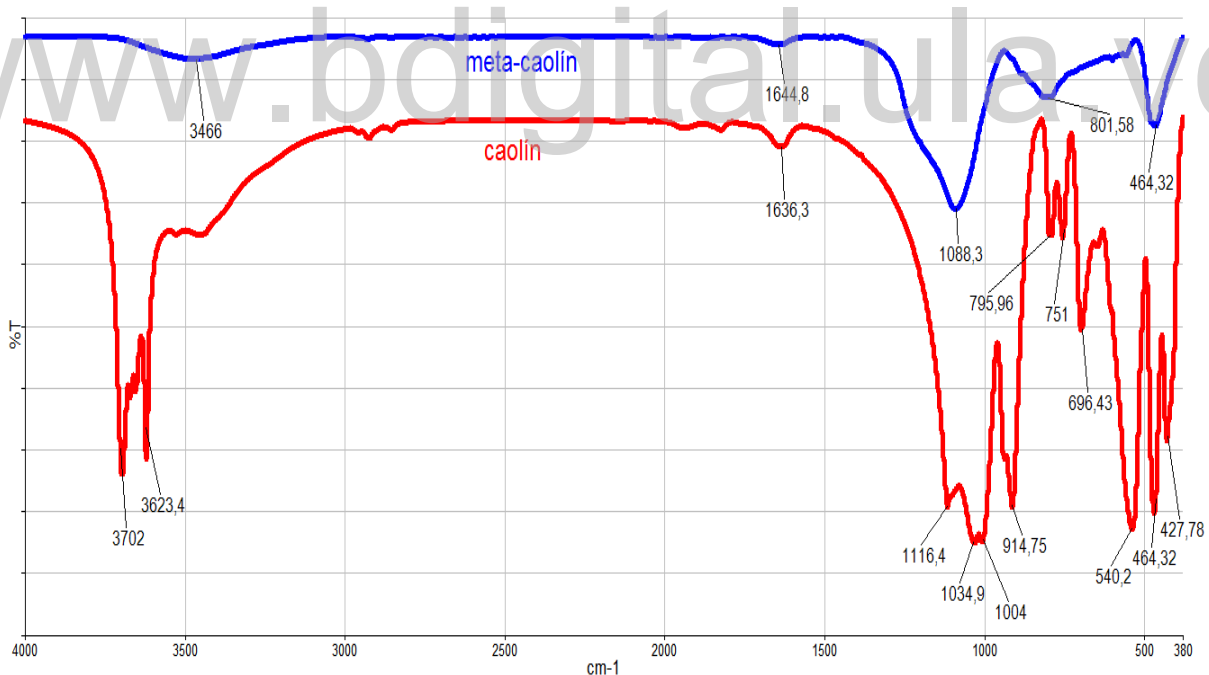
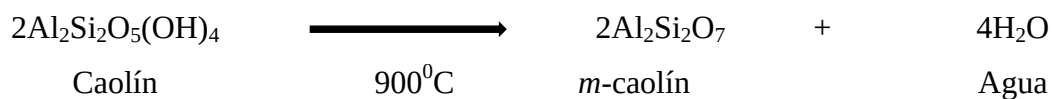


Figura 9. Superposición de los espectros de infrarrojo de caolín y del *m*-caolín con previo tratamiento térmico (900, 3h).

Tabla 3. Asignación de bandas del espectro infrarrojo del caolín.

Nombre de la señal o pico	Caolín (cm ⁻¹)
Vibración de tensión OH(Al-OH/H ₂ O)	3702
Vibración de tensión OH(Al-OH/H ₂ O)	3623,4
Vibraciones Si-Al; Al-O; Al-OH	1636,3
Vibración de estiramiento asimétrico Si-O-Si y Si-O-Al	1116,4
Vibración de estiramiento asimétrico Si-O-Si y Si-O-Al	1034,9
Vibración de estiramiento asimétrico Si-O-Si y Si-O-Al	914,75
Vibración fuera del plano Si-O; Al-O	795,76
Vibración fuera del plano Si-O; Al-O	696,43
Vibración fuera del plano Si-O; Al-O	540,2

Tabla 4. Asignación de las bandas del espectro infrarrojo del m-caolín

Nombre de la señal o pico	m-caolín (cm ⁻¹)
Vibración de tensión OH	3466
Estiramiento y deformación angular OH	1644,8
Estiramiento asimétrico Al-O, SiO ₂ amorfo	1088,3
Vibración de tensión AlO ₄ ⁻ , tetraedro	801,58
Vibración fuera del plano Si-O-Al	464,32

En el espectro de la zeolita LTA sódica comercial (ver figura 10) es posible observar las señales características de este tipo de estructura. La banda ancha ubicada en 3453,8 se debe a la vibración de tensión (estiramiento) de los grupos hidroxilos pertenecientes al agua adsorbida que se encuentran en las cavidades de la estructura. Las vibraciones de deformación de la molécula de hidroxilo perteneciente al agua contenida en la zeolita se relacionan a la señal ubicada en 1654,4 cm⁻¹. La banda fuerte que se observa a los 999,67 es asignada a la vibración de estiramiento asimétrico de los Si-O y Al-O enlazado al tetraedro, mientras que la banda que aparece a 663,58 cm⁻¹ se debe al estiramiento simétrico de los Si-O y Al-O enlazados al tetraedro. Y por último se tienen las vibraciones de deformación que originan las bandas de cristalización siendo esta zona particularmente sensible a la

estructura zeolítica [41] La banda a $551,55\text{ cm}^{-1}$ corresponde a los dobles anillos de cuatro miembros (D4R) y la banda a $467,52\text{ cm}^{-1}$ es asignada al modo flexión de Si-O y Al -O en el tetraedro[42].

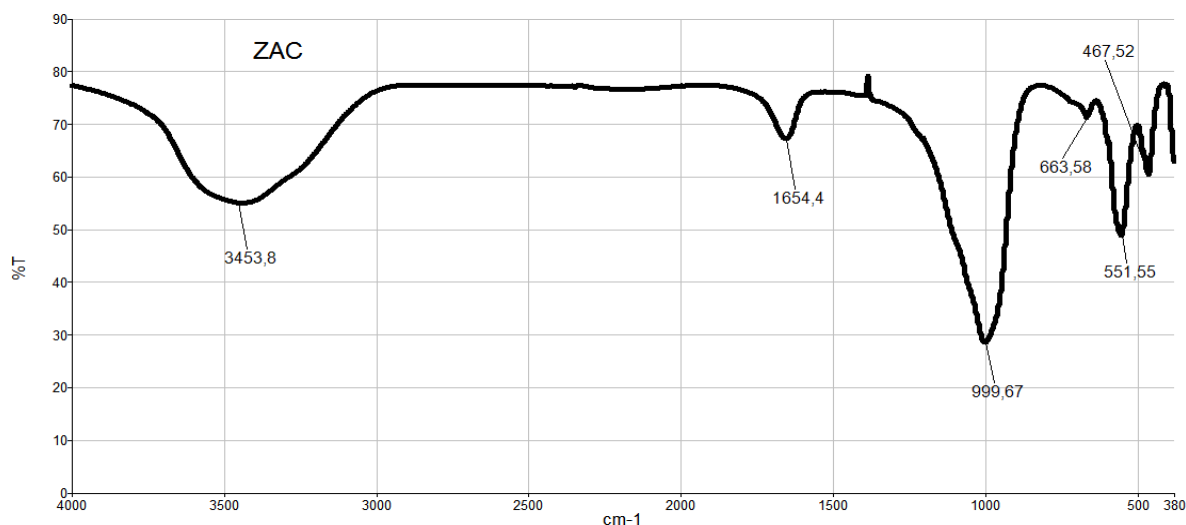


Figura 10. Espectro de Infrarrojo de la zeolita A comercial (ZAC).

Tabla 5. Asignación de bandas del espectro infrarrojo de la zeolita ZAC.

Nombre de la señal o pico	Zeolita ZAC (cm^{-1})
Vibración de tensión OH/agua adsorbida	3453,8
Deformación H-O-H, agua adsorbida	1654,4
Estiramiento asimétrico Si-O y Al-O enlazados al tetraedro	999,67
Estiramiento simétrico Si-O y Al-O enlazados al tetraedro	663,58
Dobles anillos de cuatro miembros (D4R)	551,55
Modo de flexión de Si-O y Al-O en el tetraedro	467,52

En la figura 11, es posible observar la superposición de los espectros de infrarrojos de la zeolita LTA sódica comercial y de las zeolitas LTA sódicas obtenidas a diferentes tiempos de cristalización. Se puede observar la similitud entre dichos espectros ya que algunas de las bandas obtenidas coinciden con las bandas características de la zeolita LTA sódica comercial, tales bandas son 3447, 1655, 998,7, 662,96, 554,25, 464,32. Estas dos últimas

señales son poco menos intensas en comparación con la zeolita LTA comercial, sin embargo, es un indicativo en la presencia de cristalinidad de los sólidos obtenidos.

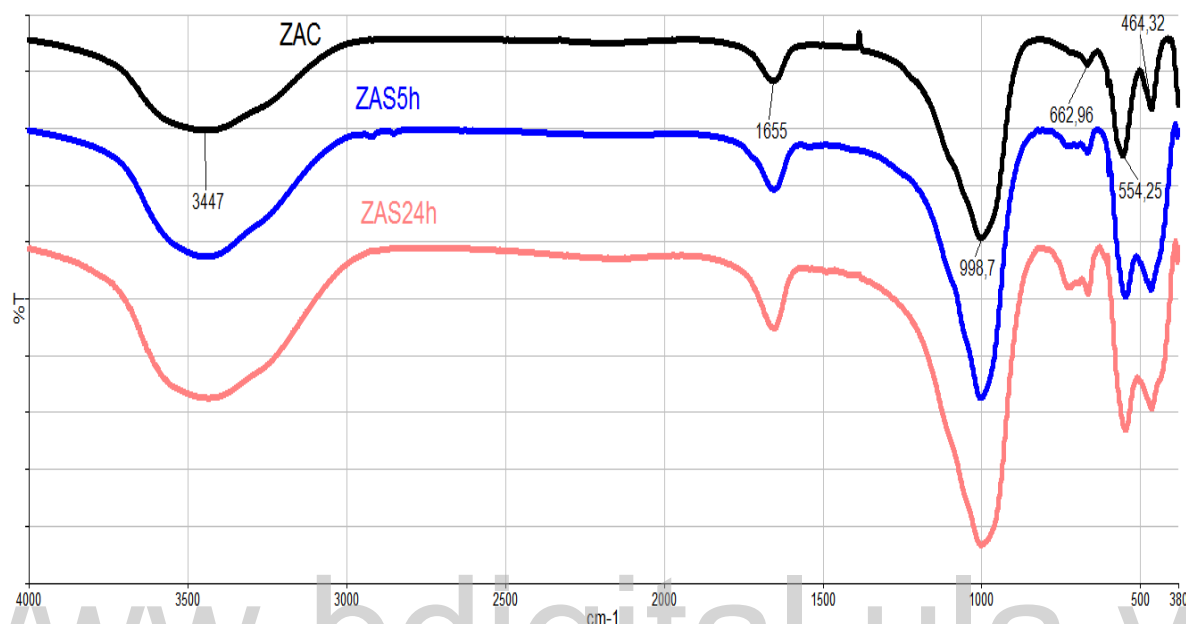


Figura 11. Superposición de los espectros de infrarrojo de la zeolita A comercial (ZAC) y las zeolitas A sintetizadas a 5 y 24 horas de cristalización.

Tabla 6. Asignación de las bandas o señales de los espectros infrarrojos de las zeolitas LTA sódicas sintetizadas a 5 y 24 horas de cristalización.

Nombre de la señal o pico	Zeolita A	
	ZAS 5h (cm ⁻¹)	ZAS 24h (cm ⁻¹)
Vibración de tensión OH/adsorbida	3446,509	3440,74
Deformación H-O-H; agua adsorbida	1654,35	1651,52
Estiramiento asimétrico Si-O, Al-O enlazados al tetraedro	998,7	998,7
Estiramiento simétrico Si-O, Al-O enlazados al tetraedro	665,22	662,32
Dobles anillos de cuatro miembros(D4R)	546,62	5456,52
Modo de flexión de Si-O T Al-O en el tetraedro.	467,39	464,57

En los espectros de la figura 12 se puede apreciar la superposición de la zeolita LTA sódica comercial con sus respectivos intercambios iónicos realizados. Al comparar el espectro de la zeolita LTA comercial intercambiada con iones Ca^{2+} con respecto a su forma sódica es posible notar que no hubo ningún cambio significativo en las bandas características de la estructura, solo se presenta un ensanchamiento de las bandas debido a que la frecuencia en la espectroscopia infrarroja varía con el radio iónico de cationes octaédricos [21]. Por otro lado, el cambio más notable en el espectro de infrarrojo obtenido de la zeolita LTA comercial con intercambio iónico amoniacal es la aparición de la banda ubicada en $1402,8 \text{ cm}^{-1}$ que se debe a vibraciones internas de iones amonio [43].

De igual manera se presentan los espectros de infrarrojo de los productos zeolíticos intercambiados con iones Ca^{+} y NH_4^{+} (ver figura 13 y 14), cuyo comportamiento es comparable al presentado por la zeolita A comercial (ver figura 12).

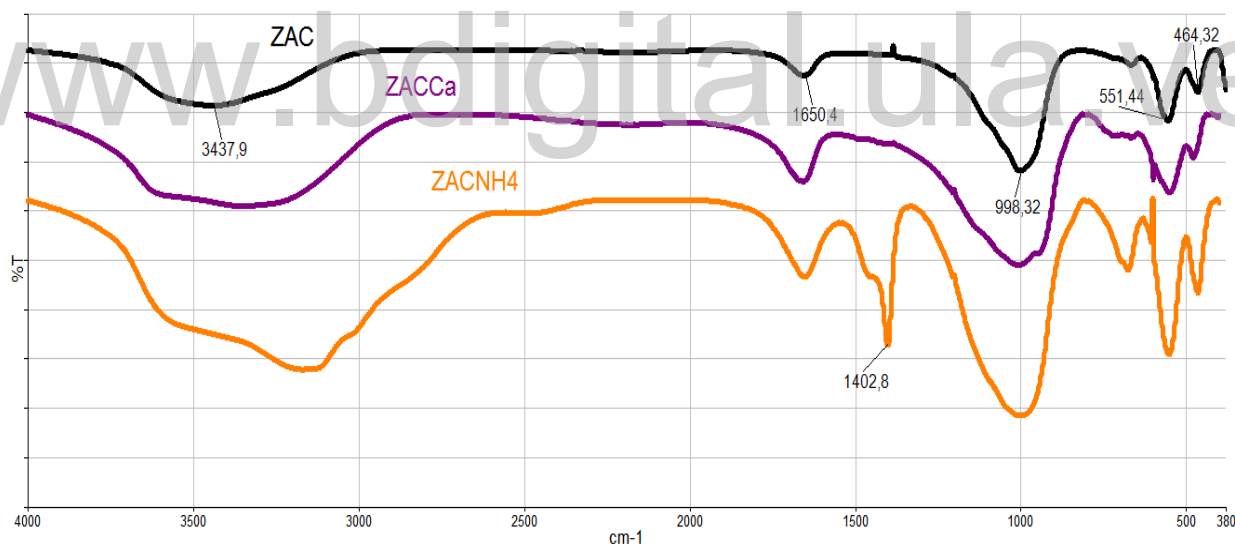


Figura 12. Superposición de los espectros de infrarrojo de la zeolita ZAC y sus respectivos intercambios con iones Ca^{2+} y NH_4^{+} .

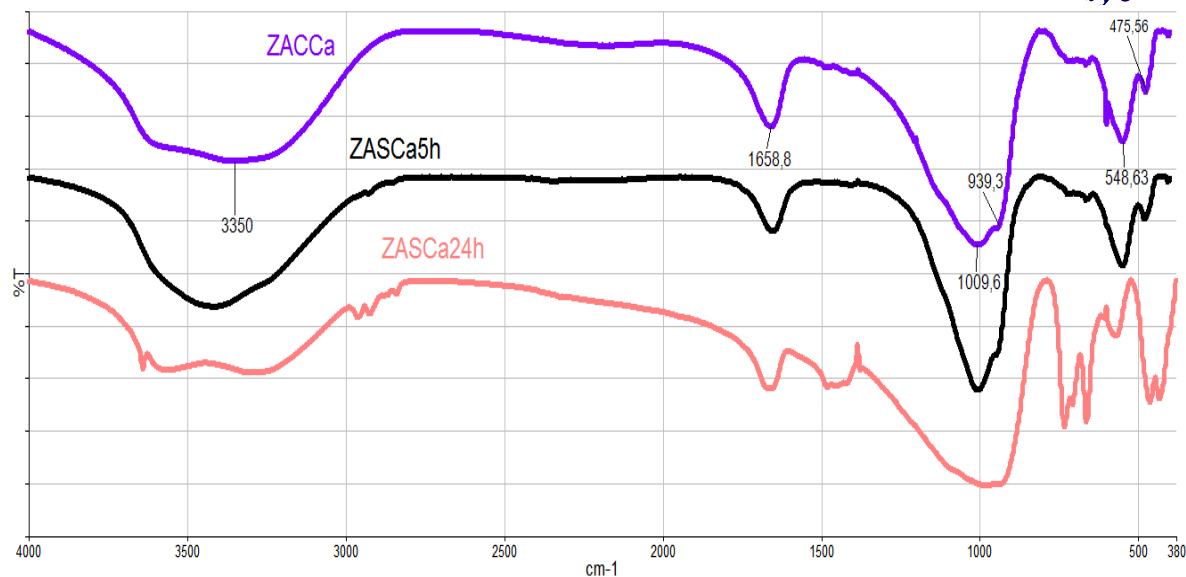


Figura 13. Superposición de los espectros de infrarrojo de la zeolita ZACCa con las zeolitas ZASCa 5h y ZASCa 24h.

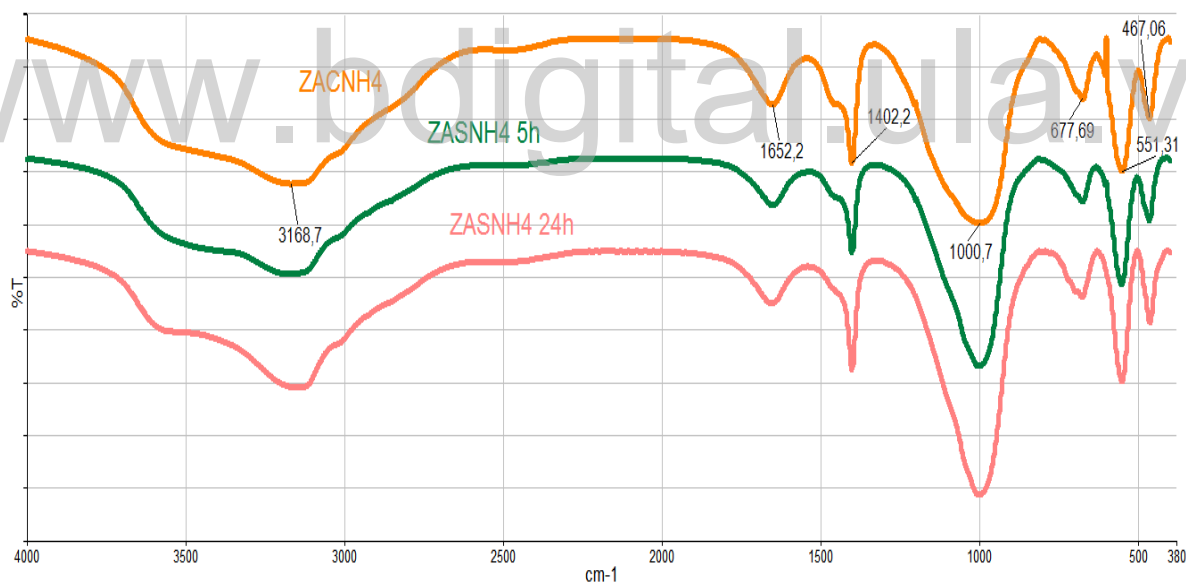


Figura 14. Superposición de los espectros de infrarrojo de la zeolita ZACNH₄ con las zeolitas sintetizadas ZASNH₄ 5h y ZASNH₄ 24 h.

4.2.1.2.- Análisis de los FTIR para la Zeolita Y

En el espectro de la zeolita Y sódica comercial (ver figura 15) es posible observar las señales características de este tipo de estructura. La banda ancha ubicada en 3464 se debe a las vibraciones de enlace de los grupos hidroxilos perteneciente al agua adsorbida que se encuentran en las cavidades de la estructura. Las vibraciones de deformación de la molécula de hidroxilo perteneciente al agua contenida en la zeolita se relaciona a la señal ubicada en 1640,6 cm^{-1} [44]. Las Banda fuerte que se observa a los 1005,8 es asignada a la vibración de estiramiento asimétrico de los Si-O y Al-O enlazados al tetraedro, mientras que la banda que aparece en 790,2 cm^{-1} se debe al estiramiento simétrico de los Si-O y Al-O enlazados al tetraedro. La banda a 574,62 cm^{-1} corresponde a los dobles anillos de 6 miembros (D_6R) se debe a vibraciones relacionadas a enlaces entre tetraedros los cuales son sensibles a la topología estructural y la banda a 460,84 cm^{-1} se debe al estiramiento en el enlace T-O que son insensibles a modificaciones estructurales [40].

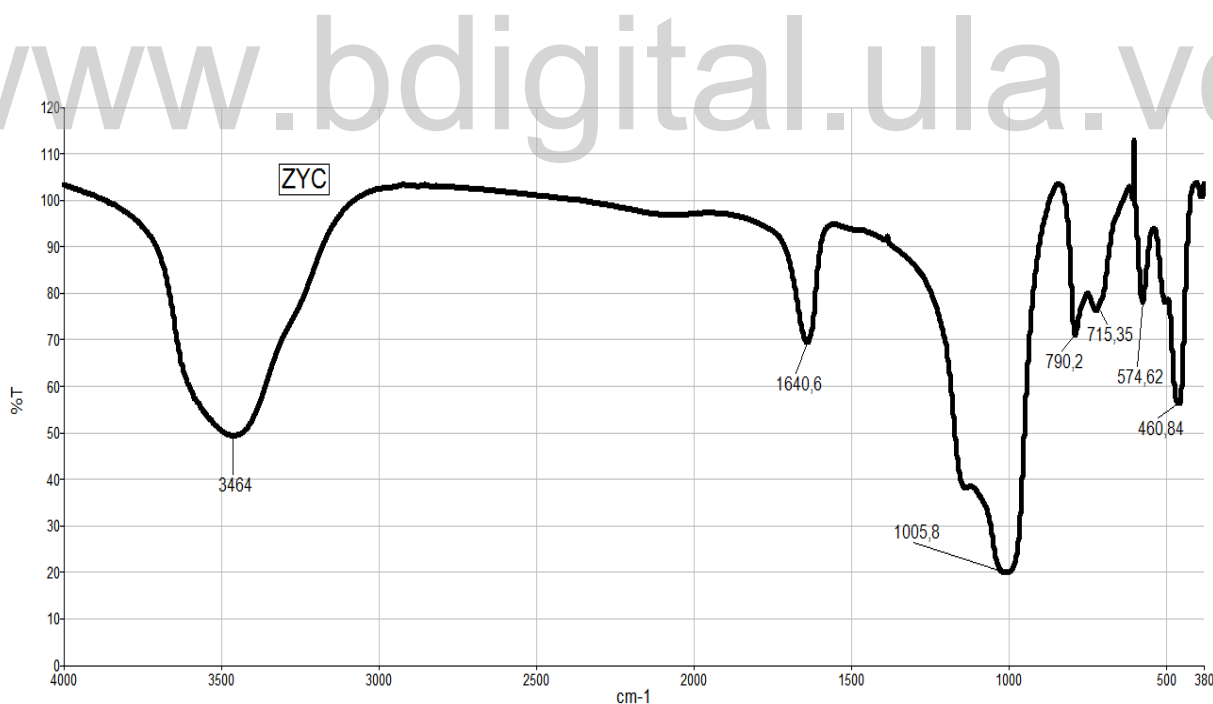
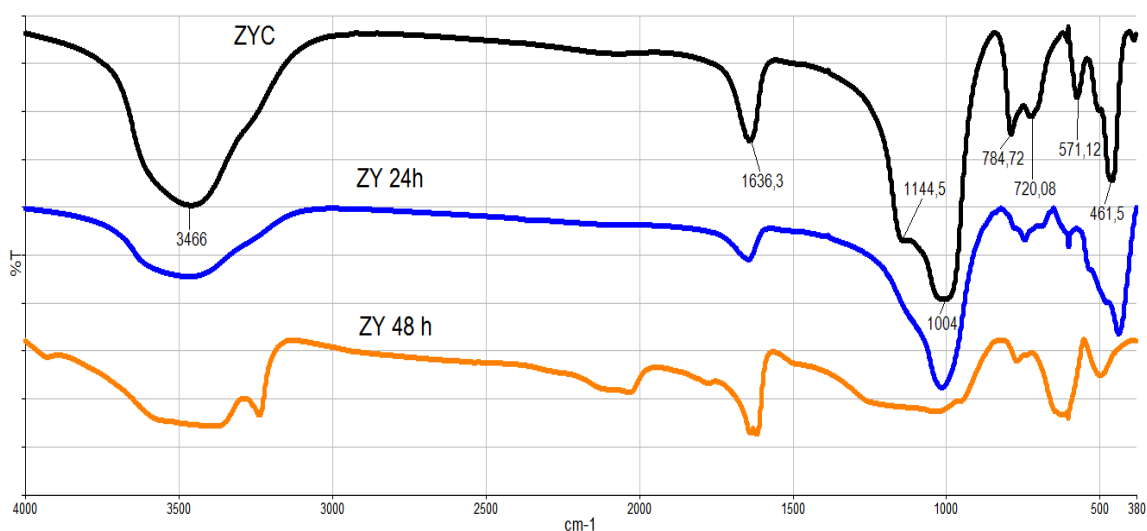


Figura 15. Espectro de infrarrojo de la zeolita Y comercial (ZYC).

Tabla 7. Asignación de bandas del espectro de infrarrojo de la zeolita Y comercial (ZYC).

Nombre de la señal o pico	ZYC (cm ⁻¹)
Vibraciones de tensión OH /agua adsorbida	3464
Deformación H-O-H, agua adsorbida	1640,6
Estiramiento asimétrico de los Si-O y Al –O, enlazados al tetraedro	1005,8
Estiramiento simétrico de los Si-O y Al-O	790,2
Dobles anillos de seis miembros (D6R)	574,62
Estiramiento en el enlace T-O	460,84

En la figura 16, se puede apreciar la superposición de los espectros de infrarrojos de la zeolita Y sódica comercial y de los materiales obtenidos a 24 y 48 horas de cristalización. Se puede observar que algunas bandas obtenidas en el espectro ZY 24h coinciden con las bandas características de la zeolita Y comercial, tales bandas son: 3466, 1636,3, 1004,5, en dicha imagen se puede apreciar a su vez que las bandas ubicadas en 784,72, y 720,08 y los picos ubicados en 571,12 y 461,5, son poco intensas y definidas en comparación con la zeolita Y comercial, sin embargo, es un indicativo en la presencia de cristalinidad de los sólidos obtenidos.

**Figura 16.** Superposición de los espectros de infrarrojo de la zeolita Y comercial (ZYC) y las zeolitas Y sintetizadas a 24 y 48 horas de cristalización.

De igual manera se presentan los espectros de infrarrojo de los productos zeolíticos intercambiados con iones Ca^{2+} y NH_4^+ (ver figuras 18 y 19), cuyo comportamiento es comparable al presentado por la zeolita Y comercial (ver figura 17).

Tabla 8 Asignación de las bandas o señales de los espectros infrarrojos de las zeolitas Y sintetizadas a 24 y 48 horas de cristalización.

Nombre de la señal o pico	Zeolita Y	
	ZY 24h (cm^{-1})	ZY 48h (cm^{-1})
Vibración de tensión OH/adsorbida	3465,99	3454,75
Deformación H-O-H, agua adsorbida	1642,5	1641,94-1613,84
Estiramiento asimétrico Si-O, Al-O enlazados al tetraedro	1009,57	1026,4
Estiramiento simétrico Si-O, Al-O enlazados al tetraedro	745,37	773,48
Doble anillo de seis miembros (D6R)	592,2	630,14
Estiramiento en el enlace T-O	439,02,	492,42

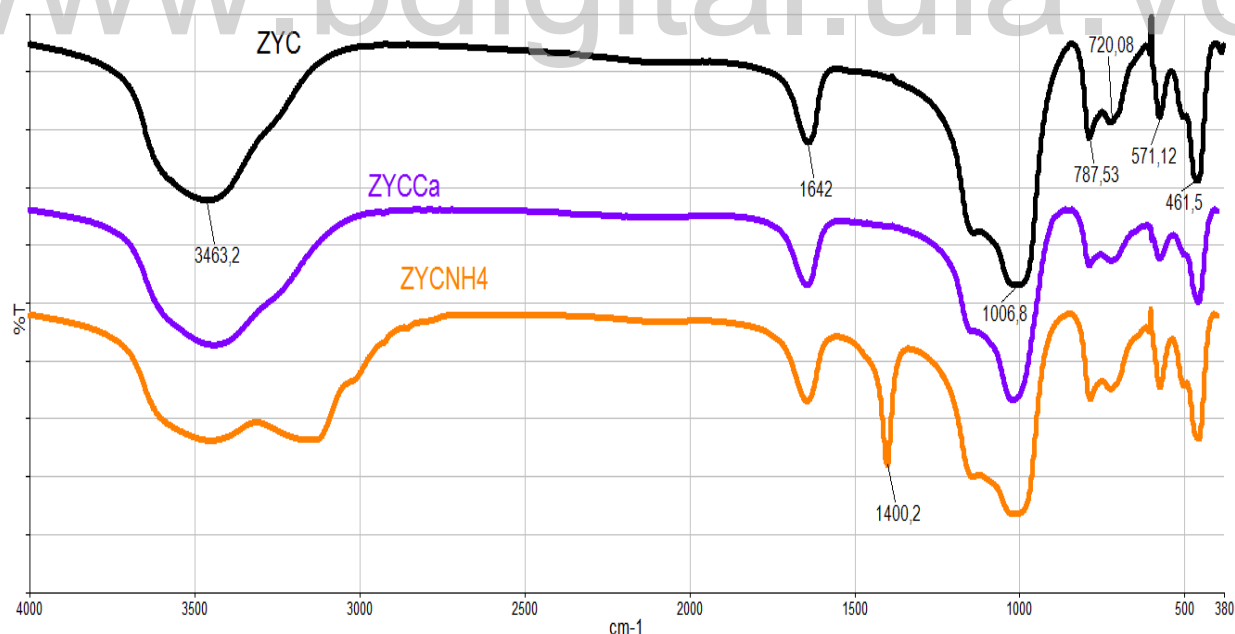


Figura 17. Superposición de los espectros de infrarrojo de la zeolita ZY y sus respectivos intercambios con iones Ca^{2+} y NH_4^+ .

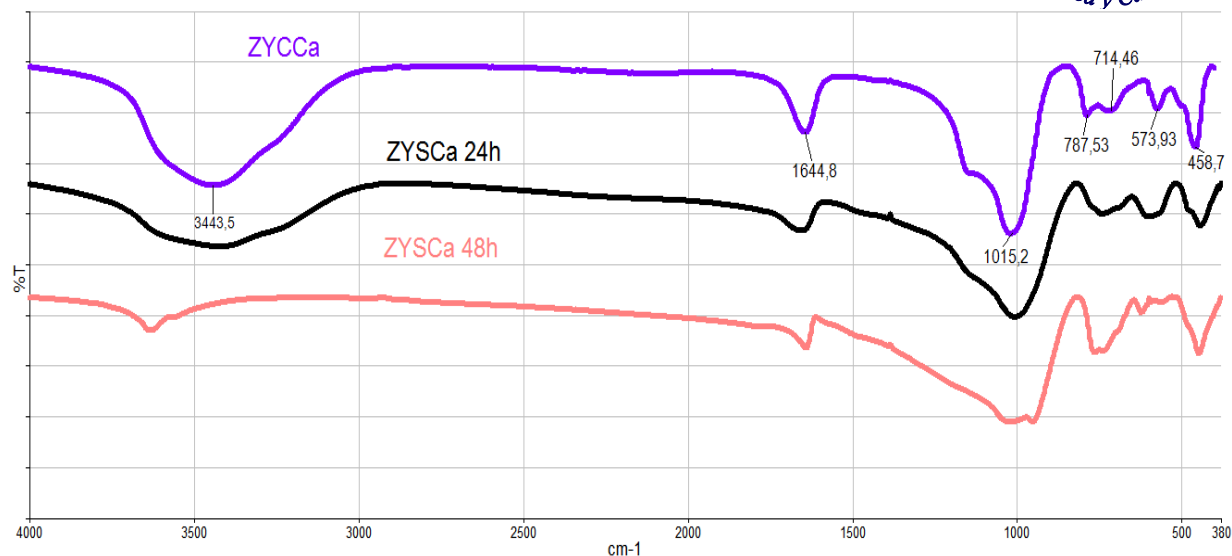


Figura 18. Superposición de los espectros de infrarrojo de la zeolita ZYCCa con las zeolitas sintetizadas ZYSCa 24h y ZYSCa 48h.

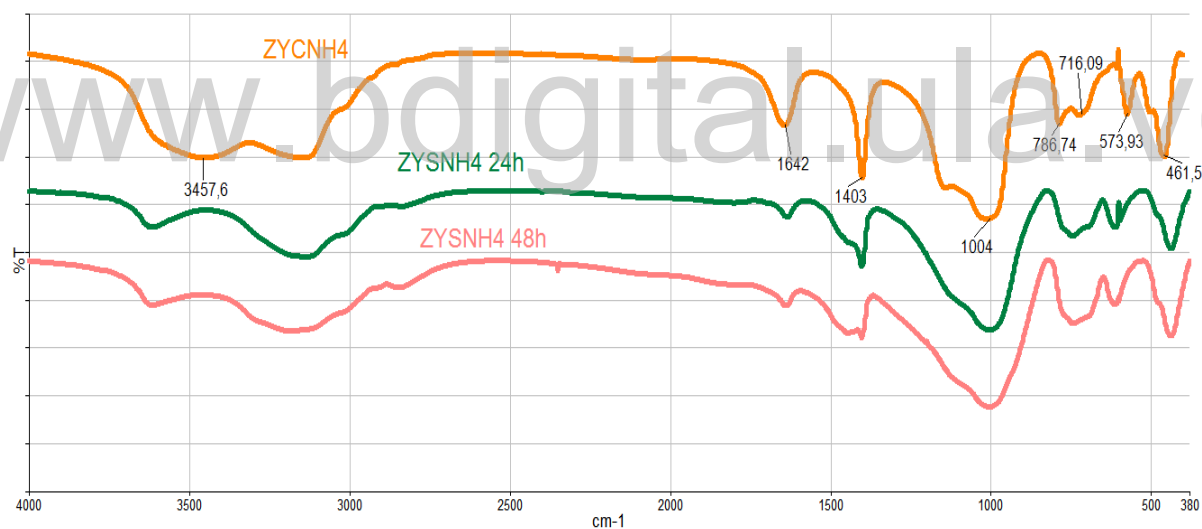


Figura 19. Superposición de los espectros de infrarrojo de la zeolita ZYCNH₄ con las zeolitas sintetizadas ZYSNH₄ 24h y ZYSNH₄ 48h.

4.2.2.- Difracción de rayos X, DRX

La DRX se emplea en la identificación de materiales sólidos por comparación de la fase presente, así como para obtener información acerca de la cristalinidad de los sólidos obtenidos. Para ello, se emplea la base datos International Center for Diffraction Data (ICDD) contenida en el programa X'Pert High Score Plus, cuya licencia de uso la tiene el Laboratorio de Cristalografía de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Los Andes.

4.2.2.1.- Análisis de los DRX para la Zeolita Y

En la figura 20 se muestran los difractogramas obtenidos para las zeolitas Y, comercial (ZYC) y las sintetizadas con tiempos de cristalización de 24 horas (ZYS-24h), donde se puede observar la presencia de la fase característica de la zeolita Y, cuyo patrón coincide con el que se encuentra reportado en la base de datos y, cuyo código es 00-038-0238 (Faujasita sódica, zeolita Y de fórmula química $(\text{Na}_{1.84}\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{11.92} \cdot 7\text{H}_2\text{O})$).

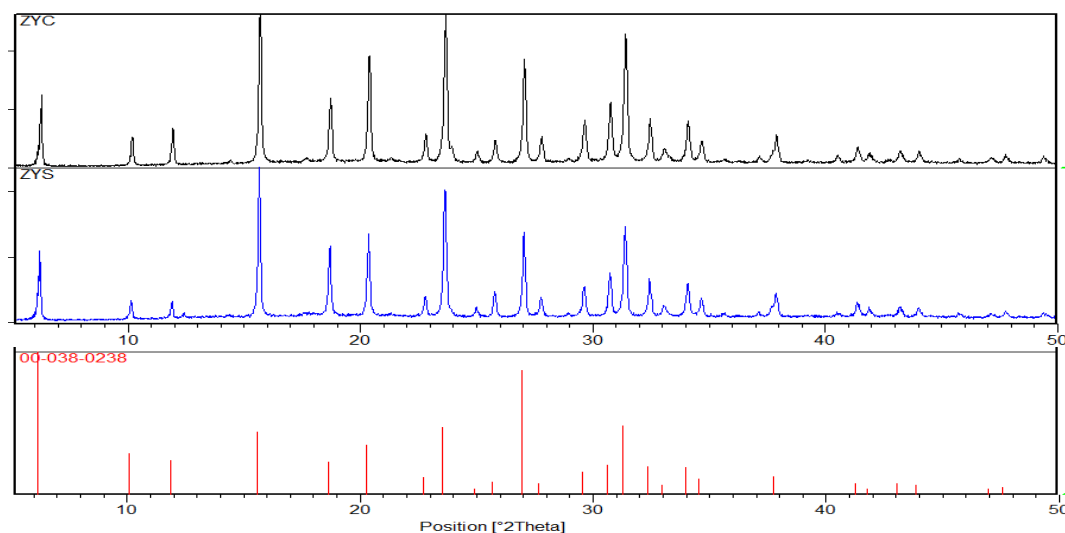


Figura 20. Difractogramas obtenidos de las zeolitas Y, comercial (ZYC) y sintetizada a 24h (ZYS-24h) con el respectivo patrón de difracción de rayos X reportado en la base de datos International Center for Diffraction Data (ICDD).

En la figura 21 se observan los difractogramas de las zeolitas Y comercial (ZYC) con intercambio iónico amoniacal (ZYCNH₄) y cálcico (ZYCCa) y las zeolitas Y sintetizadas a 24 horas de tiempo de cristalización (ZYS-24h), con intercambio iónico amoniacal (ZYSNH₄-24h) y cálcico (ZYSCa-24h). Estos patrones de difracción muestran (al igual que el caso de las zeolitas LTA) que existe una gran similitud entre los máximos de difracción obtenidos por vía de la síntesis empleada para la zeolita Y en conjunto con sus intercambios iónicos (amoniacal y cálcico), en comparación con los máximos de difracción correspondiente a la zeolita Y comercial y sus muestras intercambiadas. Además, es posible observar picos bien definidos indicativo de una buena cristalinidad.

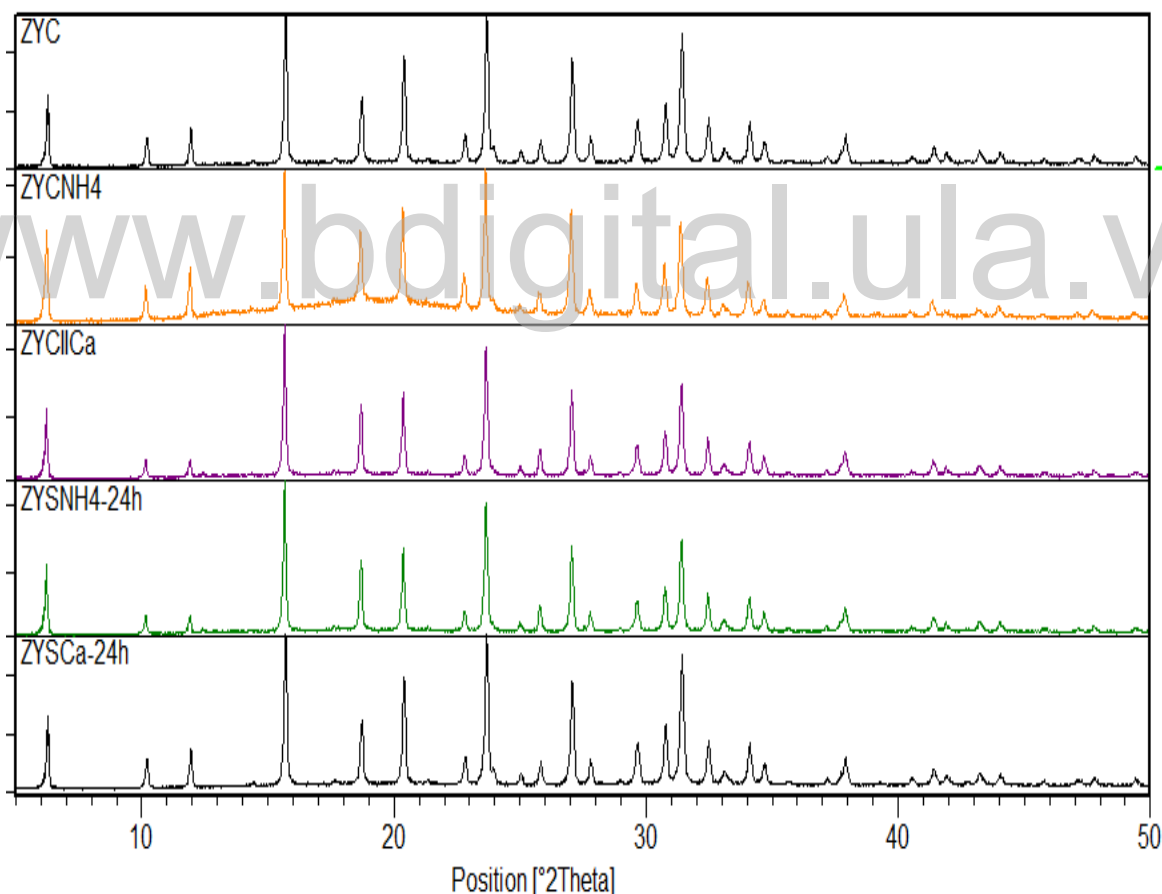


Figura 21. Difractogramas obtenidos de las zeolitas Y comercial (ZYC) con intercambio amoniacal (ZYCNH₄) y cálcico (ZYCCa) y sintetizada a 24h (tc) con intercambio iónico amoniacal (ZYSNH₄-24h) y cálcico (ZYSCa-24h).

4.2.2.1.1.- Cálculo de la Cristalinidad (%) para la Zeolita Y

El porcentaje de cristalinidad para los adsorbentes fue calculado sumando las intensidades de los máximos de difracción característicos de zeolita Y sintetizada, dividido entre la sumatoria las intensidades obtenidas para la zeolita Y patrón, multiplicado por 100 (ver tabla 16 (anexo 1.1)).

$$\% \text{ Cristalinidad} = \sum \frac{\text{Intensidad zeolita Y sintetizada}}{\text{Intensidad zeolita Y patrón}} \quad (\text{Ec.04})$$

Para las zeolitas Y comercial y sintetizadas a 24h (tc) con intercambios iónicos amoniacal y cálcico, se tomó como patrón la zeolita Y comercial (ZYC) por presentar el valor más elevado de las sumatorias de las intensidades obtenidas.

Tabla 9. Porcentaje de cristalinidad de las zeolitas Y comercial y sintetizadas a 24h (tc) modificadas con iones amonio y calcio.

Zeolita Y	$\sum$ Intensidad Zeolita Y Sintetizada (u.a.)	Cristalinidad (%)
ZYC	14453,25	100,00
ZYCNH ₄	11674,61	80,77
ZYCCa	10656,09	73,73
ZYSNH ₄ -24h	10615,98	73,45
ZYSCa-24h	9713,3	67,20

ZYC como patrón

En la tabla 9 se puede observar que las zeolitas Y comercial y sintetizada a 24h (tc) con intercambio amoniacal, presentan un porcentaje de cristalinidad mayor que sus homólogos con intercambio cálcico; Además, las zeolitas Y más cristalinas son la ZYC y la ZYCNH₄, con un porcentaje de cristalinidad de 100,0 y 80,77% respectivamente. La mayoría de las zeolitas Y comerciales, mencionadas anteriormente, presentaron una mayor cristalinidad que sus homólogos sintetizadas a 24 horas de tiempo de cristalización.

4.2.2.1.2.- Cálculo del dominio cristalino para la Zeolita Y

A partir de los datos obtenidos de los patrones de difracción, se determinó el tamaño del dominio cristalino de las zeolitas Y comercial (ZYC) y sintetizada con 24 horas de tiempo de cristalización (ZYS-24h) con sus respectivos intercambios iónicos amoniacal y cálcico, empleando la ecuación de Scherrer (EC.05). Esta ecuación permite encontrar una relación entre el ancho y la intensidad existente del pico con el tamaño de los dominios; el ancho del pico integrado (FWHM) de la señal es inversamente proporcional al tamaño del dominio del cristal (β). Para realizar este cálculo se seleccionaron los dos picos de mayor intensidad, correspondiente a la fase predominante presente en las zeolitas Y comercial y sintetizada a 24h con sus intercambios iónicos (ver figura 22).

$$\beta = \frac{(k * \lambda)}{(FWHM * \cos 2\theta)} \quad (\text{Ec.05})$$

Donde,

β = tamaño promedio del cristal

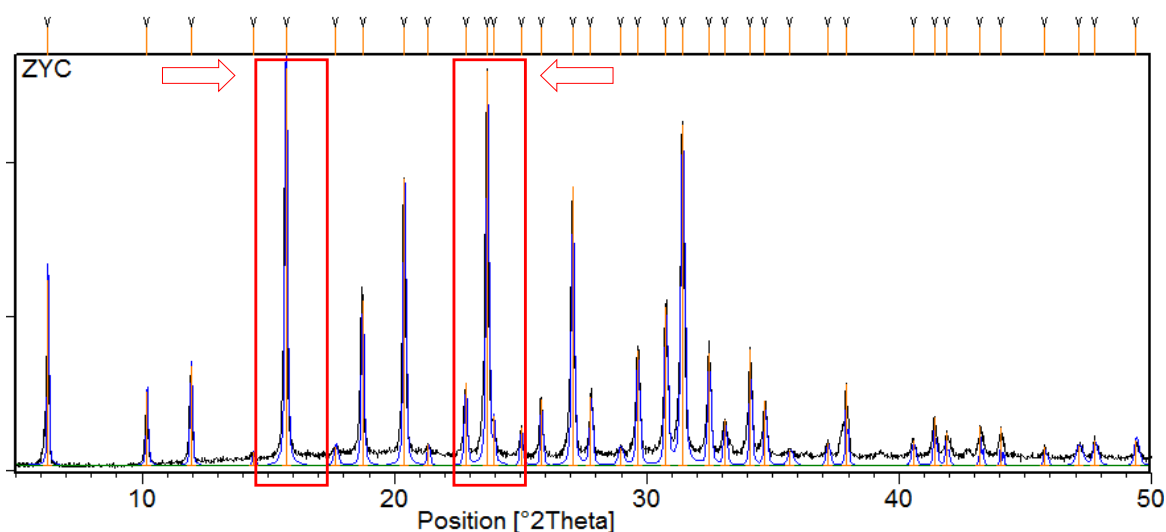
k = factor de forma del cristal

λ = longitud de onda de la radiación utilizada (Cu)

θ = posición del pico de difracción

FWHM = ancho a la altura media del pico de difracción de la muestra

Para todos los casos se escogieron las líneas (331) y (533) del patrón de difracción.



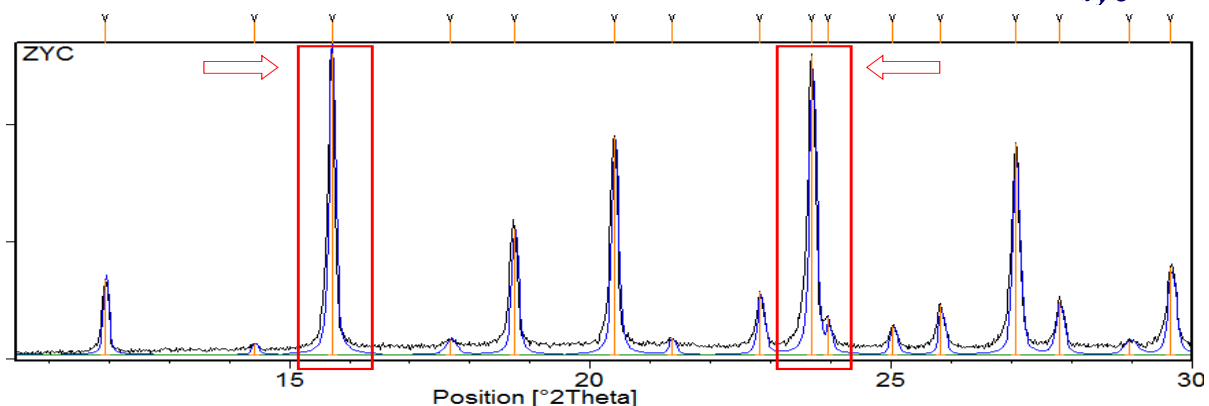


Figura 22. Patrón referencial (y su aproximación) de la fase dominante utilizado para el cálculo del tamaño del dominio cristalino del cristal

Tabla 10. Parámetros usados en la ecuación de Scherrer y diámetros del dominio cristalino (β) determinados para las Zeolitas Y comercial y sintetizada a 24h.

Código ZA	K	λ (Cu)	2 θ	cos2 θ	FWHM	β
ZYC	0,89	1,54	15,704	0,99999	0,1181	11,61
			23,683	0,12026	0,1181	96,50
ZYCNH ₄	0,89	1,54	15,659	0,99882	0,0984	13,95
			23,628	0,06581	0,0984	211,66
ZYCCa	0,89	1,54	15,667	0,99917	0,1181	11,62
			23,643	0,08057	0,1181	144,05
ZYSNH ₄ -24h	0,89	1,54	15,704	0,99999	0,0980	13,99
			23,683	0,12026	0,1081	105,43
ZYSCa-24h	0,89	1,54	15,667	0,99917	0,1080	12,70
			23,643	0,08057	0,1380	123,27

En la tabla 10 se muestra el tamaño de los dominios cristalinos, determinados empleando la ecuación de Scherrer (Ec.05), y utilizando los dos (02) picos de mayor intensidad en los patrones de difracción (331 y 533) de las zeolitas Y comercial y sintetizada a 24 h (tc) con sus respectivos intercambios iónicos. Allí se puede determinar que la gran mayoría de las zeolitas Y preparadas tienen un tamaño de dominio de cristalito promedio que se encuentra dentro del rango establecido para considerarse micropartículas, es decir, diámetros menores a 150nm.

4.2.2.2.- Análisis de los DRX para la Zeolita LTA

En la figura 23 se muestran los difractogramas obtenidos para las zeolitas A, comercial (ZAC) y la sintetizada con tiempo de cristalización de 05 horas (ZAS-5h), donde se puede observar la presencia de una única fase característica de la zeolita LTA, cuyo patrón coincide con el que se encuentra reportado en la base de datos International Center for Diffraction Data (ICDD) cuyo código es 00-039-0222 (zeolita LTA sódica de fórmula química $(\text{Na}_{96}\text{Al}_{96}\text{Si}_{96}\text{O}_{384}\cdot 216\text{H}_2\text{O})$).

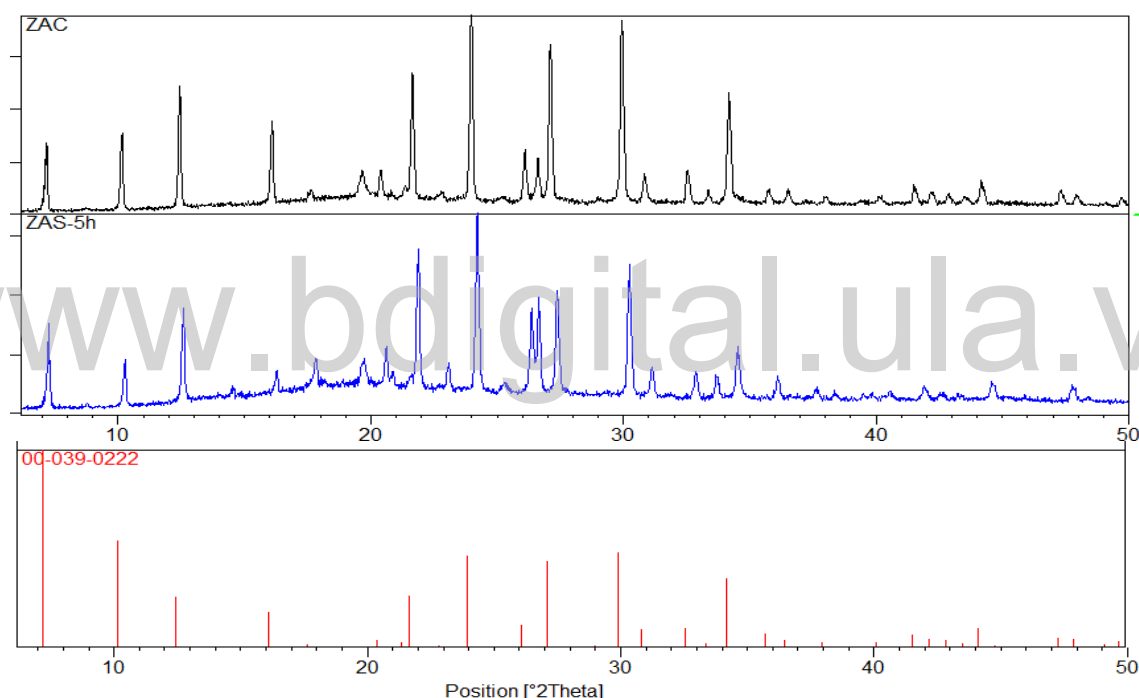


Figura 23. Difractogramas obtenidos de las zeolitas A, comercial (ZAC) y sintetizada a 5h (ZAS-5h) con el respectivo patrón de difracción de rayos X reportado (código: 00-039-0222) en la base de datos International Center for Diffraction Data (ICDD).

En la figura 24 se observan los difractogramas de las zeolitas A comercial (ZAC) con intercambio iónico amoniacal (ZACNH_4) y cálcico (ZACCa) y las zeolitas A sintetizadas a 5 horas de tiempo de cristalización (ZAS-5h), con intercambio iónico amoniacal (ZASNH_4 -5h) y cálcico (ZASCa -5h). Estos patrones de difracción muestran que existe una gran similitud entre los máximos de difracción obtenidos por vía de la síntesis empleada para la

zeolita LTA en conjunto con sus intercambios iónicos (amoniacal y cálcico) en comparación con los máximos de difracción correspondiente a la zeolita LTA comercial y sus muestras intercambiadas. Además, es posible observar picos bien definidos indicativo de una buena cristalinidad.

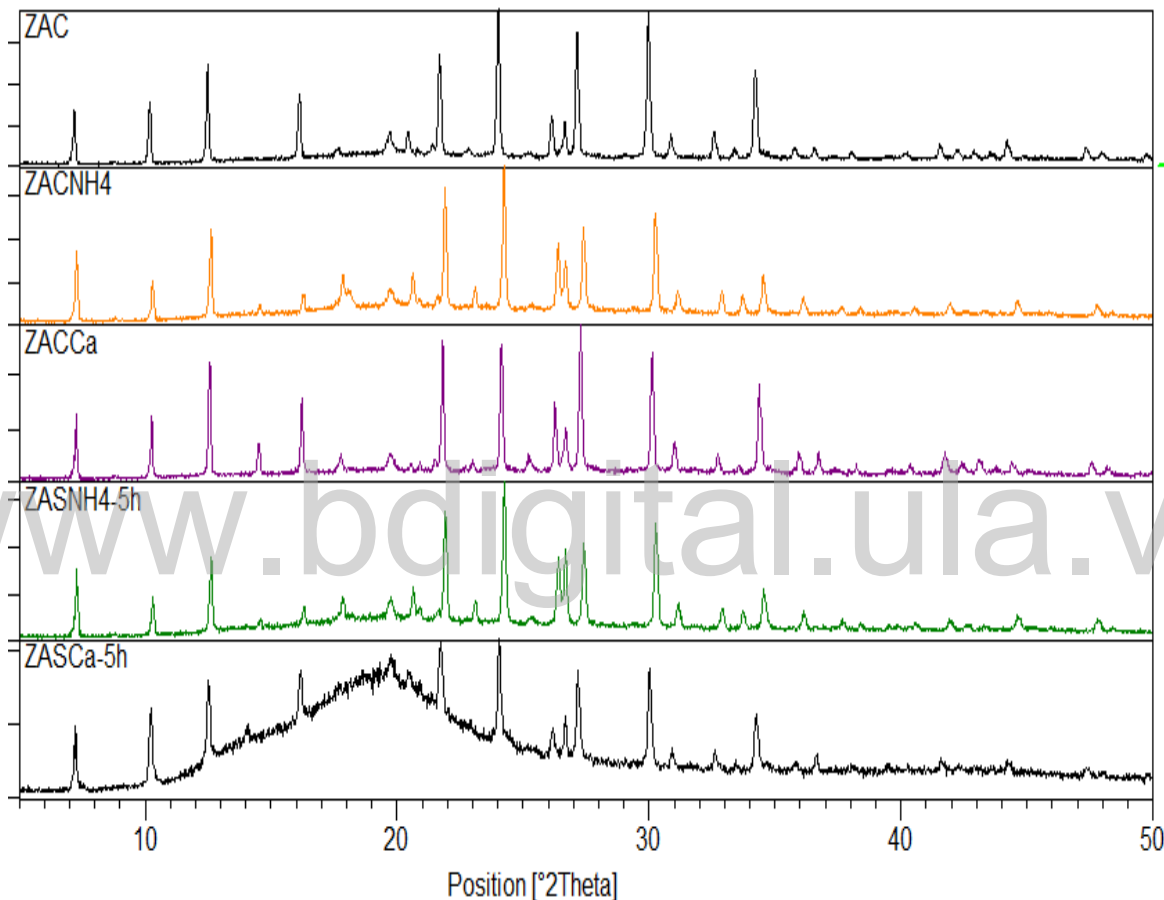


Figura 24. Difractogramas obtenidos de las zeolitas A comercial (ZAC) con intercambio amoniacal (ZACNH₄) y cálcico (ZACCa) y sintetizada a 5h (tc) con intercambio iónico amoniacal (ZASNH₄-5h) y cálcico (ZASCa-5h).

4.2.2.2.1.- Cálculo de la Cristalinidad (%) para la Zeolita LTA

El porcentaje de cristalinidad para los sólidos fue calculado sumando las intensidades de los máximos de difracción característicos de zeolita LTA sintetizada, dividido entre la

sumatoria las intensidades obtenidas para la zeolita LTA patrón, multiplicado por 100 (ver tabla 11(anexo 1.2)).

$$\% \text{ Cristalinidad} = \sum \frac{\text{Intensidad zeolita A sintetizada}}{\text{Intensidad zeolita A patrón}} \quad (\text{Ec.06})$$

Para las zeolitas LTA comercial y sintetizadas a 5h (tc) con intercambios iónicos amoniacal y cálcico, se tomó como patrón la Zeolita A comercial (ZAC) por presentar el valor más elevado de las sumatorias de las intensidades obtenidas.

Tabla 11. Porcentaje de cristalinidad de las zeolitas LTA comercial y sintetizadas a 5h (tc) modificadas con iones amonio y calcio.

Zeolita LTA	Σ Intensidad Zeolita A Sintetizada (u.a.)	Cristalinidad (%)
ZAC	11136,70	100,00
ZACNH ₄	9368,34	84,12
ZACCa	9267,76	83,22
ZASNH ₄ -5h	8303,44	74,56
ZASCa-5h	4388,48	39,41
<i>ZAC como patrón</i>		

En la tabla 11 se puede observar que las zeolitas LTA comercial y sintetizada a 5h (tc) con intercambio amoniacal, presentan un porcentaje de cristalinidad mayor que sus homólogas con intercambio cálcico; Además, las zeolitas LTA más cristalinas son la ZAC y la ZACNH₄, con un porcentaje de cristalinidad de 100,0 y 84,12% respectivamente. La mayoría de las zeolitas LTA comerciales, mencionadas anteriormente, presentaron una mayor cristalinidad que sus homólogas sintetizadas a 5 horas de tiempo de cristalización.

4.2.2.2.2.- Cálculo del dominio cristalino (ec. Scherrer) para la Zeolita LTA

A partir de los datos obtenidos de los patrones de difracción, se determinó el tamaño del dominio cristalino de las zeolitas LTA comercial y sintetizada con 5 horas de tiempo de

crystalización con sus respectivos intercambios iónicos amoniacal y cálcico, empleando la ecuación de Scherrer (Ec.07). Esta ecuación permite encontrar una relación entre el ancho y la intensidad existente del pico con el tamaño de los dominios; el ancho del pico integrado (FWHM) de la señal es inversamente proporcional al tamaño del dominio del cristal (β). Para realizar este cálculo se seleccionaron los dos picos de mayor intensidad, correspondiente a la fase predominante presente en las zeolitas LTA comercial y sintetizada a 5h con sus intercambios iónicos (ver figura 25).

$$\beta = \frac{(k * \lambda)}{(FWHM * \cos 2\theta)} \quad (\text{Ec.07})$$

Donde,

β = tamaño promedio del cristal

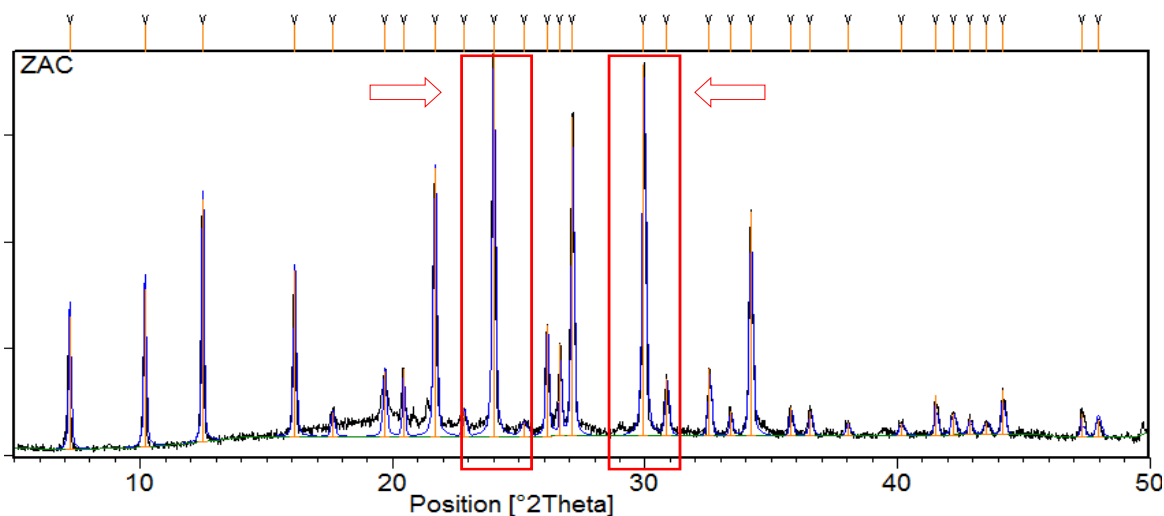
k = factor de forma del cristal

λ = longitud de onda de la radiación utilizada (Cu)

θ = posición del pico de difracción

FWHM = ancho a la altura media del pico de difracción de la muestra

Para todos los casos se escogieron las líneas (622) y (644) del patrón de difracción.



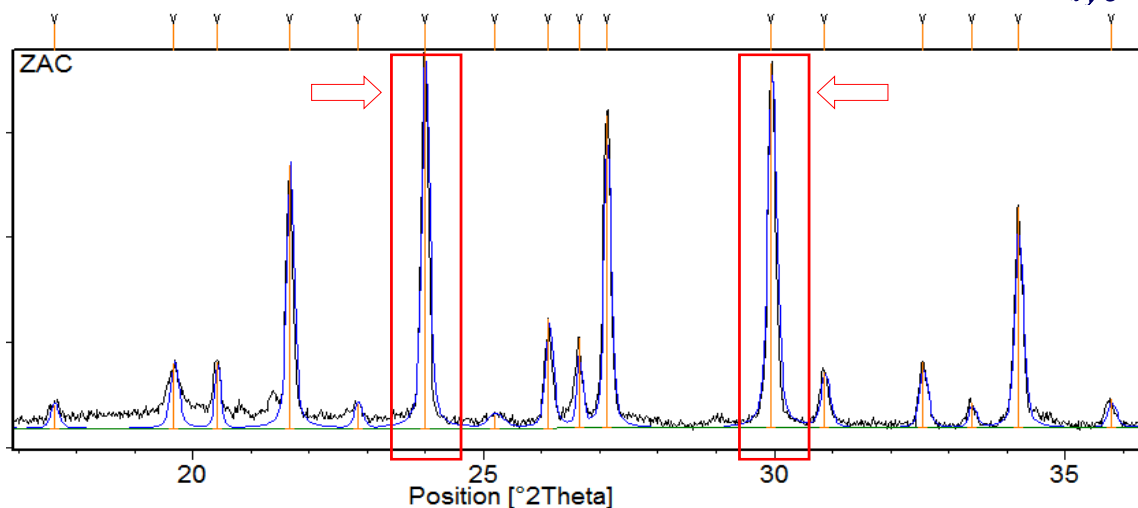


Figura 25. Patrón referencial (y su aproximación) de la fase dominante utilizando para el cálculo del tamaño del dominio cristalino del cristal.

Tabla 12. Parámetros usados en la ecuación de Scherrer y diámetros del dominio cristalino (β) determinados.

Código ZA	K	λ (Cu)	2θ	$\cos 2\theta$	FWHM	β
ZAC	0,89	1,54	23,989	0,41428	0,1378	24,01
			29,945	0,09931	0,1574	87,69
ZACNH ₄	0,89	1,54	23,989	0,41428	0,1378	24,01
			29,945	0,09931	0,1378	100,16
ZACCa	0,89	1,54	24,120	0,52911	0,1181	21,93
			30,090	0,24243	0,1181	47,87
ZASNH ₄ -5h	0,89	1,54	24,238	0,62556	0,1378	15,90
			30,242	0,38607	0,1378	25,76
ZASCa-5h	0,89	1,54	24,012	0,43493	0,1181	26,68
			29,984	0,13823	0,1181	83,96

En la tabla 12 se muestra el tamaño de los dominios cristalinos, determinados utilizando la ecuación de Scherrer (EC.07), y utilizando los dos (02) picos de mayor intensidad en los patrones de difracción (622 y 644) de las zeolitas LTA comercial y sintetizada a 5 h (tc) con sus respectivos intercambios iónicos. Allí se puede determinar que las zeolitas A preparadas tienen un tamaño de dominio de cristalino promedio que se encuentra dentro del rango establecido para considerarse micropartículas, es decir, diámetros menores a 211nm.

4.2.3.- Morfología de la superficie por MEB

En la figura 26.a se muestran las microscopías electrónicas de barrido MEB de las zeolitas LTA comercial (ZAC) y sintetizada a 5 horas de tiempo de cristalización (ZAS-5h). Se observan claramente cristales de forma cúbica, homogéneos, características encontradas en este tipo de zeolitas, con tamaños de partículas que varían entre 1,0 y 5,0 micras [7], corroborando que la vía de síntesis escogida es efectiva para la obtención de dichas estructuras. Por otro lado, la ausencia de partículas empaquetadas características del metacaolín, sugiere la conversión del mismo a través de la ruta de síntesis [45].

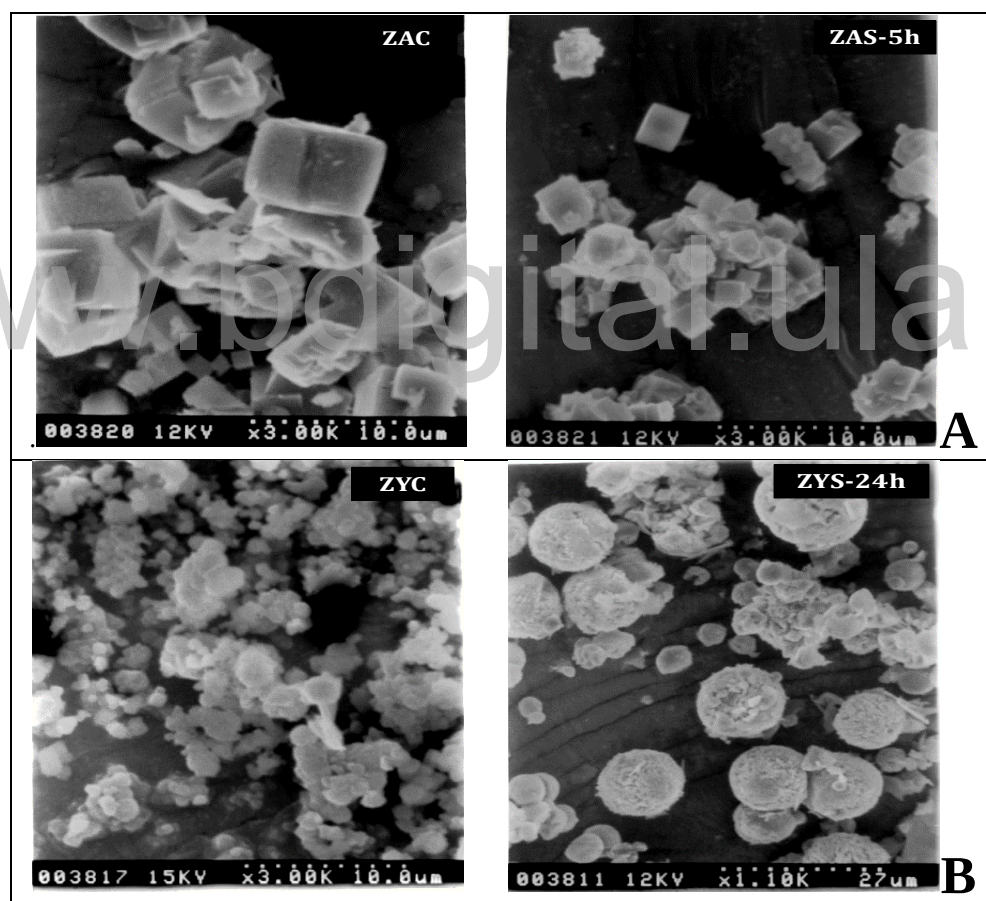


Figura 26. Micrografías SEM de a) Zeolitas LTA comercial y sintetizada a 5h (tc) y b) Zeolitas Y comercial y sintetizada a 24h (tc), a partir de Caolín venezolano.

Por otro lado, las microscopías MEB de las zeolitas Y comercial, ZYC y sintetizada a 24 horas de tiempo de cristalización, ZYS-24h (ver figura 26.b), presentan partículas con

formas variadas, unas esféricas otras irregulares, de tamaños comprendidos entre 1 y 15 micras, con bordes y superficies muy defectuosas; la ZYC muestra mayor dispersión de partículas en comparación con la sintetizada, en la cual se observan la presencia de agregados de partículas de mayor tamaño.

Adicionalmente, es posible notar que, en la zeolita Y sintetizada, existe la presencia de cristales considerados irregulares, pero en pequeñas cantidades en comparación con la zeolita de interés. En función de esto, parece evidente que la morfología de ambas zeolitas Y (comercial y sintetizada) presentan similitudes, lo que induce a suponer que la ruta de síntesis es viable para la obtención de esta zeolita Y [46].

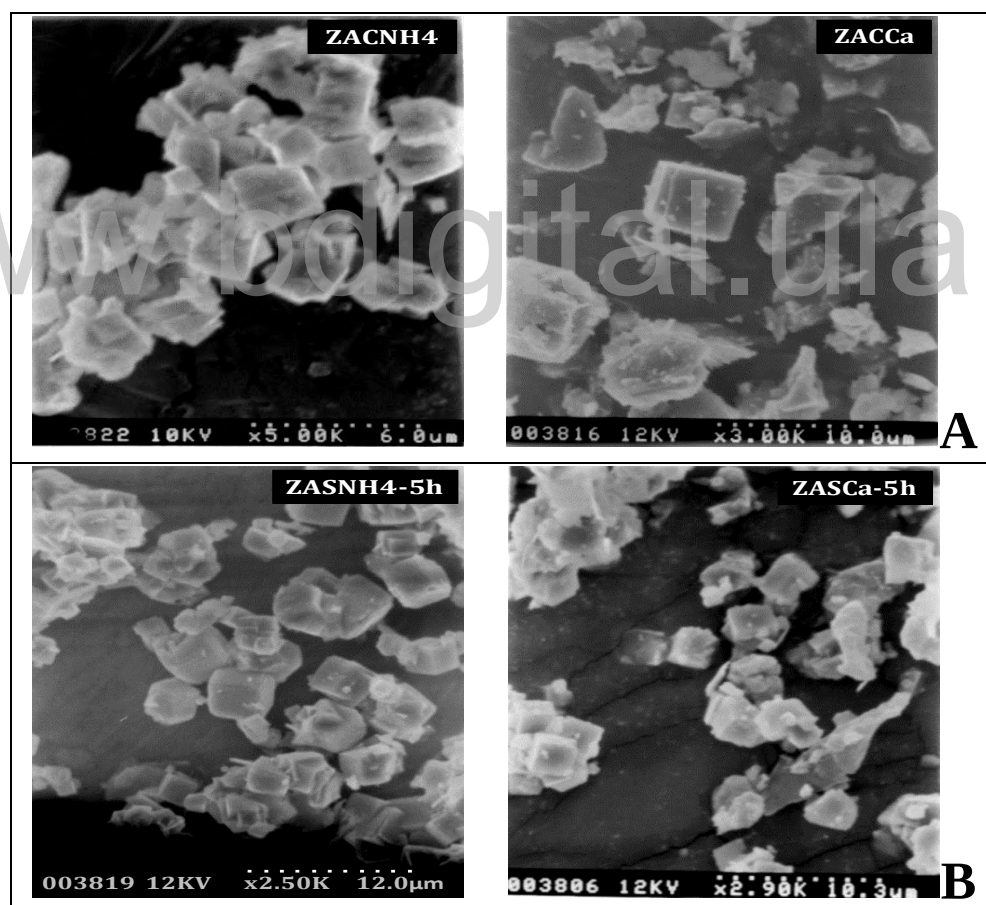


Figura 27. Micrografías SEM de a) Zeolitas LTA comerciales con intercambios amoniacal y cálcico y b) Zeolitas LTA sintetizada 5h (tc) con intercambios amoniacal y cálcico.

Los intercambios iónicos amoniacal y cálcico no parecen cambiar a morfología de las zeolitas LTA comercial y sintetizada a 5 horas de tiempo de cristalización (ver figura 27). Se observan de nuevo cristales de forma cúbica, buena homogeneidad, con tamaños de partículas que varían entre 1,0 y 5,0 micras; sin embargo, las zeolitas A comercial y sintetizada a 5 horas (tc) con intercambio cálcico, presentan material irregular disperso, característica propia del elemento intercambiado [47].

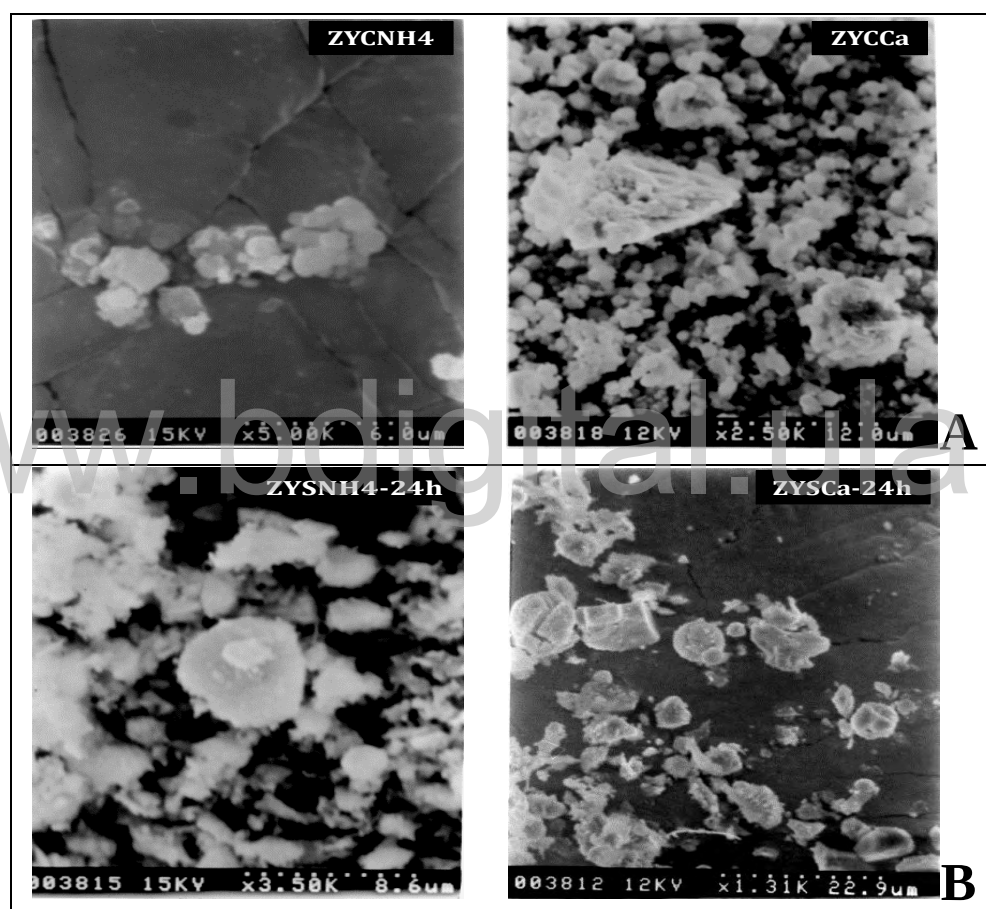


Figura 28. Micrografías SEM de a) Zeolitas Y comerciales con intercambios amoniacal y cálcico y b) Zeolitas Y sintetizada 24h (tc) con intercambios amoniacal y cálcico.

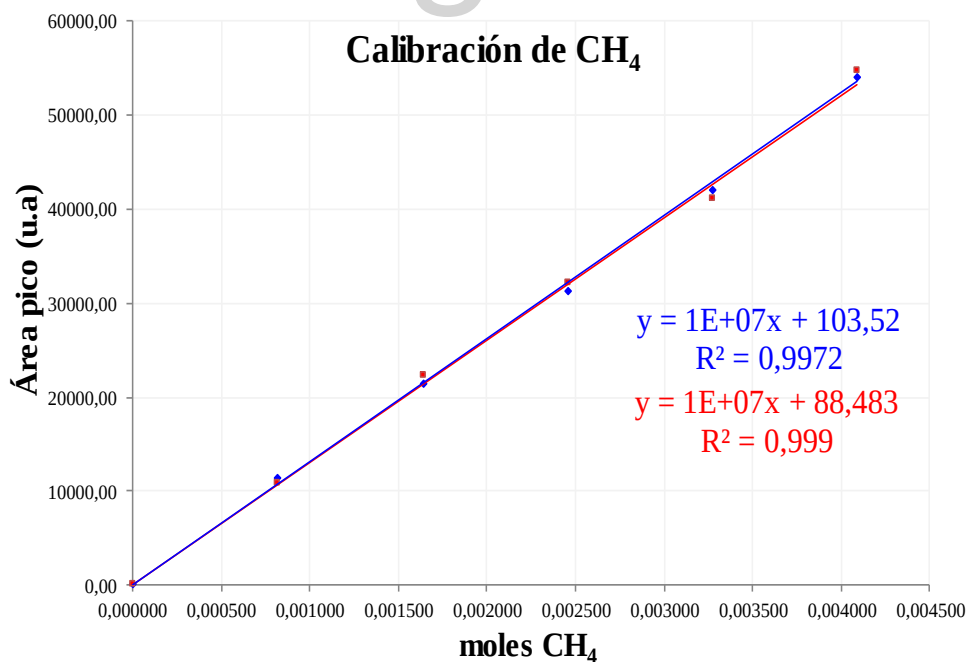
La figura 28 muestra las microscopías MEB para las zeolitas Y comerciales y sintetizadas a 24 horas (tc) con intercambios iónicos amoniacal y cálcico. Luego de los intercambios (amoniacal y cálcico) se mantiene la morfología irregular, partículas esféricas y amorfas y agregados de tamaño variado entre 1 y 15 micras, con bordes y superficies irregulares.

4.2.4.- Pruebas de Adsorción (Cromatografía de Gases, CGases)

La aplicación catalítica para la cual fueron sintetizados los sólidos zeolíticos (LTA e Y), a partir de caolín venezolano, será la adsorción de gases de invernadero como el dióxido de carbono y el metano.

4.2.4.1.- Calibración del sistema para Adsorción

Primero se determinaron los coeficientes de respuesta del detector de conductividad térmica, TCD, para los compuestos involucrados. Esto se llevó a cabo inyectando distintos volúmenes por triplicado de cada compuesto a presión atmosférica a través del sistema de reacción (0 mL hasta 100 mL) empleando un gas inerte de arrastre. Para transformar los volúmenes de los gases a moles se usó la ecuación de gases ideales. En la figura 29 se muestran las curvas de calibrado para los distintos gases, metano y dióxido de carbono.



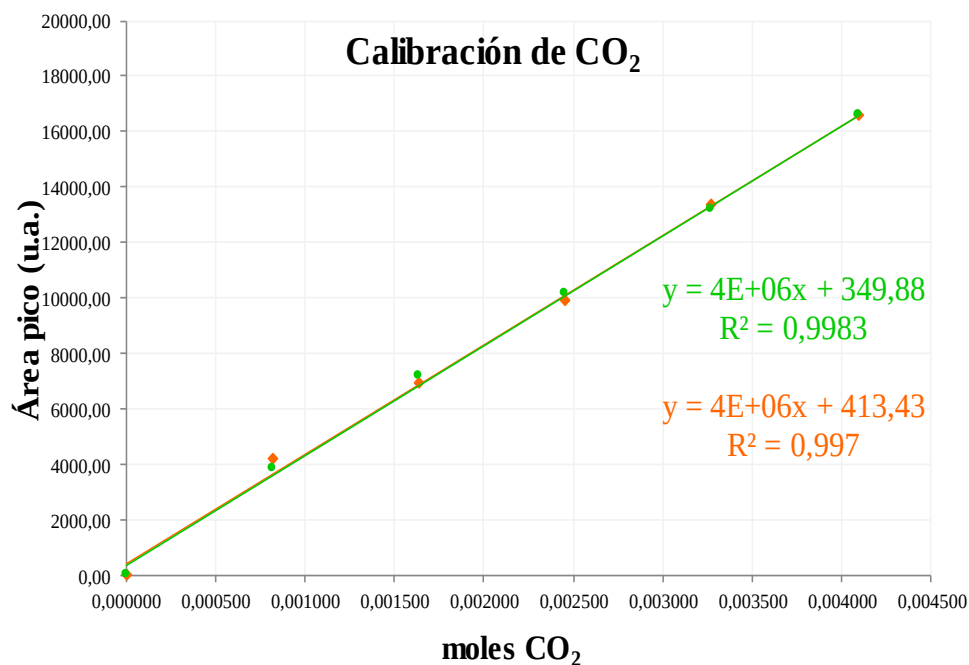


Figura 29. Curva de calibrado (ascendente y descendente) para los gases de invernadero CH₄ y CO₂.

Los parámetros obtenidos a partir de la calibración de los distintos gases (metano y dióxido de carbono), se muestran en la tabla 13.

Tabla 13. Parámetros de la calibración de los distintos gases (CH₄ y CO₂).

Compuesto	Parámetros de la Calibración (Ascendente)		
	r^2	M	b
CH ₄	0,9972	$1,00 \times 10^{+7}$	103,520
CO ₂	0,9970	$4,00 \times 10^{+6}$	413,43
Compuesto	Parámetros de la Calibración (Descendente)		
	r^2	M	b
CH ₄	0,9990	$1,00 \times 10^{+7}$	88,483
CO ₂	0,9983	$4,00 \times 10^{+6}$	349,88

m (pendiente) *b* (corte)

En estas curvas de calibrado, es posible apreciar que el detector de conductividad térmica (TCD) posee un coeficiente de respuesta distinto para cada compuesto. En la tabla 14 se muestran las razones de los coeficientes de respuesta respecto al CO.

Tabla 14. Respuesta del TCD respecto al CO, para los gases estudiados.

Compuesto	Respuesta TCD relativa al CO
CO ₂	1,26
CH ₄	3,76
CO	1,00

4.2.4.2.- Procedimiento Experimental

Condiciones del Pretratamiento.

Se colocaron 100 mg de zeolita LTA o Y (comercial o sintetizada, con intercambio iónico amoniacal o cálcico), dentro de un reactor de acero en forma de U y se procedió a realizar el pretratamiento del sólido pasando nitrógeno gaseoso (N₂) a razón de 30 mL/min desde temperatura ambiente hasta 100°C, donde permaneció durante 90 minutos.

Condiciones del sistema de Adsorción.

Posteriormente se dejó pasar al adsorbato junto con el gas inerte (N₂) para diluirlo, con un flujo total de 103 mL/min a través del lecho catalítico (03 adsorbato / 100 N₂). El adsorbente (material zeolítico) fue sometido a una rampa de calentamiento desde temperatura ambiente hasta 60°C, donde permaneció aproximadamente 100 minutos. El siguiente esquema muestra el ciclo de análisis estudiado (ver figura 30).

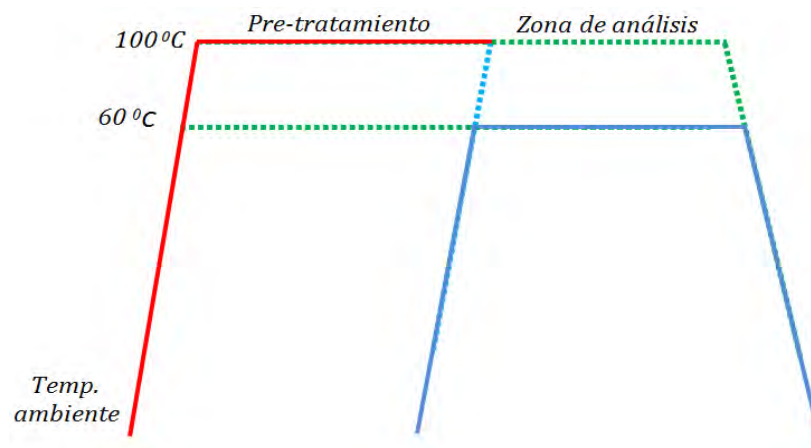


Figura 30. Ciclo térmico de análisis para las pruebas de adsorción.

4.2.4.3.- Cálculos para la Adsorción sobre Zeolitas LTA e Y

Como se obtuvo un comportamiento lineal, es posible calcular los moles adsorbidos (con la pendiente obtenida de la curva de calibración promedio) utilizando la siguiente ecuación (Ec. 08):

$$Y = mX + b \quad (\text{Ec. 08})$$

El valor de la pendiente “ m ”, se obtiene de la curva de calibración promedio, mientras que, X e Y son el número de moles y el área bajo la curva (Ec. 09). Por lo tanto,

$$m = \frac{Y_2 - Y_1}{X_2 - X_1} = \frac{Y - b}{X} = \frac{\text{moles}}{\text{Área}} \quad (\text{Ec. 09})$$

Despejando los moles se tiene que (Ec. 10),

$$\text{moles} = \frac{\text{área}}{m} \quad (\text{Ec. 10})$$

Ahora, conociendo la concentración inicial de los gases (CH_4 y CO_2) y la concentración remanente después de la adsorción, se pueden obtener los moles para los sólidos a estudiar por medio de la siguiente ecuación (Ec. 11):

$$\text{moles}_{(i)} = \text{moles}_{(\text{adsorbidos})} + \text{moles}_{(\text{remanentes})}$$

(Ec. 11)

$$\text{moles}_{(\text{adsorbidos})} = \text{moles}_{(i)} - \text{moles}_{(\text{remanentes})}$$

Finalmente, se relacionan los moles adsorbidos y los moles iniciales para hallar el porcentaje de adsorción por medio de la siguiente ecuación (Ec. 12):

$$\text{Adsorción}_{(\%) } = \frac{\text{moles}_{(\text{adsorbidos})}}{\text{moles}_{(i)}} \quad (\text{Ec. 12})$$

Para cuantificar la capacidad de adsorción de las zeolitas sintetizadas por medio de la cromatografía de gases, se hace pasar la mezcla de un gas inerte (N_2) con el gas de interés (CH_4 y CO_2) a través de un reactor de flujo constante de acero inoxidable en forma de U, sobre el cual se coloca una pastilla con una masa fija del material zeolítico a utilizar, el cual se espera que adsorba cierta cantidad del adsorbato entre sus poros hasta la saturación del mismo.

4.2.4.4.- Pruebas de adsorción de CO₂ sobre Zeolitas LTA e Y

La figura 31 muestra el efecto de la adsorción de dióxido de carbono, CO₂, antes y después de hacerlo pasar por el sistema de reacción, el cual contiene el material zeolítico (zeolita LTA e Y) modificado con iones amonio y calcio a 60°C (ver data en anexo 4).

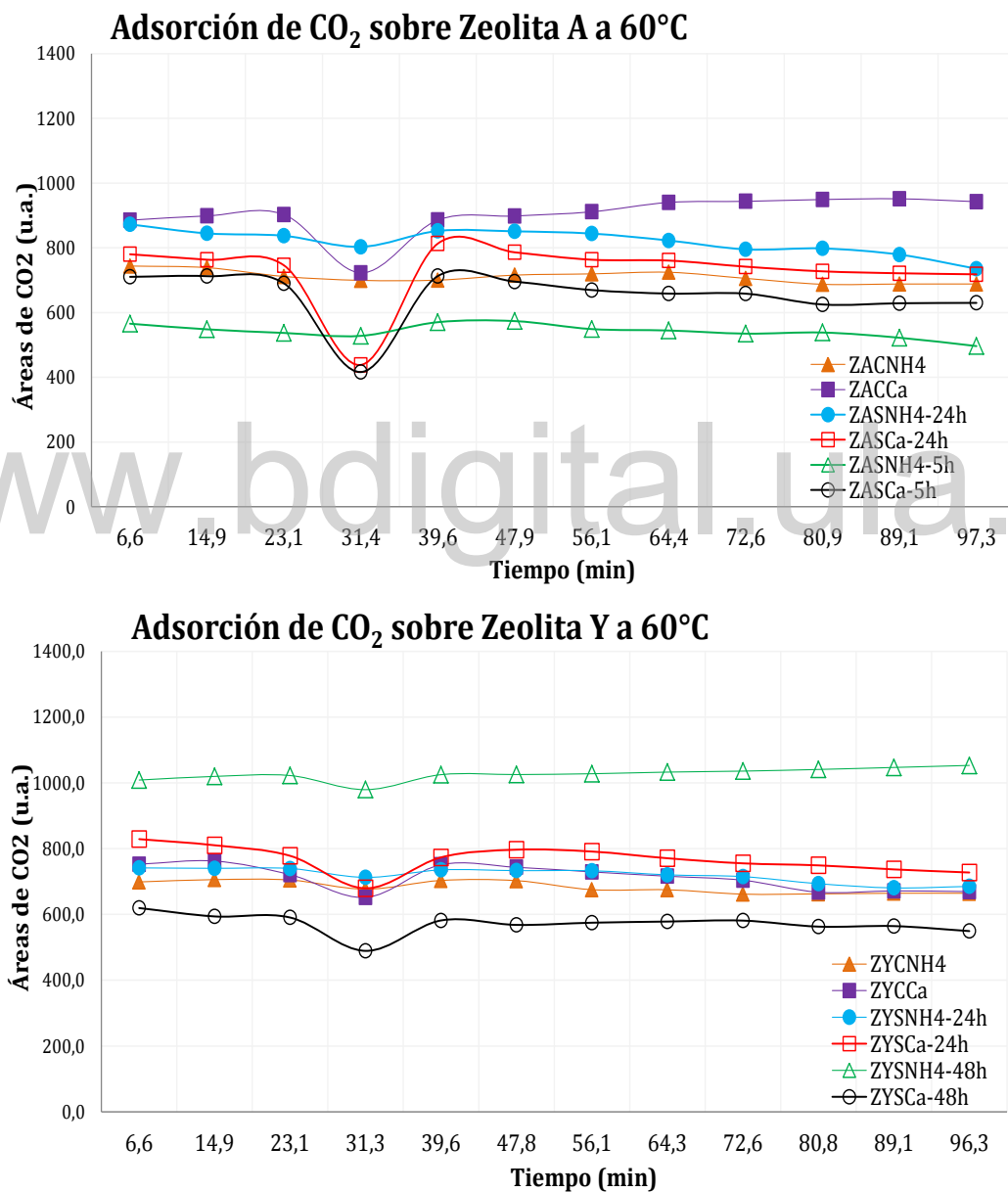


Figura 31. Comportamiento del CO₂ antes y después de ser adsorbido por las zeolitas LTA e Y modificadas con iones amonio y con iones calcio, a 60°C.

En la figura 31 se observa un comportamiento lineal o constante del dióxido de carbono (respuesta conductimétrica respecto del cromatógrafo de gases) antes que el flujo gaseoso pase por el reactor (donde se encuentran las zeolitas LTA e Y modificadas con iones amoniacales y cálcicos) a tiempos por debajo de los 25 minutos; una vez que al gas se le cambia la dirección del flujo hacia el interior del reactor que contiene al adsorbente, se observa una disminución del área del pico cromatográfico, es decir, una disminución en la concentración del CO_2 debido a su adsorción sobre las zeolitas empleadas. Luego de la saturación del adsorbente, se recupera la concentración inicial del adsorbato, incluso luego de los 100 minutos de tiempo total de reacción.

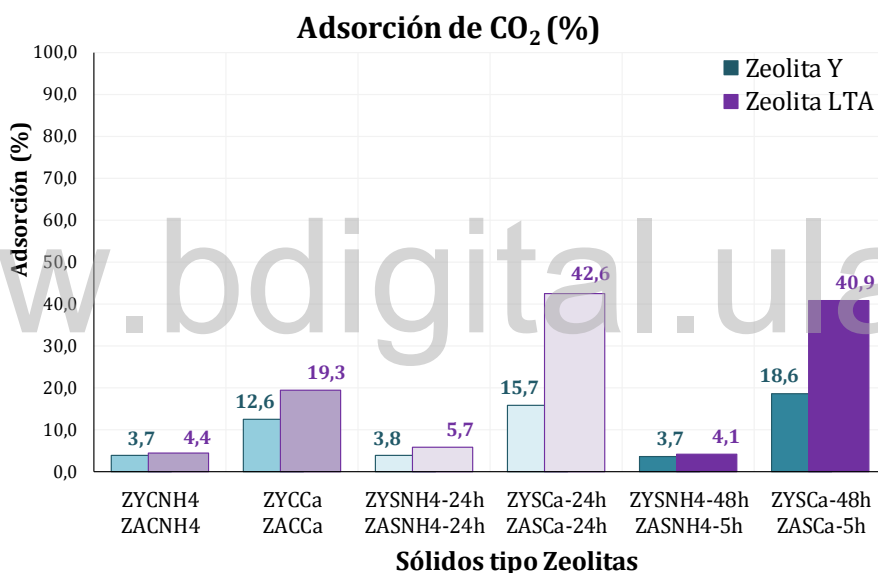


Figura 32. Porcentaje de adsorción de CO_2 de las zeolitas LTA e Y modificadas con iones amonio y calcio a 60°C .

Los resultados indican que la adsorción de CO_2 ocurre en mayor porcentaje sobre las zeolitas A, en comparación con las zeolitas Y empleadas como adsorbentes (ver figura 32). Todas las muestras presentan una adsorción baja de dióxido de carbono a 60°C ($< 20\%$), a excepción de las zeolitas A sintetizadas a 5 y 24 h (tiempo de cristalización) y con intercambio iónico cálcico, cuyos porcentajes de adsorción de CO_2 es de 40,9 y 42,6 % respectivamente. Es probable que existan varias razones que explican este hecho, primero que la zeolita Y obtenida no se encuentra pura, sino una mezcla de fases cristalinas (la

zeolita Y, además de un aluminosilicato amorfo, según la DRX) que contaminan al adsorbente, perdiendo propiedades adsortivas con el CO_2 , y segundo, debido a la modificación de la superficie del adsorbente (sólido), la cual luego de la activación presenta especies químicas que cambian su acidez, haciéndola más y/o menos sensible (reactivas) a las moléculas del adsorbato (CO_2).

Adicionalmente, se observan mayores porcentajes de adsorción de dióxido de carbono para las zeolitas LTA (con porcentajes que van desde los 4,1 % hasta los 42,6 %), en comparación con las zeolitas Y; además, son las zeolitas A sintetizadas a 5 y 24 horas de tiempo de cristalización con intercambio cálcico, quienes presentan los mayores porcentajes de adsorción de CO_2 , en comparación con las intercambiadas con iones amonio, debido probablemente a una posible descomposición del NH_4^+ como resultado del pretratamiento realizado (con H_2 molecular), generándose sitios ácidos en las zeolitas (NH_3 y H^+), provocando poca afinidad con el adsorbato, debido a la ligera acidez [48].

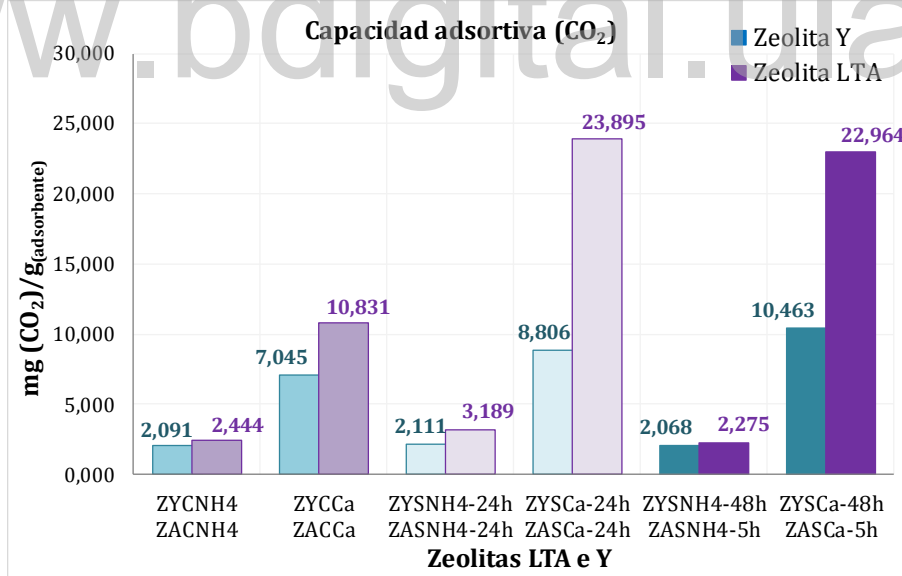


Figura 33. Capacidad adsortiva del CO_2 sobre las zeolitas LTA e Y modificadas con iones amonio y calcio a 60°C .

En la figura 33 se aprecia la capacidad de adsorción de CO_2 para las diferentes zeolitas sintetizadas (LTA e Y) con sus respectivos intercambios iónicos amoniacal y cálcico a



60°C. En todos los casos la fuerza de interacción o adsorción del adsorbato (CO_2) con la superficie del sólido es débil, la cual es gobernada por fuerzas débiles (del tipo de Van Der Waals) que no requieren una alta energía de activación para que ocurra [49].

La zeolita LTA sintetizada con 24 horas de tiempo de cristalización y con intercambio iónico cálcico presentó la mayor adsorción porcentual de todas las zeolitas preparadas (~42,6%), es decir, unos 2,390mg de CO_2 adsorbidos por cada 5,613mg inyectado en los 103mL totales de dicho gas que circulan por la corriente del sistema (ver anexo 2). Esto permite determinar que la capacidad adsortiva del dióxido de carbono sea de 23,895mg de CO_2 por cada 100mg de la ZASCa-24h (cerca de 238,953mg por gramo de zeolita A cálcica de 24h). Un buen adsorbente debe presentar una capacidad de adsorción entre el 20-50% de su propia masa, lo que supone que por cada gramo de zeolita (ZASCa-24h) deberían adsorberse entre 0,2-0,5g de CO_2 [23]. Para el resto de los adsorbentes, la capacidad de adsorción se muestra en la figura 33.

www.bdigital.ula.ve

4.2.4.5.- Pruebas de adsorción de metano sobre Zeolitas LTA e Y

La figura 34 muestra el efecto de la adsorción de metano, CH_4 , antes y después de hacerlo pasar por el sistema de reacción, el cual contiene el material zeolítico (zeolita LTA e Y) modificado con iones amonio y con iones calcio a 60°C (ver data en anexo 5).

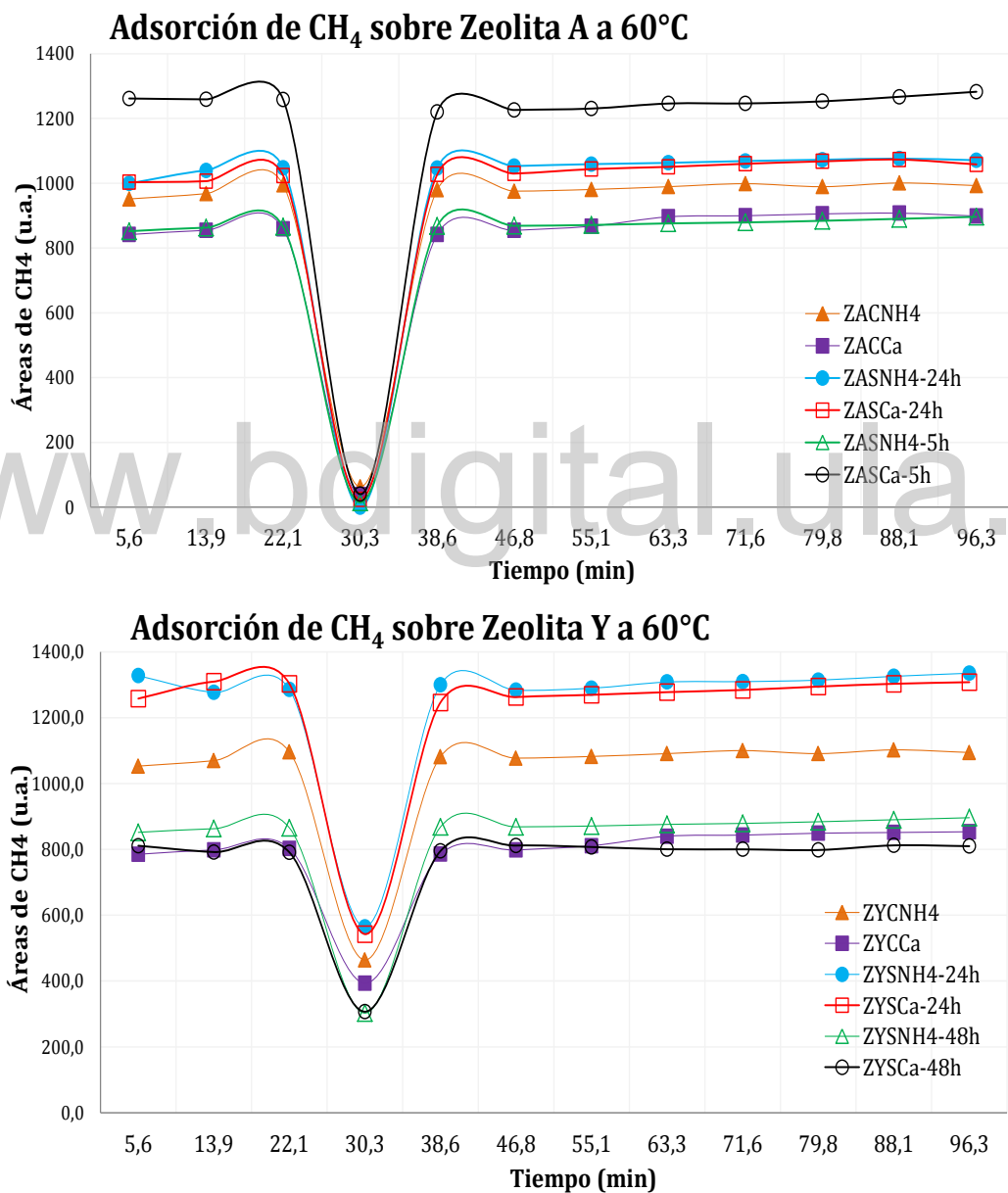


Figura 34. Comportamiento del metano antes y después de ser adsorbido por las zeolitas LTA modificadas con iones amonio y con iones calcio, a 60°C .

En la figura 34 se observa (al igual que en el caso del CO_2) un comportamiento lineal del metano (respuesta instrumental del cromatógrafo de gases) antes de que el flujo gaseoso pase por el reactor (donde se encuentran las zeolitas LTA e Y modificadas) a tiempos por debajo de los 25 minutos; una vez que el flujo del gas pasa hacia el interior del reactor que contiene al adsorbente, se observa una disminución en la concentración del CO_2 (disminución del área de pico) debido a su adsorción sobre las zeolitas empleadas. Una vez alcanzada la saturación del adsorbente, se recupera la concentración inicial del adsorbato, incluso luego de los 100 minutos de tiempo total de reacción.

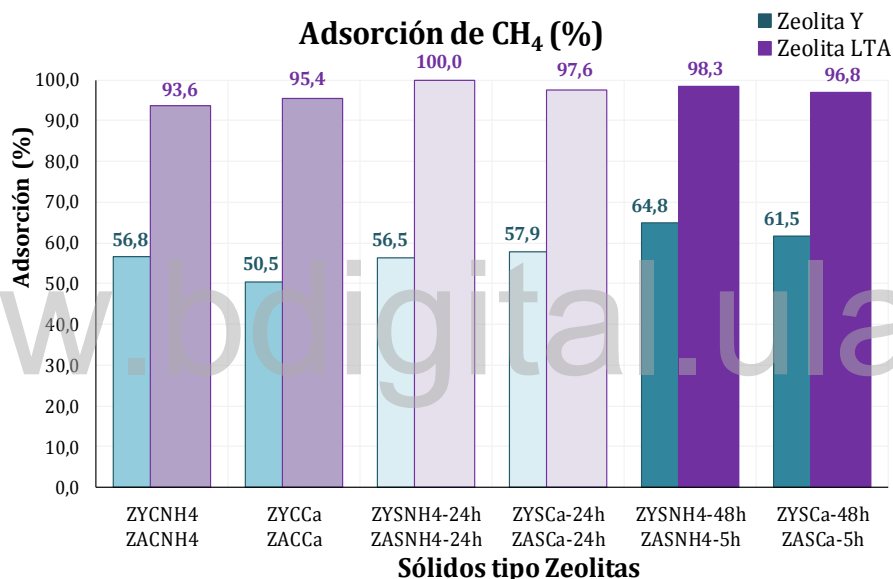


Figura 35. Porcentaje de adsorción de CH_4 de las zeolitas LTA e Y modificadas con iones amonio y calcio a 60°C .

Los resultados mostrados en la figura 35 muestran que la adsorción de metano ocurre en mayor porcentaje sobre las zeolitas A (al igual que en el caso del CO_2), en comparación con las zeolitas Y empleadas como adsorbentes. Todas las muestras presentan una adsorción de metano mayor al 50%, para el caso de las zeolitas Y, mientras que para las zeolitas A las adsorciones son bastante elevadas, entre el 93,6% y el 99,99%. La diferencia entre los porcentajes de adsorción entre las series de zeolitas (LTA e Y) puede deberse a la modificación de la superficie del adsorbente (sólido) luego de la activación con hidrógeno

molecular, lo que provoca un cambio en la acidez de las especies presentes, convirtiéndolas en más reactivas respecto de las moléculas de metano.

Los mayores porcentajes de adsorción de metano encontrados, corresponden a las zeolitas LTA sintetizadas a 5 y 24 horas de tiempo de cristalización con intercambio iónico amoniacal, cuyos porcentajes son 98,3 y 99,99% respectivamente; este resultado puede deberse a una posible descomposición del NH_4^+ como resultado del pretratamiento realizado (con H_2 molecular), generándose sitios ácidos en las zeolitas (NH_3 y H^+), provocando poca afinidad con el adsorbato, debido a la ligera acidez [¡Error! Marcador no definido.].

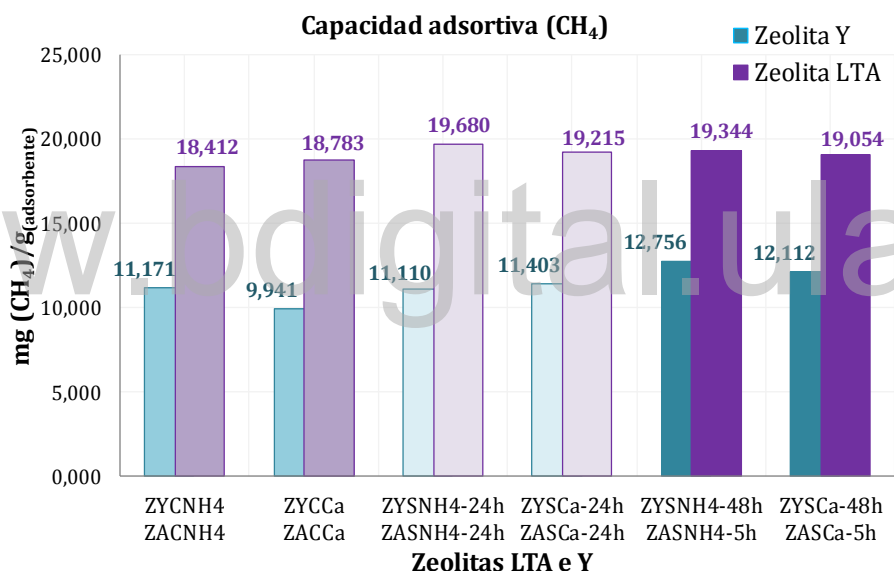


Figura 36. Capacidad adsortiva del CH_4 sobre las zeolitas LTA e Y modificadas con iones amonio y calcio a 60°C .

En la figura 36 se aprecia la capacidad de adsorción del metano para las diferentes zeolitas comerciales y sintetizadas (LTA e Y) con sus respectivos intercambios iónicos amoniacal y cálcico a 60°C . En todos los casos (al igual que para el CO_2) la fuerza de adsorción del gas (CH_4) con la superficie de la zeolita es débil, quien es gobernada por fuerzas de Van Der Waals débiles, que no requieren altas energías de activación para que ocurra [41].



La zeolita LTA sintetizada con 24 horas de tiempo de cristalización y con intercambio iónico amoniacal presentó la mayor adsorción porcentual de todas las zeolitas preparadas (~99,99%), es decir, se adsorben los 1,968mg de CH₄ inyectados al inicio, que se encuentran en los 103mL totales (CH₄ + N₂) que circulan por la corriente del sistema (ver anexo 3). En función de esto, es posible calcular la capacidad adsortiva del metano, siendo aproximadamente 19,680mg de CH₄ por cada 100mg de la ZASNH424h (cerca de 196,800mg por gramo de zeolita A amoniacal de 24h). Un buen adsorbente debe presentar una capacidad de adsorción entre el 20-50% de su propia masa, lo que supone que por cada gramo de zeolita (ZASNH424h) deberían adsorberse entre 0,2-0,5g de CH₄ [**¡Error! Marcador no definido.**]. Para el resto de los adsorbentes, la capacidad de adsorción se muestra en la figura 36.

www.bdigital.ula.ve

CONCLUSIONES

- El caolín venezolano es una materia prima que puede utilizarse eficientemente como fuente de silicio y aluminio, para la síntesis de diferentes tipos de zeolitas, como la LTA e Y.
- A través de los espectros infrarrojos se observaron las bandas características del caolín y la transformación de dichas bandas al ser tratados térmicamente para la obtención del *m*-caolín, sólido indispensable en la síntesis de las zeolitas.
- Los espectros infrarrojos de los materiales sintetizados, presentaron las bandas características de las zeolitas LTA y faujacita Y, luego de ser comparados con los espectros de las zeolitas comerciales correspondientes.
- Cuando se realiza el intercambio iónico cálcico en las distintas zeolitas sintetizadas, LTA e Y, se observa un ensanchamiento de las bandas por espectroscopia infrarroja, mientras que el intercambio iónico amoniacal muestra la presencia de un pico agudo y moderadamente intenso, ubicado cerca de 1400cm^{-1} , debido a las vibraciones internas de iones amonio (N-H).
- Se demostró por DRX, la presencia de una fase cristalina característica de las zeolitas LTA y faujacita Y, formada durante su síntesis, por comparación con la base de datos de difracción en polvo, ICDD, cuyos códigos son 00-039-0222 (zeolita LTA sódica, $\text{Na}_{96}\text{Al}_{96}\text{Si}_{96}\text{O}_{384}\cdot 216\text{H}_2\text{O}$) y 00-038-0238 (faujacita sódica, zeolita Y, $\text{Na}_{1.84}\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{11.92}\cdot 7\text{H}_2\text{O}$) para cada zeolita respectivamente. En ambos casos sólo se observó una fase cristalina.
- A partir del DRX se concluye que los intercambios iónicos aplicados a las zeolitas LTA e Y sintetizadas y las zeolitas LTA e Y comerciales con CaCl_2 y NH_4NO_3 no alteran de manera significativa la estructura de la zeolita.
- Las zeolitas Y comercial (100%) y sintetizada a 24h (73,73%) y las zeolitas LTA comercial (100%) y sintetizada a 5h (74,56%) todas con intercambio iónico amoniacal, presentaron un porcentaje de cristalinidad mayor que sus homólogas con intercambio iónico cálcico.



- Se determinó el tamaño de los dominios cristalinos de todas las zeolitas sintetizadas, encontrándose para las zeolitas Y un rango de tamaño entre 11 y 211nm, mientras que, para las zeolitas LTA el tamaño del dominio cristalino varía entre 15 y 100nm.
- Las microscopías electrónicas de las zeolitas LTA comercial (ZAC) y sintetizada a 5 horas de tiempo de cristalización (ZAS-5h), muestran cristales de forma cúbica, con tamaños de partículas que varían entre 1,0 y 5,0 micras
- Las microscopías electrónicas de las zeolitas Y comercial (ZYC) y sintetizada a 24 horas de tiempo de cristalización (ZYS-24h), presentan partículas con formas variadas, unas esféricas otras irregulares, de tamaños comprendidos entre 1 y 15 micras.
- Los intercambios iónicos amoniacal y cálcico no parecen cambiar la morfología de las zeolitas LTA e Y comercial y las LTA sintetizada a 5 horas de tiempo de cristalización y la faujasita Y sintetizada a 24 horas (tc).
- La adsorción de dióxido de carbono ocurre en mayor porcentaje sobre las zeolitas LTA, en comparación con las zeolitas Y empleadas como adsorbentes. Todas las muestras presentan una adsorción de CO₂ menor al 20% a 60°C, a excepción de las zeolitas A sintetizadas a 5 y 24 h (tc) y con intercambio iónico cálcico, cuyos porcentajes de adsorción fueron 40,9 y 42,6 % respectivamente.
- La zeolita LTA sintetizada con 24 horas (tc) y con intercambio iónico cálcico presentó la mayor adsorción porcentual de todas las zeolitas preparadas (~42,6%), es decir, unos 2,390mg de CO₂ adsorbidos por cada 5,613mg inyectado en los 103mL totales de dicho gas que circulan por la corriente del sistema. Esto permitió determinar que la capacidad adsorptiva del dióxido de carbono fue de 23,895mg de CO₂ por cada 100mg de la ZASCa-24h (cerca de 238,953mg de CO₂ por gramo de zeolita A cálcica de 24h).
- La adsorción de metano ocurre en mayor porcentaje sobre las zeolitas A, en comparación con las zeolitas Y empleadas como adsorbentes. Todas las muestras presentan una adsorción de metano mayor al 50%, para el caso de las zeolitas Y, mientras que para las zeolitas A las adsorciones son bastante elevadas, entre el 93,6% y el 99,99%.
- La zeolita LTA sintetizada con 24 horas (tc) y con intercambio iónico amoniacal presentó la mayor adsorción porcentual de todas las zeolitas preparadas (~99,99%), es



decir, se adsorben los 1,968mg de CH_4 inyectados al inicio, que se encuentran en los 103mL totales ($\text{CH}_4 + \text{N}_2$) que circulan por la corriente del sistema. Por tanto, la capacidad adsortiva del metano, fue de 19,680mg de CH_4 por cada 100mg de la ZASNH_4 24h (cerca de 196,800mg por gramo de zeolita A amoniacal 24h).

www.bdigital.ula.ve

RECOMENDACIONES

- Realizar un estudio XPS a los materiales de partida, caolín y caolinita, y a los sólidos sintetizados, zeolitas LTA e Y, para encontrar de manera cuantitativa la relación silicio/aluminio y el porcentaje de cationes intercambiados.
- Preparar las zeolitas con diferentes tiempos y temperaturas de cristalización, para verificar la cristalinidad y la presencia de fases minoritarias en el sólido sintetizado.
- Realizar pruebas de desorción de los gases empleados (CH_4 y CO_2), para estudiar la recuperación del adsorbente (zeolitas LTA e Y) para nuevas adsorciones y así, darles un debido tratamiento a dichos gases de invernadero.
- Comprobar la capacidad de adsorción de CO_2 y CH_4 de las zeolitas LTA e Y, con otros cationes de compensación.
- Estudiar la capacidad de adsorción de estos materiales zeolíticos (LTA e Y) en una mezcla de gases de efecto invernadero (CO_2 y CH_4), optimizando los parámetros del sistema, como relación de flujos de la mezcla, temperatura, masa de adsorbente, entre otros.
- Utilizar estas zeolitas sintetizadas e intercambiadas como adsorbentes de otros gases de alto impacto ambiental, como por ejemplo los NO_x .
- Explorar el potencial uso de estas zeolitas intercambiadas, obtenidas a partir de caolín venezolano (materia prima rentable), como catalizadores en diversos procesos químicos.



Anexos

www.bdigital.ula.ve

Anexo 1.1. Cálculo del porcentaje de cristalinidad de las Zeolitas Y.

Para la determinación del porcentaje de cristalinidad se tomaron nueve (09) máximos de difracción característicos de la zeolita Y, se aplicó la siguiente ecuación 13:

$$\% \text{ Cristalinidad} = \sum \frac{\text{Intensidad zeolita Y sintetizada}}{\text{Intensidad zeolita Y patrón}} \quad (\text{Ec. 13})$$

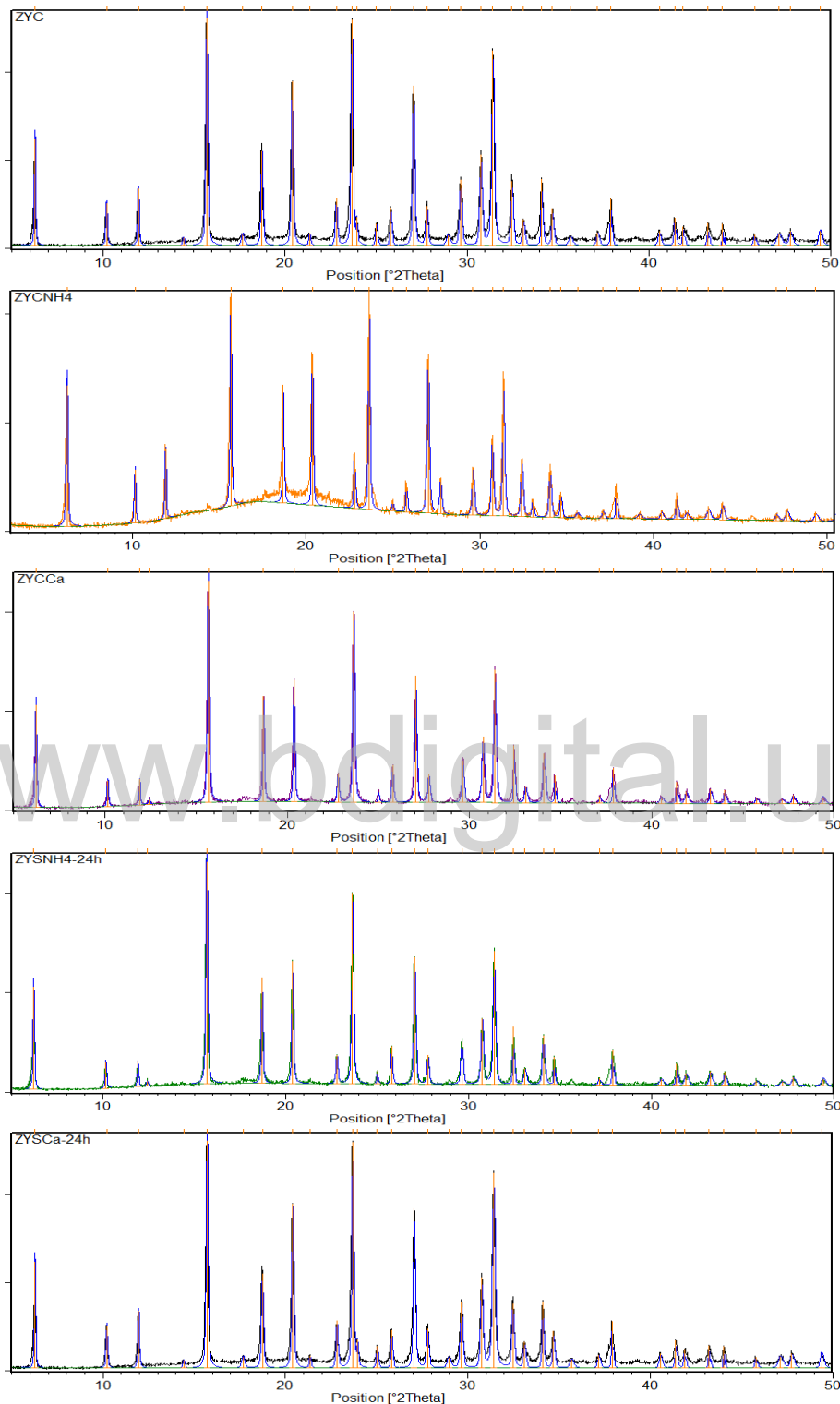
Para las zeolitas Y comercial y sintetizadas a 24h (tc) con intercambios iónicos amoniacal y cálcico, se tomó como patrón la zeolita Y comercial por presentar el valor más elevado de las sumatorias de las intensidades obtenidas.

1.1.1. Cálculo de las intensidades de cada zeolita Y trabajada.

Las intensidades de las zeolitas Y comercial y sintetizada con sus intercambios iónicos amoniacal y cálcico se muestran en la tabla 14. Además, la figura 38 muestra la selección de picos para el cálculo del % de cristalinidad de cada zeolita Y.

Tabla 15. Intensidades de las zeolitas Y comercial y sintetizada a 24h (tc) con sus intercambios iónicos amoniacal y cálcico.

N.º	INTENSIDAD DEL PICO				
	ZYC	ZYCNH ₄	ZYCCa	ZYSNH ₄ -24h	ZYSCa-24h
1	1208,65	1302,68	1039,51	735,00	941,23
2	484,40	492,88	262,28	202,15	203,50
3	646,48	649,10	259,80	324,58	198,45
4	2583,47	1964,40	2240,28	1736,00	1987,98
5	1073,41	1076,14	1067,28	987,36	945,64
6	1864,82	1389,82	1236,70	1589,70	1212,35
7	2560,61	2020,00	1926,65	1860,39	1878,99
8	1813,97	1453,03	1280,47	1478,50	1102,36
9	2217,44	1326,56	1343,12	1702,30	1242,80
Σ	14453,25	11674,61	10656,09	10615,98	9713,30



ZYCNH₄

ZYCCa

ZYSNH₄-24h

ZYSCa-24h

Figura 37. Identificación de picos para las Zeolitas Y comercial y sintetizada a 24h (tc) con intercambios iónicos amoniacal y cálcico.

Anexo 1.2. Cálculo del porcentaje de cristalinidad de las Zeolitas LTA.

Para la determinación del porcentaje de cristalinidad se tomaron diez (10) máximos de difracción característicos de la zeolita LTA y se aplicó la siguiente ecuación 14:

$$\% \text{ Cristalinidad} = \sum \frac{\text{Intensidad zeolita A sintetizada}}{\text{Intensidad zeolita A patrón}} \quad (\text{Ec. 14})$$

Para las zeolitas LTA comercial y sintetizadas a 5h (tc) con intercambios iónicos amoniacal y cálcico, se tomó como patrón la zeolita A comercial por presentar el valor más elevado de las sumatorias de las intensidades obtenidas.

1.2.1. Cálculo de las intensidades de cada zeolita A trabajada.

Las intensidades de las zeolitas LTA comercial y sintetizada con sus intercambios iónicos amoniacal y cálcico se muestran en la tabla 15. Además, la figura 39 muestra la selección de picos para el cálculo del % de cristalinidad de cada zeolita A.

Tabla 16. Intensidades de las zeolitas LTA comercial y sintetizada a 5h (tc) con sus intercambios iónicos amoniacal y cálcico.

N.º	INTENSIDAD DEL PICO				
	ZAC	ZACNH ₄	ZACCa	ZASNH ₄ -5h	ZASCa-5h
1	623,74	821,77	571,42	709,56	380,06
2	740,86	435,44	562,00	416,51	500,66
3	1134,05	1054,63	1056,39	817,45	526,52
4	778,77	268,44	707,38	294,25	299,10
5	1255,67	1509,95	1241,68	1284,75	423,83
6	1801,96	1727,83	1200,79	1610,24	646,79
7	520,52	876,69	678,32	796,91	159,72
8	1490,99	1015,71	1383,22	948,90	507,18
9	1737,55	1197,40	1094,20	1031,82	610,29
10	1052,59	460,48	772,36	393,05	334,33
Σ	11136,70	9368,34	9267,76	8303,44	4388,48

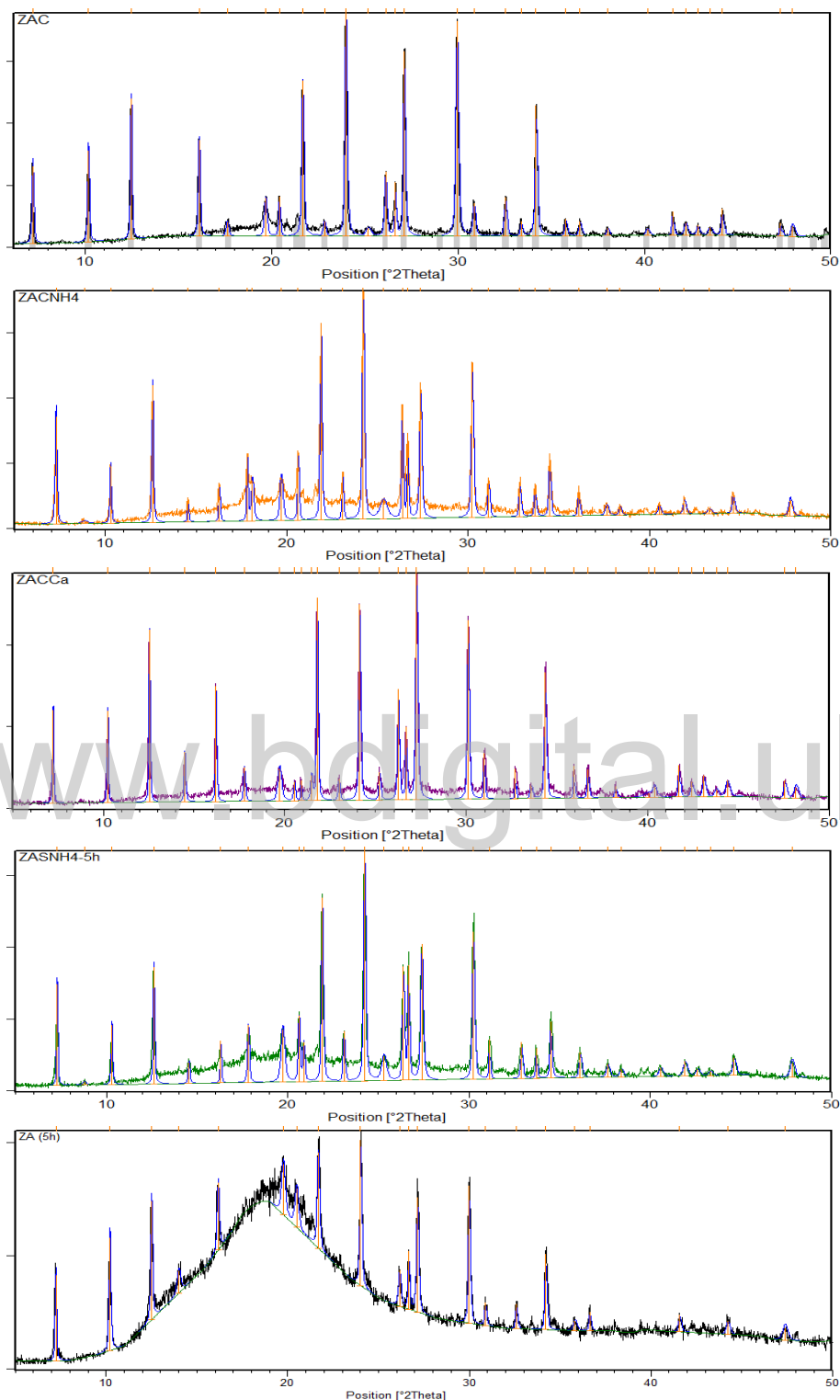


Figura 38. Identificación de picos para las Zeolitas LTA comercial y sintetizada a 5h (tc) con intercambios iónicos amoniacal y cálcico.

Anexo 2. Cálculo de la Capacidad adsortiva del CO₂ sobre las zeolitas LTA e Y.

2.1. Cálculo de la concentración (ppm) de CO₂ en el sistema de reacción.

Conociendo las densidades del dióxido de carbono (CO₂) y del nitrógeno (N₂) se calcula la cantidad del hidrocarburo circulante en la corriente del sistema.

$$\rho_{CO_2} = 1,871 \text{ g/L}$$

$$\rho_{N_2} = 1,251 \text{ g/L}$$

Inicialmente se calcula la relación de volúmenes de CO₂ y los totales, y se determinan las masas para poder obtener los ppm de dicho gas que circulan por el sistema, a partir de la ecuación de la densidad,

$$\rho = \frac{m}{V} \quad \text{despejando "m" queda,} \quad m = \rho \cdot V \quad (\text{Ec. 15})$$

La relación de volúmenes del dióxido de carbono, CO₂, respecto del total queda de la siguiente manera. Luego, se multiplica por la densidad para obtener la relación de masas,

$$\frac{V_{CO_2}}{V_{total}} = \frac{V_{CO_2}}{V_{CO_2} + V_{N_2}} \Rightarrow \frac{m_{CO_2}}{m_{total}} = \frac{\rho_{CO_2} \cdot V_{CO_2}}{(\rho_{CO_2} \cdot V_{CO_2} + \rho_{N_2} \cdot V_{N_2})} \quad (\text{Ec. 16})$$

$$\frac{m_{CO_2}}{m_{total}} = \frac{\left[(1,871 \text{ g/L}) * (3 \text{ mL}) * \left(\frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ mL}} \right) * \left(\frac{1000 \text{ mg}}{1 \text{ g}} \right) \right]}{\left[(1,871 \text{ g/L}) * (3 \text{ mL}) * \left(\frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ mL}} \right) + (1,251 \text{ g/L}) * (100 \text{ mL}) * \left(\frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ mL}} \right) \right]}$$

$$\frac{m_{CO_2}}{m_{total}} = \frac{5,613 [\text{mg}]}{\left[1,31 \times 10^{-4} \text{ g} * \left(\frac{1 \text{ Kg}}{1000 \text{ g}} \right) \right]} = 42941,41 \text{ ppm}$$

Entonces, los ppm de dióxido de carbono serían 42941,41.

2.2. Cálculo de los ppm de CO₂ adsorbidos en las zeolitas LTA e Y.

Para calcular la cantidad en ppm de CO₂ adsorbido sobre las distintas zeolitas sintetizadas LTA e Y, con intercambios iónicos amoniacal y cálcico a 60°C se procede de la siguiente manera:

$$ppm_{(CO_2)adsorbidos} = ppm_{(CO_2)iniciales} * \frac{CO_{2(adsorbido)}(\%)}{100\%} \quad (Ec. 17)$$

Para la zeolita A comercial con intercambio iónico amoniacal (ZACNH₄) a 60°C, se tiene que,

$$ppm_{(CO_2)ads.(ZACNH_4)} = 42941,41 ppm * \frac{4,4\%}{100\%} = 1869,40$$

Así, es posible realizar este cálculo para todas las zeolitas sintetizadas a 60°C, como lo muestran las tablas 16 y 17.

Tabla 17. Concentración en ppm de CO₂ adsorbido sobre las zeolitas LTA a 60°C.

Zeolitas LTA	Código	Adsorción (%) T = 60 °C	ppm _(CO₂) (adsorbidos)
Zeolita A comercial, intercambio NH ₄ ⁺	ZACNH ₄	4,4	1869,40
Zeolita A comercial, intercambio Ca ²⁺	ZACCa	19,3	8286,18
Zeolita A sintetizada (tc=24h) interc. NH ₄ ⁺	ZASNH ₄ 24h	5,7	2439,53
Zeolita A sintetizada (tc=24h) interc. Ca ²⁺	ZASCa 24h	42,6	18280,72
Zeolita A sintetizada (tc=5h) interc. NH ₄ ⁺	ZASNH ₄ 5h	4,1	1740,45
Zeolita A sintetizada (tc=5h) interc. Ca ²⁺	ZASCa5h	40,9	17568,05

Tabla 18. Concentración en ppm de CO₂ adsorbido sobre las zeolitas Y a 60°C.

Zeolitas Y	Código	Adsorción (%) T = 60 °C	ppm_(CO₂) (adsorbidos)
Zeolita Y comercial, intercambio NH ₄ ⁺	ZYCNH ₄	3,7	1599,92
Zeolita Y comercial, intercambio Ca ²⁺	ZYCCa	12,6	5389,76
Zeolita Y sintetizada (tc=24h) interc. NH ₄ ⁺	ZYSNH ₄ 24h	3,8	1614,97
Zeolita Y sintetizada (tc=24h) interc. Ca ²⁺	ZYSCa 24h	15,7	6736,57
Zeolita Y sintetizada (tc=48h) interc. NH ₄ ⁺	ZYSNH ₄ 48h	3,7	1582,03
Zeolita Y sintetizada (tc=48h) interc. Ca ²⁺	ZYSCa 48h	18,6	8004,21

2.3. Cálculo de los mg de CO₂ adsorbidos en las zeolitas LTA e Y.

Las tablas 18 y 19 muestran los miligramos de CO₂ que se absorben en cada zeolita sintetizada (LTA e Y) a 60°C.

$$mg_{(CO_2)adsorbidos} = mg_{(CO_2)iniciales} * \frac{ppm_{(CO_2)adsorbidos}}{ppm_{(CO_2)iniciales}} \quad (\text{Ec. 18})$$

Para la zeolita A comercial con intercambio iónico amoniacal (ZACNH₄) a 60°C sería,

$$mg_{(CO_2)ads.(ZACNH_4)} = mg_{(CO_2)iniciales} * \frac{ppm_{(CO_2)adsorbidos}}{ppm_{(CO_2)iniciales}}$$

$$mg_{(CO_2)ads.(ZACNH_4)} = 5,613mg * \frac{1869,40 ppm}{42941,41 ppm} = 0,244 mg$$

Tabla 19. Porcentaje de adsorción de las Zeolitas LTA sintetizadas con intercambio iónico NH_4^+ y Ca^{2+} a 60°C, ppm adsorbidos y masa (mg) adsorbida de CO_2 por cada sólido.

Código Zeolita LTA	Adsorción (%) T = 60 °C	ppm _(CO₂) (adsorbidos)	mg _(CO₂) (adsorbidos)
ZACNH ₄	4,4	1869,40	0,244
ZACCa	19,3	8286,18	1,083
ZASNH ₄ 24h	5,7	2439,53	0,319
ZASCa 24h	42,6	18280,72	2,390
ZASNH ₄ 5h	4,1	1740,45	0,227
ZASCa5h	40,9	17568,05	2,296

Tabla 20. Porcentaje de adsorción de las Zeolitas Y sintetizadas con intercambio iónico NH_4^+ y Ca^{2+} a 60°C, ppm adsorbidos y masa (mg) adsorbida de CO_2 por cada sólido.

Código Zeolita Y	Adsorción (%) T = 60 °C	ppm _(CO₂) (adsorbidos)	mg _(CO₂) (adsorbidos)
ZYCNH ₄	3,7	1599,92	0,209
ZYCCa	12,6	5389,76	0,705
ZYSNH ₄ 24h	3,8	1614,97	0,211
ZYSCa 24h	15,7	6736,57	0,881
ZYSNH ₄ 48h	3,7	1582,03	0,207
ZYSCa 48h	18,6	8004,21	1,046

2.4. Capacidad adsortiva del CO_2 sobre las zeolitas LTA e Y.

Finalmente, con los datos previamente obtenidos se puede calcular la capacidad adsortiva del CO_2 para cada zeolita sintetizada (LTA e Y) a 60°C.

$$\text{Capacidad adsortiva} = \frac{\text{mg}_{(\text{CO}_2)\text{adsorbidos}}}{\text{g}_{(\text{adsorbente})}} \quad (\text{Ec. 19})$$

Para la zeolita A comercial con intercambio iónico amoniacal (ZACNH₄) a 60°C será,

$$Cap. ads. (ZACNH_4) = \frac{mg_{(CO_2)ads. (ZACNH_4)}}{g_{(ZACNH_4)}}$$

$$Cap. ads. (ZACNH_4) = \frac{0,244 \text{ mg}}{0,100 \text{ g CA}} = 2,444 \text{ mg/g}_{(adsorbente)}$$

Las tablas 20 y 21, muestran la capacidad adsorptiva de CO₂ en cada zeolita sintetizada (LTA e Y) a 60°C.

Tabla 21. Capacidad adsorptiva de las Zeolitas LTA sintetizadas con intercambio iónico NH₄⁺ y Ca²⁺ a 60°C en función de la masa de adsorbente empleada.

Código Zeolita LTA	Adsorción (%) T = 60 °C	ppm _(CO2) (adsorbidos)	mg _(CO2) (adsorbidos)	Capacidad adsorptiva (mg/g _{adsorbente})
ZACNH ₄	4,4	1869,40	0,244	2,444
ZACCa	19,3	8286,18	1,083	10,831
ZASNH ₄ 24h	5,7	2439,53	0,319	3,189
ZASCa 24h	42,6	18280,72	2,390	23,895
ZASNH ₄ 5h	4,1	1740,45	0,227	2,275
ZASCa5h	40,9	17568,05	2,296	22,964

Tabla 22. Capacidad adsorptiva de las Zeolitas Y sintetizadas con intercambio iónico NH₄⁺ y Ca²⁺ a 60°C en función de la masa de adsorbente empleada.

Código Zeolita Y	Adsorción (%) T = 60 °C	ppm _(CO2) (adsorbidos)	mg _(CO2) (adsorbidos)	Capacidad adsorptiva (mg/g _{adsorbente})
ZYCNH ₄	3,7	1599,92	0,209	2,091
ZYCCa	12,6	5389,76	0,705	7,045
ZYSNH ₄ 24h	3,8	1614,97	0,211	2,111
ZYSCa 24h	15,7	6736,57	0,881	8,806
ZYSNH ₄ 5h	3,7	1582,03	0,207	2,068
ZYSCa 5h	18,6	8004,21	1,046	10,463

Anexo 3. Cálculo de la Capacidad adsortiva del CH₄ sobre las zeolitas LTA e Y.

3.1. Cálculo de la concentración (ppm) de CH₄ en el sistema de reacción.

Conociendo las densidades del metano (CH₄) y del nitrógeno (N₂) se calcula la cantidad del hidrocarburo circulante en la corriente del sistema.

$$\rho_{CH_4} = 0,656 \text{ g/L}$$

$$\rho_{N_2} = 1,251 \text{ g/L}$$

Inicialmente se calcula la relación de volúmenes de CH₄ y los totales, y se determinan las masas para poder obtener los ppm de dicho gas que circulan por el sistema, a partir de la ecuación de la densidad,

$$\rho = \frac{m}{V} \quad \text{despejando "m" queda,} \quad m = \rho \cdot V \quad (\text{Ec. 20})$$

La relación de volúmenes del metano, CH₄, respecto del total queda de la siguiente manera.

Luego, se multiplica por la densidad para obtener la relación de masas,

$$\frac{V_{CH_4}}{V_{total}} = \frac{V_{CH_4}}{V_{CH_4} + V_{N_2}} \Rightarrow \frac{m_{CH_4}}{m_{total}} = \frac{\rho_{CH_4} \cdot V_{CH_4}}{(\rho_{CH_4} \cdot V_{CH_4} + \rho_{N_2} \cdot V_{N_2})} \quad (\text{Ec. 21})$$

$$\frac{m_{CH_4}}{m_{total}} = \frac{\left[(0,656 \text{ g/L}) * (3 \text{ mL}) * \left(\frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ mL}} \right) * \left(\frac{1000 \text{ mg}}{1 \text{ g}} \right) \right]}{\left[(0,656 \text{ g/L}) * (3 \text{ mL}) * \left(\frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ mL}} \right) + (1,251 \text{ g/L}) * (100 \text{ mL}) * \left(\frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ mL}} \right) \right]}$$

$$\frac{m_{CH_4}}{m_{total}} = \frac{1,968 [\text{mg}]}{\left[1,27 \times 10^{-4} \text{ g} * \left(\frac{1 \text{ Kg}}{1000 \text{ g}} \right) \right]} = 15487,77 \text{ ppm}$$

Entonces, los ppm de metano serían 15487,77.

3.2. Cálculo de los ppm de CH₄ adsorbidos en las zeolitas LTA e Y.

Para calcular la cantidad en ppm de CH₄ adsorbido sobre las distintas zeolitas sintetizadas LTA e Y, con intercambios iónicos amoniacal y cálcico a 60°C se procede de la siguiente manera:

$$ppm_{(CH_4)adsorbidos} = ppm_{(CH_4)iniciales} * \frac{CH_4(adsorbido)(\%)}{100\%} \quad (Ec. 22)$$

Para la zeolita A comercial con intercambio iónico amoniacal (ZACNH₄) a 60°C, se tiene que,

$$ppm_{(CH_4)ads.(ZACNH_4)} = 15487,77 ppm * \frac{93,56\%}{100\%} = 14489,69$$

Así, es posible realizar este cálculo para todas las zeolitas sintetizadas a 60°C, como lo muestran las tablas 22 y 23.

Tabla 23. Concentración en ppm de CH₄ adsorbido sobre las zeolitas LTA a 60°C.

Zeolitas LTA	Código	Adsorción (%) T = 60 °C	ppm _(CH₄) (adsorbidos)
Zeolita A comercial, intercambio NH ₄ ⁺	ZACNH ₄	93,56	14489,69
Zeolita A comercial, intercambio Ca ²⁺	ZACCa	95,44	14782,13
Zeolita A sintetizada (tc=24h) interc. NH ₄ ⁺	ZASNH ₄ 24h	100,00	15487,77
Zeolita A sintetizada (tc=24h) interc. Ca ²⁺	ZASCa 24h	97,64	15121,59
Zeolita A sintetizada (tc=5h) interc. NH ₄ ⁺	ZASNH ₄ 5h	98,29	15223,06
Zeolita A sintetizada (tc=5h) interc. Ca ²⁺	ZASCa 5h	96,82	14994,74

Tabla 24. Concentración en ppm de CH₄ adsorbido sobre las zeolitas Y a 60°C.

Zeolitas Y	Código	Adsorción (%) T = 60 °C	ppm_(CH₄) (adsorbidos)
Zeolita Y comercial, intercambio NH ₄ ⁺	ZYCNH ₄	56,76	8790,98
Zeolita Y comercial, intercambio Ca ²⁺	ZYCCa	50,52	7823,72
Zeolita Y sintetizada (tc=24h) interc. NH ₄ ⁺	ZYSNH ₄ 24h	56,45	8743,37
Zeolita Y sintetizada (tc=24h) interc. Ca ²⁺	ZYSCa 24h	57,94	8974,29
Zeolita Y sintetizada (tc=48h) interc. NH ₄ ⁺	ZYSNH ₄ 48h	64,82	10038,66
Zeolita Y sintetizada (tc=48h) interc. Ca ²⁺	ZYSCa 48h	61,54	9531,82

3.3. Cálculo de los mg de CH₄ adsorbidos en las zeolitas LTA e Y.

Las tablas 24 y 25 muestran los miligramos de CH₄ que se absorben en cada zeolita sintetizada (LTA e Y) a 60°C.

$$mg_{(CH_4)adsorbidos} = mg_{(CH_4)iniciales} * \frac{ppm_{(CH_4)adsorbidos}}{ppm_{(CH_4)iniciales}} \quad (\text{Ec. 23})$$

Para la zeolita A comercial con intercambio iónico amoniacal (ZACNH₄) a 60°C sería,

$$mg_{(CH_4)ads.(ZACNH_4)} = mg_{(CH_4)iniciales} * \frac{ppm_{(CH_4)adsorbidos}}{ppm_{(CH_4)iniciales}}$$

$$mg_{(CH_4)ads.(ZACNH_4)} = 1,968mg * \frac{14489,69 ppm}{15487,77 ppm} = 1,841 mg$$

Tabla 25. Porcentaje de adsorción de las Zeolitas LTA sintetizadas con intercambio iónico NH_4^+ y Ca^{2+} a 60°C , ppm adsorbidos y masa (mg) adsorbida de CH_4 por cada sólido.

Código Zeolita LTA	Adsorción (%) T = 60°C	ppm_(CH₄) (adsorbidos)	mg_(CH₄) (adsorbidos)
ZACNH ₄	93,6	14489,69	1,841
ZACCa	95,4	14782,13	1,878
ZASNH ₄ 24h	100,0	15487,77	1,968
ZASCa 24h	97,6	15121,59	1,921
ZASNH ₄ 5h	98,3	15223,06	1,934
ZASCa 5h	96,8	14994,74	1,905

Tabla 26. Porcentaje de adsorción de las Zeolitas Y sintetizadas con intercambio iónico NH_4^+ y Ca^{2+} a 60°C , ppm adsorbidos y masa (mg) adsorbida de CH_4 por cada sólido.

Código Zeolita Y	Adsorción (%) T = 60°C	ppm_(CH₄) (adsorbidos)	mg_(CH₄) (adsorbidos)
ZYCNH ₄	56,8	8790,98	1,117
ZYCCa	50,5	7823,72	0,994
ZYSNH ₄ 24h	56,5	8743,37	1,111
ZYSCa 24h	57,9	8974,29	1,140
ZYSNH ₄ 48h	64,8	10038,66	1,276
ZYSCa 48h	61,5	9531,82	1,211

3.4. Capacidad adsortiva del CH_4 sobre las zeolitas LTA e Y.

Finalmente, con los datos previamente obtenidos se puede calcular la capacidad adsortiva del CH_4 para cada zeolita sintetizada (LTA e Y) a 60°C .

$$\text{Capacidad adsortiva} = \frac{\text{mg}_{(\text{CH}_4)\text{adsorbidos}}}{\text{g}_{(\text{adsorbente})}} \quad (\text{Ec. 24})$$

Para la zeolita A comercial con intercambio iónico amoniacal (ZACNH₄) a 60°C será,

$$Cap. ads. (ZACNH_4) = \frac{mg_{(CH_4)ads. (ZACNH_4)}}{g_{(ZACNH_4)}}$$

$$Cap. ads. (ZACNH_4) = \frac{1,841 \text{ mg}}{0,100 \text{ g CA}} = 18,412 \text{ mg/g}_{(adsorbente)}$$

Las tablas 26 y 27, muestran la capacidad adsorptiva de CH₄ en cada zeolita sintetizada (LTA e Y) a 60°C.

Tabla 27. Capacidad adsorptiva de las Zeolitas LTA sintetizadas con intercambio iónico NH₄⁺ y Ca²⁺ a 60°C en función de la masa de adsorbente empleada.

Código Zeolita LTA	Adsorción (%) T = 60 °C	ppm _(CH₄) (adsorbidos)	mg _(CH₄) (adsorbidos)	Capacidad adsorptiva (mg/g _{adsorbente})
ZACNH ₄	93,6	14489,69	1,841	18,412
ZACCa	95,4	14782,13	1,878	18,783
ZASNH ₄ 24h	100,0	15487,77	1,968	19,680
ZASCa 24h	97,6	15121,59	1,921	19,215
ZASNH ₄ 5h	98,3	15223,06	1,934	19,344
ZASCa 5h	96,8	14994,74	1,905	19,054

Tabla 28. Capacidad adsorptiva de las Zeolitas Y sintetizadas con intercambio iónico NH₄⁺ y Ca²⁺ a 60°C en función de la masa de adsorbente empleada.

Código Zeolita Y	Adsorción (%) T = 60 °C	ppm _(CH₄) (adsorbidos)	mg _(CH₄) (adsorbidos)	Capacidad adsorptiva (mg/g _{adsorbente})
ZYCNH ₄	56,8	8790,98	1,117	11,171
ZYCCa	50,5	7823,72	0,994	9,941
ZYSNH ₄ 24h	56,5	8743,37	1,111	11,110
ZYSCa 24h	57,9	8974,29	1,140	11,403
ZYSNH ₄ 5h	64,8	10038,66	1,276	12,756
ZYSCa 5h	61,5	9531,82	1,211	12,112

Anexo 4. Data cromatográfica para la adsorción de CO₂ sobre Zeolitas LTA e Y a 60°C.

Anexo 4.1. Data cromatográfica para la adsorción de CO₂ sobre Zeolitas LTA a 60°C.

Los datos obtenidos durante la cromatografía de gases (CGases), para el seguimiento de la adsorción de dióxido de carbono sobre zeolitas LTA comerciales y sintetizadas con intercambio iónico amoniacal y cálcico a 60°C, se muestran en las tablas 28 a la 33.

Tabla 29. Datos de adsorción de CO₂ sobre zeolita A comercial con intercambio iónico amoniacal (ZACNH₄) a 60°C.

tiempo (minutos)	Área (CO ₂)	moles (No adsorbidos)	moles (adsorbidos)	Adsorción (%)
6,6	743,7	1,86E-04	-3,12E-06	-1,7
14,9	738,6	1,85E-04	-1,84E-06	-1,0
23,1	711,4	1,78E-04	4,96E-06	2,7
31,4	699,4	1,75E-04	7,96E-06	4,4
39,6	700,1	1,75E-04	7,78E-06	4,3
47,9	715,6	1,79E-04	3,91E-06	2,1
56,1	719,4	1,80E-04	2,96E-06	1,6
64,4	724,4	1,81E-04	1,71E-06	0,9
72,6	705,5	1,76E-04	6,43E-06	3,5
80,9	687,3	1,72E-04	1,10E-05	6,0
89,1	688,1	1,72E-04	1,08E-05	5,9
97,3	688,2	1,72E-04	1,08E-05	5,9

Tabla 30. Datos de adsorción de CO₂ sobre zeolita A comercial con intercambio iónico cálcico (ZACCa) a 60°C.

tiempo (minutos)	Área (CO ₂)	moles (No adsorbidos)	moles (adsorbidos)	Adsorción (%)
5,6	885,3	2,21E-04	2,55E-06	1,1
13,9	898,5	2,25E-04	-7,50E-07	-0,3
22,0	902,7	2,26E-04	-1,80E-06	-0,8
30,3	722,7	1,81E-04	4,32E-05	19,3
38,5	885,8	2,21E-04	2,42E-06	1,1
46,8	898,2	2,25E-04	-6,75E-07	-0,3
55,1	911,2	2,28E-04	-3,93E-06	-1,8
63,3	940,1	2,35E-04	-1,12E-05	-5,0
71,6	943,5	2,36E-04	-1,20E-05	-5,4
79,8	949,2	2,37E-04	-1,34E-05	-6,0
88,1	951,4	2,38E-04	-1,40E-05	-6,2
96,3	942,5	2,36E-04	-1,18E-05	-5,2

Tabla 31. Datos de adsorción de CO₂ sobre zeolita A sintetizada (tc=24h) con intercambio iónico amoniacal (ZASNH₄ 24h) a 60°C.

tiempo (minutos)	Área (CO ₂)	moles (No adsorbidos)	moles (adsorbidos)	Adsorción (%)
6,4	872,4	2,18E-04	-5,26E-06	-2,5
14,6	844,6	2,11E-04	1,69E-06	0,8
22,9	837,1	2,09E-04	3,57E-06	1,7
31,1	803	2,01E-04	1,21E-05	5,7
39,4	852	2,13E-04	-1,58E-07	-0,1
47,6	850,8	2,13E-04	1,42E-07	0,1
55,9	843,9	2,11E-04	1,87E-06	0,9
64,1	822,6	2,06E-04	7,19E-06	3,4
72,4	795,2	1,99E-04	1,40E-05	6,6
80,6	798	2,00E-04	1,33E-05	6,3
88,9	778,9	1,95E-04	1,81E-05	8,5
96,2	735,3	1,84E-04	2,90E-05	13,6

Tabla 32. Datos de adsorción de CO₂ sobre zeolita A sintetizada (tc=24h) con intercambio iónico cálcica (ZASCa 24h) a 60°C.

tiempo (minutos)	Área (CO ₂)	moles (No adsorbidos)	moles (adsorbidos)	Adsorción (%)
6,4	780,0	1,95E-04	-4,24E-06	-2,2
14,7	763,2	1,91E-04	-4,17E-08	0,0
22,9	745,9	1,86E-04	4,28E-06	2,2
31,2	438,2	1,10E-04	8,12E-05	42,6
39,4	813,0	2,03E-04	-1,25E-05	-6,5
47,7	786,0	1,97E-04	-5,74E-06	-3,0
55,9	763,2	1,91E-04	-4,17E-08	0,0
64,2	760,5	1,90E-04	6,33E-07	0,3
72,4	741,7	1,85E-04	5,33E-06	2,8
80,7	727,3	1,82E-04	8,93E-06	4,7
88,9	721,3	1,80E-04	1,04E-05	5,5
96,3	718,1	1,80E-04	1,12E-05	5,9

Tabla 33. Datos de adsorción de CO₂ sobre zeolita A sintetizada (tc=5h) con intercambio iónico amoniacal (ZASNH₄5h) a 60°C.

tiempo (minutos)	Área (CO ₂)	moles (No adsorbidos)	moles (adsorbidos)	Adsorción (%)
6,4	565,5	1,41E-04	-3,83E-06	-2,8
14,6	548,1	1,37E-04	5,25E-07	0,4
22,9	537,0	1,34E-04	3,30E-06	2,4
31,1	527,9	1,32E-04	5,57E-06	4,1
39,4	570,2	1,43E-04	-5,00E-06	-3,6
47,6	573,5	1,43E-04	-5,83E-06	-4,2
55,9	548,9	1,37E-04	3,25E-07	0,2
64,1	544,5	1,36E-04	1,42E-06	1,0
72,4	534,8	1,34E-04	3,85E-06	2,8
80,6	538,2	1,35E-04	3,00E-06	2,2
88,8	522,1	1,31E-04	7,02E-06	5,1
96,3	496,3	1,24E-04	1,35E-05	9,8

Tabla 34. Datos de adsorción de CO₂ sobre zeolita A sintetizada (tc=24h) con intercambio iónico cálcica (ZASCa 5h) a 60°C.

tiempo (minutos)	Área (CO ₂)	moles (No adsorbidos)	moles (adsorbidos)	Adsorción (%)
6,4	710,2	1,78E-04	-1,50E-06	-0,9
14,6	712,3	1,78E-04	-2,03E-06	-1,2
22,9	690,1	1,73E-04	3,52E-06	2,0
31,1	416,1	1,04E-04	7,20E-05	40,9
39,4	712,6	1,78E-04	-2,10E-06	-1,2
47,6	695,5	1,74E-04	2,17E-06	1,2
55,9	669,5	1,67E-04	8,67E-06	4,9
64,1	658,5	1,65E-04	1,14E-05	6,5
72,4	658,3	1,65E-04	1,15E-05	6,5
80,6	624,9	1,56E-04	1,98E-05	11,3
88,9	628,7	1,57E-04	1,89E-05	10,7
96,3	629,8	1,57E-04	1,86E-05	10,6

Anexo 4.2. Data cromatográfica para la adsorción de CO₂ sobre Zeolitas Y a 60°C.

Los datos obtenidos durante la cromatografía de gases (CGases), para el seguimiento de la adsorción de dióxido de carbono sobre zeolitas Y comerciales y sintetizadas con intercambio iónico amoniacal y cálcico a 60°C, se muestran en las tablas 34 a la 49.

Tabla 35. Datos de adsorción de CO₂ sobre zeolita Y comercial con intercambio iónico amoniacal (ZYCNH₄) a 60°C.

tiempo (minutos)	Área (CO ₂)	moles (No adsorbidos)	moles (adsorbidos)	Adsorción (%)
6,6	698,9	1,75E-04	1,08E-06	0,6
14,9	706,0	1,77E-04	-7,00E-07	-0,4
23,1	704,7	1,76E-04	-3,75E-07	-0,2
31,3	677,0	1,69E-04	6,55E-06	3,7
39,6	703,4	1,76E-04	-5,00E-08	0,0
47,8	702,8	1,76E-04	1,00E-07	0,1
56,1	675,3	1,69E-04	6,98E-06	4,0
64,3	675,1	1,69E-04	7,03E-06	4,0
72,6	661,8	1,65E-04	1,04E-05	5,9
80,8	662,6	1,66E-04	1,02E-05	5,8
89,1	664,5	1,66E-04	9,68E-06	5,5
96,3	664,4	1,66E-04	9,70E-06	5,5

Tabla 36. Datos de adsorción de CO₂ sobre zeolita Y comercial con intercambio iónico cálcico (ZYCCa) a 60°C.

tiempo (minutos)	Área (CO ₂)	moles (No adsorbidos)	moles (adsorbidos)	Adsorción (%)
6,7	752,9	1,88E-04	-1,86E-06	-1,0
14,9	762,4	1,91E-04	-4,23E-06	-2,3
23,2	721,1	1,80E-04	6,09E-06	3,3
31,4	651,9	1,63E-04	2,34E-05	12,6
39,7	751,3	1,88E-04	-1,46E-06	-0,8
47,9	743,4	1,86E-04	5,17E-07	0,3
56,1	729,3	1,82E-04	4,04E-06	2,2
64,4	716,2	1,79E-04	7,32E-06	3,9
72,6	704	1,76E-04	1,04E-05	5,6
80,9	667,7	1,67E-04	1,94E-05	10,4
89,1	671,6	1,68E-04	1,85E-05	9,9
97,4	669,5	1,67E-04	1,90E-05	10,2

Tabla 37. Datos de adsorción de CO₂ sobre zeolita Y sintetizada (tc=24h) con intercambio iónico amoniacal (ZYSNH₄ 24h) a 60°C.

tiempo (minutos)	Área (CO ₂)	moles (No adsorbidos)	moles (adsorbidos)	Adsorción (%)
6,4	741,6	1,85E-04	-2,68E-07	-0,1
14,7	740,3	1,85E-04	6,00E-08	0,0
22,9	739,7	1,85E-04	2,07E-07	0,1
31,2	712,7	1,78E-04	6,96E-06	3,8
39,4	735,5	1,84E-04	1,25E-06	0,7
47,6	733,2	1,83E-04	1,82E-06	1,0
55,9	732,9	1,83E-04	1,91E-06	1,0
64,1	720,5	1,80E-04	5,01E-06	2,7
72,4	715,0	1,79E-04	6,39E-06	3,5
80,6	693,5	1,73E-04	1,18E-05	6,3
88,9	680,7	1,70E-04	1,49E-05	8,1
96,2	685,3	1,71E-04	1,38E-05	7,5

Tabla 38. Datos de adsorción de CO₂ sobre zeolita Y sintetizada (tc=24h) con intercambio iónico cálcica (ZYSCa 24h) a 60°C.

tiempo (minutos)	Área (CO ₂)	moles (No adsorbidos)	moles (adsorbidos)	Adsorción (%)
6,4	829,1	2,07E-04	-5,79E-06	-2,9
14,7	810,4	2,03E-04	-1,12E-06	-0,6
22,9	778,3	1,95E-04	6,91E-06	3,4
31,2	679,5	1,70E-04	3,16E-05	15,7
39,4	773,6	1,93E-04	8,08E-06	4,0
47,7	797,0	1,99E-04	2,23E-06	1,1
55,9	791,3	1,98E-04	3,66E-06	1,8
64,1	770,9	1,93E-04	8,76E-06	4,3
72,4	755,4	1,89E-04	1,26E-05	6,3
80,6	749,3	1,87E-04	1,42E-05	7,0
88,9	737,0	1,84E-04	1,72E-05	8,6
97,1	727,6	1,82E-04	1,96E-05	9,7

Tabla 39. Datos de adsorción de CO₂ sobre zeolita Y sintetizada (tc=48h) con intercambio iónico amoniacal (ZYSNH₄ 48h) a 60°C.

tiempo (minutos)	Área (CO ₂)	moles (No adsorbidos)	moles (adsorbidos)	Adsorción (%)
5,6	1008,7	2,52E-04	2,07E-06	0,8
13,9	1019,8	2,55E-04	-7,08E-07	-0,3
22,1	1022,4	2,56E-04	-1,36E-06	-0,5
30,4	979,5	2,45E-04	9,37E-06	3,7
38,6	1025,1	2,56E-04	-2,03E-06	-0,8
46,9	1025,4	2,56E-04	-2,11E-06	-0,8
55,1	1027,9	2,57E-04	-2,73E-06	-1,1
63,4	1032,9	2,58E-04	-3,98E-06	-1,6
71,6	1035,9	2,59E-04	-4,73E-06	-1,9
79,8	1040,9	2,60E-04	-5,98E-06	-2,4
88,1	1047,0	2,62E-04	-7,51E-06	-3,0
96,3	1053,2	2,63E-04	-9,06E-06	-3,6

Tabla 40. Datos de adsorción de CO₂ sobre zeolita Y sintetizada (tc=48h) con intercambio iónico cálcica (ZASCa 5h) a 60°C.

tiempo (minutos)	Área (CO ₂)	moles (No adsorbidos)	moles (adsorbidos)	Adsorción (%)
6,4	619,5	1,55E-04	-4,53E-06	-3,0
14,7	594	1,49E-04	1,85E-06	1,2
22,9	590,7	1,48E-04	2,68E-06	1,8
31,2	489,3	1,22E-04	2,80E-05	18,6
39,4	581,8	1,45E-04	4,90E-06	3,3
47,7	568,2	1,42E-04	8,30E-06	5,5
55,9	574,9	1,44E-04	6,63E-06	4,4
64,2	578,4	1,45E-04	5,75E-06	3,8
72,4	581,3	1,45E-04	5,03E-06	3,3
80,7	563	1,41E-04	9,60E-06	6,4
88,9	564,6	1,41E-04	9,20E-06	6,1
97,2	549,4	1,37E-04	1,30E-05	8,6

Anexo 5. Data cromatográfica para la adsorción de CH₄ sobre Zeolitas LTA e Y a 60°C.

Anexo 5.1. Data cromatográfica para la adsorción de CH₄ sobre Zeolitas LTA a 60°C.

Los datos obtenidos durante la cromatografía de gases (CGases), para el seguimiento de la adsorción de metano sobre zeolitas LTA comerciales y sintetizadas con intercambio iónico amoniacal y cálcico a 60°C, se muestran en las tablas 40 a la 45.

Tabla 41. Datos de adsorción de CH₄ sobre zeolita A comercial con intercambio iónico amoniacal (ZACNH₄) a 60°C.

tiempo (minutos)	Área (CH ₄)	moles (No adsorbidos)	moles (adsorbidos)	Adsorción (%)
5,6	951,4	9,51E-05	2,00E-06	2,1
13,9	967,9	9,68E-05	3,50E-07	0,4
22,1	994,9	9,95E-05	-2,35E-06	-2,4
30,3	62,6	6,26E-06	9,09E-05	93,6
38,6	980	9,80E-05	-8,60E-07	-0,9
46,8	975,6	9,76E-05	-4,20E-07	-0,4
55,1	980,7	9,81E-05	-9,30E-07	-1,0
63,3	989,3	9,89E-05	-1,79E-06	-1,8
71,6	998,5	9,99E-05	-2,71E-06	-2,8
79,8	989,3	9,89E-05	-1,79E-06	-1,8
88,1	1000,7	1,00E-04	-2,93E-06	-3,0
96,3	992,7	9,93E-05	-2,13E-06	-2,2

Tabla 42. Datos de adsorción de CH₄ sobre zeolita A comercial con intercambio iónico cálcico (ZACCa) a 60°C.

tiempo (minutos)	Área (CH ₄)	moles (No adsorbidos)	moles (adsorbidos)	Adsorción (%)
5,6	841,4	8,41E-05	1,02E-06	1,2
13,9	854,6	8,55E-05	-3,00E-07	-0,4
22,0	858,8	8,59E-05	-7,20E-07	-0,8
30,3	38,8	3,88E-06	8,13E-05	95,4
38,5	841,9	8,42E-05	9,70E-07	1,1
46,8	854,3	8,54E-05	-2,70E-07	-0,3
55,1	867,3	8,67E-05	-1,57E-06	-1,8
63,3	896,2	8,96E-05	-4,46E-06	-5,2
71,6	899,6	9,00E-05	-4,80E-06	-5,6
79,8	905,3	9,05E-05	-5,37E-06	-6,3
88,1	907,5	9,08E-05	-5,59E-06	-6,6
96,3	898,6	8,99E-05	-4,70E-06	-5,5

Tabla 43. Datos de adsorción de CH₄ sobre zeolita A sintetizada (tc=24h) con intercambio iónico amoniacal (ZASNH₄ 24h) a 60°C.

tiempo (minutos)	Área (CH ₄)	moles (No adsorbidos)	moles (adsorbidos)	Adsorción (%)
5,6	999,3	9,99E-05	2,95E-06	2,9
13,8	1039,5	1,04E-04	-1,07E-06	-1,0
22,1	1047,5	1,05E-04	-1,87E-06	-1,8
30,3	0	0,00E+00	1,03E-04	100,0
38,6	1046,3	1,05E-04	-1,75E-06	-1,7
46,8	1053	1,05E-04	-2,42E-06	-2,4
55,1	1058,9	1,06E-04	-3,01E-06	-2,9
63,3	1062,9	1,06E-04	-3,41E-06	-3,3
71,6	1068,5	1,07E-04	-3,97E-06	-3,9
79,8	1072,5	1,07E-04	-4,37E-06	-4,3
88,1	1076,1	1,08E-04	-4,73E-06	-4,6
96,2	1071	1,07E-04	-4,22E-06	-4,1

Tabla 44. Datos de adsorción de CH₄ sobre zeolita A sintetizada (tc=24h) con intercambio iónico cálcica (ZASCa 24h) a 60°C.

tiempo (minutos)	Área (CH ₄)	moles (No adsorbidos)	moles (adsorbidos)	Adsorción (%)
5,6	1003,0	1,00E-04	7,87E-07	0,8
13,8	1006,4	1,01E-04	4,47E-07	0,4
22,1	1023,2	1,02E-04	-1,23E-06	-1,2
30,3	23,9	2,39E-06	9,87E-05	97,6
38,6	1027,1	1,03E-04	-1,62E-06	-1,6
46,8	1029,8	1,03E-04	-1,89E-06	-1,9
55,1	1043,5	1,04E-04	-3,26E-06	-3,2
63,3	1050,5	1,05E-04	-3,96E-06	-3,9
71,6	1060,0	1,06E-04	-4,91E-06	-4,9
79,8	1067,5	1,07E-04	-5,66E-06	-5,6
88,1	1073,0	1,07E-04	-6,21E-06	-6,1
96,3	1058,1	1,06E-04	-4,72E-06	-4,7

Tabla 45. Datos de adsorción de CH₄ sobre zeolita A sintetizada (tc=5h) con intercambio iónico amoniacal (ZASNH₄ 5h) a 60°C.

tiempo (minutos)	Área (CH ₄)	moles (No adsorbidos)	moles (adsorbidos)	Adsorción (%)
5,6	851,8	8,52E-05	8,27E-07	1,0
13,9	862,9	8,63E-05	-2,83E-07	-0,3
22,1	865,5	8,66E-05	-5,43E-07	-0,6
30,4	14,7	1,47E-06	8,45E-05	98,3
38,6	868,2	8,68E-05	-8,13E-07	-0,9
46,9	868,5	8,69E-05	-8,43E-07	-1,0
55,1	871,0	8,71E-05	-1,09E-06	-1,3
63,4	876,0	8,76E-05	-1,59E-06	-1,9
71,6	879,0	8,79E-05	-1,89E-06	-2,2
79,8	884,0	8,84E-05	-2,39E-06	-2,8
88,1	890,1	8,90E-05	-3,00E-06	-3,5
96,3	896,3	8,96E-05	-3,62E-06	-4,2

Tabla 46. Datos de adsorción de CH₄ sobre zeolita A sintetizada (tc=24h) con intercambio iónico cálcica (ZASCa 5h) a 60°C.

tiempo (minutos)	Área (CH ₄)	moles (No adsorbidos)	moles (adsorbidos)	Adsorción (%)
5,5	1261,6	1,26E-04	-1,93E-07	-0,2
13,7	1258,9	1,26E-04	7,67E-08	0,1
22,0	1258,5	1,26E-04	1,17E-07	0,1
30,2	40,1	4,01E-06	1,22E-04	96,8
38,5	1220,2	1,22E-04	3,95E-06	3,1
46,7	1226,1	1,23E-04	3,36E-06	2,7
55,0	1230,5	1,23E-04	2,92E-06	2,3
63,2	1246	1,25E-04	1,37E-06	1,1
71,5	1246,3	1,25E-04	1,34E-06	1,1
79,7	1252,7	1,25E-04	6,97E-07	0,6
88,0	1266,9	1,27E-04	-7,23E-07	-0,6
96,2	1282,4	1,28E-04	-2,27E-06	-1,8

Anexo 5.2. Data cromatográfica para la adsorción de CH₄ sobre Zeolitas Y a 60°C.

Los datos obtenidos durante la cromatografía de gases (CGases), para el seguimiento de la adsorción de metano sobre zeolitas Y comerciales y sintetizadas con intercambio iónico amoniacal y cálcico a 60°C, se muestran en las tablas 46 a la 51.

Tabla 47. Datos de adsorción de CH₂ sobre zeolita Y comercial con intercambio iónico amoniacal (ZYCNH₄) a 60°C.

tiempo (minutos)	Área (CH ₄)	moles (No adsorbidos)	moles (adsorbidos)	Adsorción (%)
5,6	1053,1	1,05E-04	2,00E-06	1,9
13,9	1069,6	1,07E-04	3,50E-07	0,3
22,1	1096,6	1,10E-04	-2,35E-06	-2,2
30,3	464,0	4,64E-05	6,09E-05	56,8
38,6	1081,7	1,08E-04	-8,60E-07	-0,8
46,8	1077,3	1,08E-04	-4,20E-07	-0,4
55,1	1082,4	1,08E-04	-9,30E-07	-0,9
63,3	1091,0	1,09E-04	-1,79E-06	-1,7
71,6	1100,2	1,10E-04	-2,71E-06	-2,5
79,8	1091,0	1,09E-04	-1,79E-06	-1,7
88,1	1102,4	1,10E-04	-2,93E-06	-2,7
96,3	1094,4	1,09E-04	-2,13E-06	-2,0

Tabla 48. Datos de adsorción de CO₂ sobre zeolita Y comercial con intercambio iónico cálcico (ZYCCa) a 60°C.

tiempo (minutos)	Área (CH ₄)	moles (No adsorbidos)	moles (adsorbidos)	Adsorción (%)
5,6	785,2	7,85E-05	1,02E-06	1,3
13,9	798,4	7,98E-05	-3,00E-07	-0,4
22,0	802,6	8,03E-05	-7,20E-07	-0,9
30,3	393,6	3,94E-05	4,02E-05	50,5
38,5	785,7	7,86E-05	9,70E-07	1,2
46,8	798,1	7,98E-05	-2,70E-07	-0,3
55,1	811,1	8,11E-05	-1,57E-06	-2,0
63,3	840	8,40E-05	-4,46E-06	-5,6
71,6	843,4	8,43E-05	-4,80E-06	-6,0
79,8	849,1	8,49E-05	-5,37E-06	-6,8
88,1	851,3	8,51E-05	-5,59E-06	-7,0
96,3	853,6	8,54E-05	-5,82E-06	-7,3

Tabla 49. Datos de adsorción de CO₂ sobre zeolita Y sintetizada (tc=24h) con intercambio iónico amoniacal (ZYSNH₄ 24h) a 60°C.

tiempo (minutos)	Área (CH ₄)	moles (No adsorbidos)	moles (adsorbidos)	Adsorción (%)
5,5	1327,8	1,33E-04	-3,08E-06	-2,4
13,7	1277,0	1,28E-04	2,00E-06	1,5
22,0	1286,2	1,29E-04	1,08E-06	0,8
30,2	564,8	5,65E-05	7,32E-05	56,5
38,5	1300,0	1,30E-04	-3,00E-07	-0,2
46,7	1283,5	1,28E-04	1,35E-06	1,0
55,0	1289,8	1,29E-04	7,20E-07	0,6
63,2	1308,5	1,31E-04	-1,15E-06	-0,9
71,5	1309,8	1,31E-04	-1,28E-06	-1,0
79,7	1314,2	1,31E-04	-1,72E-06	-1,3
88,0	1325,9	1,33E-04	-2,89E-06	-2,2
96,2	1335,3	1,34E-04	-3,83E-06	-3,0

Tabla 50. Datos de adsorción de CO₂ sobre zeolita Y sintetizada (tc=24h) con intercambio iónico cálcica (ZYSCa 24h) a 60°C.

tiempo (minutos)	Área (CH ₄)	moles (No adsorbidos)	moles (adsorbidos)	Adsorción (%)
5,6	1258,2	1,26E-04	3,22E-06	2,5
13,9	1309,8	1,31E-04	-1,94E-06	-1,5
22,1	1303,3	1,30E-04	-1,29E-06	-1,0
30,4	542,7	5,43E-05	7,48E-05	57,9
38,6	1246,5	1,25E-04	4,39E-06	3,4
46,9	1262,8	1,26E-04	2,76E-06	2,1
55,1	1269,6	1,27E-04	2,08E-06	1,6
63,3	1277,8	1,28E-04	1,26E-06	1,0
71,6	1284,4	1,28E-04	6,03E-07	0,5
79,8	1294,7	1,29E-04	-4,27E-07	-0,3
88,1	1303,2	1,30E-04	-1,28E-06	-1,0
96,3	1308,1	1,31E-04	-1,77E-06	-1,4

Tabla 51. Datos de adsorción de CO₂ sobre zeolita Y sintetizada (tc=48h) con intercambio iónico amoniacal (ZYSNH₄ 48h) a 60°C.

tiempo (minutos)	Área (CH ₄)	moles (No adsorbidos)	moles (adsorbidos)	Adsorción (%)
5,6	851,8	8,52E-05	8,27E-07	1,0
13,9	862,9	8,63E-05	-2,83E-07	-0,3
22,1	865,5	8,66E-05	-5,43E-07	-0,6
30,4	302,6	3,03E-05	5,57E-05	64,8
38,6	868,2	8,68E-05	-8,13E-07	-0,9
46,9	868,5	8,69E-05	-8,43E-07	-1,0
55,1	871,0	8,71E-05	-1,09E-06	-1,3
63,4	876,0	8,76E-05	-1,59E-06	-1,9
71,6	879,0	8,79E-05	-1,89E-06	-2,2
79,8	884,0	8,84E-05	-2,39E-06	-2,8
88,1	890,1	8,90E-05	-3,00E-06	-3,5
96,3	896,3	8,96E-05	-3,62E-06	-4,2

Tabla 52. Datos de adsorción de CO₂ sobre zeolita Y sintetizada (tc=48h) con intercambio iónico cálcica (ZASCa 5h) a 60°C.

tiempo (minutos)	Área (CH ₄)	moles (No adsorbidos)	moles (adsorbidos)	Adsorción (%)
5,6	811,13	8,11E-05	-1,30E-06	-1,6
13,9	792,01	7,92E-05	6,10E-07	0,8
22,1	791,19	7,91E-05	6,92E-07	0,9
30,4	306,92	3,07E-05	4,91E-05	61,5
38,6	795,05	7,95E-05	3,06E-07	0,4
46,9	811,65	8,12E-05	-1,35E-06	-1,7
55,0	807,22	8,07E-05	-9,11E-07	-1,1
63,3	800,45	8,00E-05	-2,34E-07	-0,3
71,5	800,19	8,00E-05	-2,08E-07	-0,3
79,7	798,11	7,98E-05	0,00E+00	0,0
88,0	812,22	8,12E-05	-1,41E-06	-1,8
96,3	809,8	8,10E-05	-1,17E-06	-1,5

www.bdigital.ula.ve

Referencias Bibliográficas

- [1] Efecto invernadero, <http://cambioclimaticoglobal.com/efecto-in.vernadero> (consultado el 10 de abril del 2017).
- [2] Sánchez A., 2016, Síntesis de materiales zeolíticos utilizando clinoptilolita para la captura de CO₂, Trabajo Especial de Grado Centro de investigación y desarrollo tecnológico en electroquímica. México, 6-18.
- [3] Benavides O., León G., 2007, Información técnica sobre gases de efecto invernadero y el cambio climático. Instituto de hidrología, meteorología y estudios ambientales-IDEAM, 25-26.
- [4] Olivo M., Soto-Olivo A., 2010, Comportamiento de los gases de efecto invernadero y las temperaturas atmosféricas con sus escenarios de crecimiento potencial, Revista Universidad, Ciencia y Tecnología, vol. 14(57), 221-230.
- [5] Cortés A., 2009, La importancia de las zeolitas. Universidad de Salamanca España, 221-226.
- [6] Zeolitas, http://sedici.unlp.edu.ar/bitstream/handle/10915/1360/2_-_Aspectos_generales.pdf?sequence=15, (consultado el 10 de Octubre del 2017).
- [7] Hattori H., Tanaca K., Zhang G., Tanabe K., 1987, Proceedings 8th National Symposium on catalysis, Sindri, India, 187.
- [8] Yamaguchi T., 1990, Recent progress in solid superacid, Applied Catalysis, vol. 64 (1), 1-25.
- [9] Díaz Y., 2002, Transformación de acetona sobre catalizadores del tipo Pt/H-[Ga] ZSM5 Y Pd/H-[Ga] ZSM5., Trabajo Especial de Grado, Universidad Central de Venezuela, Caracas, 12-20.
- [10] Flores H., 1986, Efecto del soporte en la actividad catalítica, Trabajo Especial de Grado México, 1-27.
- [11]].] Flanigen E., Broach R., 2010, Zeolites in Industrial Separation and Catalysis, vol. 47, 3-4.
- [12]] Barrer R., 1944, Journal of Chemical Society Ind., vol. 64, 130
- [13] Hershs C., 1961, Molecular sieves, Reinhold publishing Corp, New York, USA, 116-123
- [14] Cortés A., 2000, La importancia de las zeolitas. Universidad de Salamanca., 212-214.
- [15] Halász J., Kónya Z., Fudala A., Béres A., Kiricsi I., 1996, Indium and gallium containing ZSM-5 zeolites: acidity and catalytic in propane transformation, Catalysis Elsevier, vol. 31, 293-303.
- [16] Guerra R., 2005, Investigación de la actividad y selectividad de la zeolita natural, clinoptilolita como catalizador para la obtención de compuestos Alquilaromáticos. Trabajo Especial de Grado. Universidad Autónoma de Nuevo León, México, 2005, 13-20.
- [17] Aplicaciones de las zeolitas. <http://www.lenntech.es/zeolitas-aplicaciones.htm> (consultado el 10 de febrero del 2017)

- [18] Margarita V., 2013, Síntesis y Caracterización de Zeolitas Micro - Mesoporosas a partir de Surfactantes Bifuncionales. Tesis de postgrado, máster en química sostenible, Consejo superior de investigaciones científicas, Instituto de tecnología química, 10-15.
- [19] Oltra N., 2015, Verificación de los procedimientos de síntesis de las Zeolitas ZSM-10, ZSM-57 y SSZ-82, para su incorporación en la base de datos. Verified Synthesis of zeolitic Materials de la Asociación Internacional de Zeolitas. Universidad Politécnica de Valencia. Tesis de postgrado, Master en Química sostenible, 14-15.
- [20] Giuseppe G., Montes A., Rodríguez G., 2000, Zeolitas, Características propiedades y aplicaciones Industriales, Caracas, 43.
- [21] Ríos C., Williams C., Castellanos O., 2006, Síntesis y caracterización de zeolitas a partir de la activación alcalina de caolinita y subproductos industriales (cenizas volantes y Clinker natural) en soluciones alcalinas. Bistua Revista de la Facultad de Ciencias Basicas. Bucaramanga, Colombia, vol. 4(2), 60-72.
- [22] Yusof A., Ahmad N., Rashid A., 2009, Hydrothermal Conversion of rice husk ash to Faujasite-Type and NaA Type of Zeolites, Journal of Porous Materials, vol. 17, 39-47.
- [23] Corona O., Hernández M., Hernández F., Rojas F., Portillo R., Lara V., Carlos F., 2009, Propiedades de adsorción en zeolitas con anillos de 8 miembros I. Microporosidad y superficie externa, Revista Materia, vol. 14(3), 918-931.
- [24] Tangboriboon N., Wongkasemjit S., Kunanuruksapong R., Sirivat A., 2011, An Innovative Synthesis of Calcium Zeolite Type A Catalysts from Eggshells via the Sol-Gel Journal of Inorganic and Organometallic Polymers, vol. 21, 50-60.
- [25] Gougazeh M., Buhl J., 2014, Síntesis y caracterización de zeolita A por transformación hidrótermica del caolín jordano natural, Journal of the association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences, vol. 30, 30-38.
- [26] Walton K., Abney M., LeVan M., 2006, CO₂ adsorption in Y and X zeolites modified by alkali metal cation exchange, Microporous and Mesoporous Materials, vol. 91(1-3), 78-84.
- [27] Bonenfant D., Kharoune M., Niquette E., Mimeault M., Hausler M., 2008, Advances in principal factors influencing carbon dioxide adsorption on zeolites, Science and Technology of Advanced Materials, vol. 9, 1-23.
- [28] Wang B., Coté. A., Furukawa. H., O'Keeffe. M., Yagh. O., 2008, Colossal cages in zeolitic imidazolate frameworks as selective carbon dioxide reservoirs, Nature, vol 453, 207-211.
- [29] Shao W., Zhan L., 2009, Adsorption de CO₂ and N₂ on synthesized NaY zeolite at high temperatures, Adsorption, vol. 15, 497-505.
- [30] Grande C., Blom R., 2014, Cryogenic Adsorption of Methane and Carbon Dioxide on Zeolites 4A and 13X, Energy & Fuels, vol. 28, 1095-1101.
- [31] Chen Y., Lu De Long., 2015, CO₂ Capture by caolinite and its adsorption mechanism., Applied Clay science, vol. 104, 221-228.
- [32] Robson H, Verified Syntheses of Zeolitic Materials, K.P.Lillerud, XRD Patterns, Elsevier, Second Revised Edition, 2001, 179-181.

- [33] Robson H., 2001, Verified Syntheses of Zeolitic Materials. Lynde Type, Elsevier Science, 156-158.
- [34] Núñez Y., 2009, Estudio de una zeolita Natural del tipo clinoptilotita activada y no activada y su actividad en la deshidratación de alcoholes, Trabajo especial de Grado, Universidad de Oriente Venezuela, 3-31.
- [35] Pique Vázquez A., 2012, Uso de Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR) en el estudio de la hidratación del Cemento. Concreto Investigación y desarrollo, Universidad de Buenos Aires, vol. 3(2), 2-7.
- [36] Lee J., Kim J., Kim J., Suh J., Lee J., Lee C., 2002, Adsorption Equilibria of CO₂ on Zeolite 13X and Zeolite X/Activated Carbon Composite”, Journal of Chemical and Engineering Data, vol. 47 (5), 1-4.
- [37] Espectrometría, Disponible http://www.espectrometria.com/espectrometria_infrarroja (Consultado el 20 de mayo del 2018).
- [38] Robson H., 2001, Verified Syntheses of Zeolitic Materials, Elsevier, Second Revised Edition, 179-181.
- [39] Ríos C., William C., Castellanos O., 2010, Síntesis de zeolita LTA a partir de caolinita tratada térmicamente, Revista de la Facultad de Ingeniería, Universidad de Antioquia, Bucaramanga, Colombia, vol 53, 30-41.
- [40] Mejía J., Bolaños J., Rodríguez J., 2012, Uso de la espectroscopia IR para estudiar la transformación térmica que experimenta una arcilla caolinítica. Revista EIA, ISSN 1794-1237. Escuela de Ingeniería de Antioquia, Medellín (Colombia), vol 18, 91-103.
- [41] Corona O., Hernández M., Hernández F., Rojas F., Portillo R., Lara V., Carlos F., 2009, Propiedades de adsorción en zeolitas con anillos de 8 miembros I. Microporosidad y superficie externa, Revista Materia, vol. 14(3), 918-931.
- [42] Li C., Wu Z., 2003, Microporous Materials Characterized by Vibrational, Spectroscopies Handbook de Zeolite Science and technology. China. http://ignitions0.free.fr/Zeolithe/HandbookofZeoliteScienceandTechnology/DK2772_ch11.165213944.pdf (consultado 25 de marzo del 2017).
- [43] Núñez Y., 2009, Estudio de una zeolita Natural del tipo clinoptilotita activada y no activada y su actividad en la deshidratación de alcoholes, Trabajo especial de Grado, Universidad de Oriente Venezuela, 32-34.
- [44] Petit Y., Rondón W., 2013, Linde Type a zeolite and Type Y Faujasite as a solid-Phase for Lead, cadmium, Nickel y Cobalt. Preconcentration and Determination Using a Flow Injection System Coupled to Flame Atomic Adsorption Spectrometry. American Journal of Analytical Chemistry, vol 4, 387-393.
- [45] Corona L., Hernández M., Campos E., Asomoza M., Lara V., Rojas F., 2009, Síntesis, áreas externa y evaluación de la microporosidad en una zeolita tipo A (LTA) intercambiada con sales químicas inorgánicas, Postgrado en Ciencias Ambientales, Departamento de Investigación en Zeolitas, Instituto de Ciencias de la Universidad Autónoma de Puebla, México.
- [46] García A, López M; Garcia L; Casanova J, Goldwasser M., 2016, Improvements in the Synthesis of zeolites with low Si/Al ratio from Venezuelan sodium silicate for an

-
- environmentally friendly process, *Revista Ingeniería e Investigación*, vol. 36(1), 62-69.
- [47] Briceño J., 2015, Trabajo Especial de Grado, Síntesis y caracterización de la zeolita LTA modificada para la captura de CH_4 y CO_2 , Laboratorio de Cinética y Catálisis, Facultad de Ciencias de la Universidad de Los Andes, 59-61.
- [48] Tamilselvi P., Yelilarasi A., Hema M., Anbarasan R., 2013, Synthesis of hierarchical structured MgO by sol-gel method, *Nano Bulletin*, vol. 2(1), 106-130.
- [49] Drouguett E., 1983, Elementos de catálisis heterogénea, Programa regional de desarrollo científico tecnológico, Washington, D.C., 43-46.

www.bdigital.ula.ve