

## EVALUACIÓN DE LA POROSIDAD DE ZEOLITAS NATURALES POR MEDIO DE CURVAS DIFERENCIALES DE ADSORCIÓN

Miguel Ángel HERNÁNDEZ<sup>1,3</sup>, Fernando ROJAS<sup>2</sup>, Leobardo CORONA<sup>3</sup>, Víctor Hugo LARA<sup>2</sup>, Roberto PORTILLO<sup>4</sup>, Martha Alicia SALGADO<sup>4</sup> y Vitali PETRANOSKII<sup>5</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Investigación en Zeolitas, Instituto de Ciencias de la Universidad Autónoma de Puebla. Edif. 76, Complejo de Ciencias, C. U., San Manuel, Puebla 72570 Puebla, México

<sup>2</sup>Departamento de Química, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa. Apdo. Postal 55-434, México, D.F.

<sup>3</sup>Posgrado de Ciencias Ambientales, Instituto de Ciencias de la Universidad Autónoma de Puebla, México

<sup>4</sup>Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Puebla, México

<sup>5</sup>Posgrado en Física de Materiales, Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada, B.C. (CICESE)

(Recibido enero 2004, aceptado marzo 2005)

Palabras clave: zeolitas naturales, erionita, mordenita, clinoptilolita, curvas diferenciales de adsorción

### RESUMEN

Las curvas diferenciales de adsorción (CDA) son construidas a partir de datos experimentales de adsorción de nitrógeno a 76 K en zeolitas naturales provenientes de distintas zonas de México. Una gráfica del tipo CDA muestra la variación del volumen adsorbido ( $V$ ) con respecto al espesor de la capa adsorbida ( $t$ ); la pendiente  $dV/dt$  de estos diagramas es indicadora de los procesos de llenado que ocurren en poros de dimensiones moleculares (microporos) así como del desarrollo y posible colapso de la capa adsorbida dentro de las entidades mesoporosas. La existencia de picos a lo largo del eje  $t$  de estos gráficos CDA está relacionada de forma intrínseca con los tamaños de los poros presentes en los adsorbentes bajo análisis. Las zeolitas estudiadas en este trabajo son de los tipos erionita (ERI), mordenita (MOR) y clinoptilolita (HEU). En las gráficas CDA de estas zeolitas, se observó tanto la existencia de picos agudos en la zona de microporos como de picos menos prominentes en la región de mesoporos. De esta manera se infirió, para estas zeolitas, la presencia de estructuras microporosas de tamaño uniforme, que están dispersas en el interior de una matriz mesoporosa que comprende una distribución más amplia de tamaños de poro.

Keywords: adsorption, natural zeolites, micropores, mesopores, differential curves of adsorption, pore size distribution

### ABSTRACT

Differential curves of adsorption (DCA) were determined from experimental data of N<sub>2</sub> adsorption at 76 K on natural zeolites. The variations in the adsorbed volume  $V$  with respect to the thickness of the adsorbed layer  $t$ , represented by the derivative  $dV/dt$ , are indicative of the processes that take place in pores of molecular dimensions (micropores). The shapes of the differential curves of adsorption provide very valuable

information about the distributions of pore sizes existing in the studied zeolites. The differential curves of adsorption of dealuminated clinoptilolite zeolites showed the presence of both micropores and mesopores. Sharp peaks were due to the microporous structure and wider signals were caused by the mesoporous contribution, which was attributed to the presence of irregular mesopores. It was confirmed that the position of the peaks is related to the size of the pores that are present in these zeolites. The method of evaluation of pore sizes presented herein is not related to any specific adsorption mechanism.

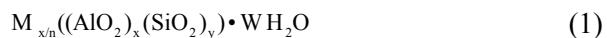
## INTRODUCCIÓN

La adsorción de moléculas fluidas sobre la superficie de un sólido se lleva a cabo cuando la superficie de este substrato se expone al contacto de un gas o de un líquido y se define como el enriquecimiento de la densidad del fluido en la vecindad de la interfase sólido-fluido. Bajo ciertas condiciones, existe un apreciable aumento en la concentración de uno de los componentes fluidos y el efecto total es entonces dependiente del valor del área interfacial. Por esta razón, la gran mayoría de los adsorbentes empleados con fines tecnológicos presentan altos valores de área específica y son asimismo muy porosos o están constituidos de partículas muy finas (Rouquerol *et al.* 1999). La International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) ha sugerido la siguiente clasificación de los poros de acuerdo con su tamaño,  $w$ : microporos ( $w < 2$  nm), mesoporos ( $2 \text{ nm} < w < 50$  nm) y macroporos ( $w > 50$  nm). A su vez, los microporos pueden ser reagrupados en tres subgrupos llamados: supermicroporos ( $0.7 < w < 2$  nm), ultramicroporos ( $w < 0.7$  nm) y ultraporos ( $w < 0.35$  nm) (Sing *et al.* 1985). En esta clasificación los tamaños de poro están asociados con el aspecto de las isotermas de adsorción de nitrógeno a su temperatura normal de ebullición (77 K) y con el espesor estadístico  $t$ , de la capa de moléculas de nitrógeno adsorbidas sobre la superficie sólida (Kaneko 1994).

Dentro de los adsorbentes microporosos más representativos están contempladas las zeolitas. Estos substratos presentan diversas aplicaciones en el sector industrial principalmente como adsorbentes muy selectivos, intercambiadores iónicos y, lo más importante, catalizadores con actividades y selectividades excepcionales en un gran número de reacciones. Estas aplicaciones contemplan el secado de gases, el acondicionamiento de suelos, el intercambio iónico, la separación y la recuperación de hidrocarburos aromáticos de parafinas normales, la recuperación de iones radioactivos a partir de aguas de desecho, el empleo de catalizadores en reacciones de hidrocar-

buros, el recubrimiento de plásticos, el uso de tamices moleculares para la separación de los componentes del aire atmosférico y la remoción de gases contaminantes. Las zeolitas exhiben una apreciable acidez tipo Brönsted con características muy selectivas no disponibles en catalizadores amorfos de similar composición (Flanigen 1991).

Las zeolitas son aluminosilicatos muy cristalinos que están constituidas de canales y cavidades de dimensiones moleculares. Una característica distinta de las zeolitas deshidratadas, en su desempeño como adsorbentes microporosos, es la presencia tanto en sus canales como en sus cavidades de cationes ( $M^+$ ) compensatorios de la excesiva carga negativa de su esqueleto aluminosílico. Las interacciones de las moléculas adsorbidas con los centros de adsorción en zeolitas, que convencionalmente se llaman interacciones electrostáticas, se añaden a las interacciones provenientes de las fuerzas de dispersión, conduciendo de esa forma la existencia de una considerable energía de adsorción en los substratos zeolíticos. La fórmula estructural de las zeolitas está basada en la de una celda unitaria cristalográfica y puede ser representada por:



Donde  $n$  es la valencia del catión  $M^{n+}$ ,  $W$  es el número de moléculas de  $H_2O$  por celda unitaria,  $x$  e  $y$  son el número total de tetraedros por celda unitaria; la relación  $y/x$  puede adquirir valores distintos dependiendo del tipo de zeolita y representar un comportamiento característico del material.

Existe gran número de zeolitas naturales de las cuales solamente un grupo reducido de éstas sobresalen por su bajo costo, cantidad, pureza, accesibilidad y disponibilidad para aplicarlas en distintos procesos de la industria contemporánea. En este grupo se incluye a las zeolitas del tipo mordenita (MOR), clinoptilolita (HEU), chabazita (SH), erionita (ERI), ferrierita (FER) y fillipsita (PHI) (Ackley *et al.* 2003).

En México existe una gran cantidad de yacimien-

tos de zeolitas naturales (Bosch 2003). Estos depósitos están constituidos básicamente de zeolitas del tipo mordenita, erionita y clinoptilolita (**Cuadro I**), donde se observa que sobresalen las zeolitas del tipo clinoptilolita, debido a que existen grandes yacimientos de este mineral en distintas zonas de México. Las zeolitas naturales, en contraparte a las zeolitas sintéticas, están constituidas principalmente de dos tipos de porosidad: i) *primaria*, atribuible a la presencia de microporos y ii) *secundaria*, debida a los mesoporos. La matriz sólida insertada entre las partículas mesoscópicas de estos sólidos ocasiona la presencia de mesoporos. La porosidad secundaria que normalmente acompaña a las zeolitas naturales, permite que en ellas se realicen fenómenos muy importantes como la adsorción de moléculas relativamente grandes que juegan un papel muy importante en procesos muy específicos como la difusión y la catálisis heterogénea (Tsitsihvili *et al.* 1992).

**CUADRO I. YACIMIENTOS DE ZEOLITAS NATURALES EN MÉXICO**

Población, Estado.	Fases cristalinas presentes (Difracción de rayos X)
La Magdalena, Oaxaca*	MOR-K
Cruillas, Tamaulipas*	MOR
Tumbiscatio/Apo, Michoacán	MOR
El Viejo, Michoacán	MOR
Agua Prieta, Sonora*	ERI-MOR
Etla, Oaxaca	HEU-MOR-Q
San Juan Guaymas, Sonora	HEU -MOR- Q
Tlalco, Guerrero	HEU -MOR- Q
Cerro Prieto, Chihuahua	HEU - Q
San Lucas, Zacatecas	HEU -MOR- Q
Villa de Reyes, San Luis Potosí	HEU - Q
Tepetitlán, Puebla*	HEU - Q
Atzincoco, Puebla	HEU -MOR- Q
Acatlán, Puebla	HEU - Q
Tetela, Puebla	HEU - Q
Vizcaíno, Baja California	HEU - Q

HEU es clinoptilolita; MOR es mordenita; ERI es erionita; Q es cuarzo; M es montmorillonita y K es caolinita.

\*Zeolitas estudiadas en este trabajo

Muchos de los métodos propuestos y aplicados para la estimación de la distribución del tamaño de poros están basados en teorías o ecuaciones teóricas, como las de Kelvin, Dubinin-Raduskevich, DR (Dubinin 1975) y Horvart-Kawazoe, HK (Horvath y Kawazoe 1983). Sin embargo, las suposiciones de una teoría o ecuación en particular imponen invariabilmente restricciones o limitaciones en su aplica-

ción posterior (Kaneko 1994). Como ejemplo de lo anterior, se ha observado que la aplicación de la ecuación de Kelvin para predecir transiciones de fase en los microporos no está justificada debido al intenso efecto del campo de fuerzas proveniente de las paredes de los microporos.

En contraste, existen métodos empíricos tales como el de las Curvas Diferenciales de Adsorción (CDA) (Shu y Lu 2000) que recientemente han sido propuestos y aplicados con buen éxito para la caracterización de distintos medios porosos heterogéneos. La heterogeneidad mostrada por estos medios porosos puede ser atribuida a la presencia de distintas fases cristalinas, a la rugosidad de la superficie o bien a la presencia de impurezas. Aspectos de este tipo son el motivo de la existencia de poros de distintas formas y tamaños. Debido a la heterogeneidad mostrada por muchos medios porosos es recomendable el emplear estudios de determinación de distribución de tamaño de poros que no consideren un mecanismo de adsorción específico, pero que sin embargo ilustren de manera fenomenológica el proceso de llenado de los poros y así distinguir entre este proceso de llenado de poros con respecto a procesos de adsorción que se desarrollan en superficies no porosas. El proceso de llenado de medios porosos con algún fluido está regularmente acompañado por cambios de pendiente de las curvas de adsorción, con notorias desviaciones (positivas o negativas) de las pendientes de las gráficas *t* (i.e. volumen adsorbido versus espesor de la capa adsorbida) o de comparación directa (volumen adsorbido por gramo de muestra problema versus volumen adsorbido por gramo de sustancia de referencia no porosa, ambos volúmenes tomados de la misma presión relativa) (Ravikovitch *et al.* 1997).

Para caracterizar en forma adecuada la porosidad primaria o microporosidad de las zeolitas, existe una variedad de métodos basados en la adsorción de moléculas de distintos tamaños y formas (aunque preferiblemente esféricas y de diámetros pequeños). Dentro de los métodos comparativos para evaluar microporosidad sobresalen el método  $\alpha_s$  (Sing 1985), el gráfico  $\theta$  (Lu *et al.* 1991), el método *t* (Lowell y Shields 1991), el método de comparación directa de Lee y Newnham (Gregg y Sing 1987). Además existen otros procedimientos tradicionales que permiten evaluar el volumen total de microporos como el de Dubinin, con sus respectivas variantes (Stoeckli *et al.* 1998). Los métodos comparativos difieren primordialmente en la manera de utilización de los datos provenientes de la adsorción del adsorbible en cuestión sobre el sólido de referencia o estándar. De esta forma, en el método  $\alpha_s$ , la cantidad adsorbida

sobre un sólido poroso problema es graficada contra la adsorción reducida o estándar  $\alpha_s$ , sobre el sólido de referencia. La cantidad  $\alpha_s$  es definida como la relación entre la cantidad adsorbida a una cierta presión relativa con respecto a la cantidad adsorbida a una presión relativa  $p/p^0 = 0.4$ . En el caso de los gráficos de comparación  $\theta$ , la isoterma estándar es expresada en términos de la cobertura superficial  $\theta$  (i.e. la razón entre la cantidad adsorbida a cierta  $p/p^0$  con respecto a la adsorción requerida para formar una monocapa de moléculas adsorbidas sobre la superficie del sólido), este parámetro se relaciona con una cantidad homóloga procedente de la adsorción en un sólido de referencia. Para construir las gráficas  $t$ , el espesor de la capa adsorbida del sólido de referencia  $t$  (determinado a partir de la adsorción en un sólido de referencia de área conocida, o de ecuaciones empíricas o teóricas), es graficado contra el volumen total adsorbido por la muestra problema.

Para la evaluación de la distribución del tamaño de mesoporos existe una variedad de métodos que han sido propuestos y aplicados con buen éxito. La mayoría de éstos están basados en la ecuación de Kelvin, que relaciona el tamaño de poros con la presión a la cual ocurre la condensación o la evaporación capilar (Gregg y Sing 1982). Esta ecuación se utiliza para predecir cambios de fase (condensación o evaporación) dentro de los sólidos porosos y se obtiene por medio de la termodinámica de sistemas capilares, i.e. aquellos en los que las superficies que separan a las fases presentes juegan un papel muy importante para la determinación del estado fisicoquímico del sistema. La expresión analítica de esta ecuación en el caso de condensación capilar en poros de forma cilíndrica (en los cuales la interfase o menisco que delimita a las moléculas adsorbidas de la fase vapor, es considerada igualmente de esta misma forma) lleva a la siguiente expresión de la ecuación de Kelvin (Dullien 1979):

$$r(p/p^0) = \left[ \frac{\gamma V_L}{RT \ln(p^0/p)} \right] \quad (2)$$

Donde  $p$  es la presión de equilibrio del vapor,  $p^0$  es la presión de saturación del vapor a la temperatura de referencia,  $p/p^0$  es la presión relativa,  $r(p/p^0)$  es el radio de poro como una función de la presión relativa,  $\gamma$  y  $V_L$  son la tensión superficial y el volumen molar del nitrógeno a 77 K,  $R$  es la constante universal de los gases, y  $T$  es la temperatura absoluta. Los siguientes valores son los más comunes de

algunas de las cantidades arriba mencionadas:  $\gamma = 8.88 \times 10^{-3}$  N m<sup>-1</sup>,  $V_L = 34.68$  cm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup>.

Durante el proceso de desorción capilar (el menisco del adsorbato condensado evoluciona hacia una forma supuestamente hemisférica) la siguiente forma de la ecuación de Kelvin es aplicable:

$$r(p/p^0) = \left[ \frac{2\gamma V_L}{RT \ln(p^0/p)} \right] \quad (3)$$

Sin embargo, se ha reconocido que la ecuación de Kelvin no proporciona directamente los radios de los poros sino más bien más bien la magnitud del radio menos el espesor de la capa adsorbida que existe en el momento en que ocurre el cambio de fase. A esta interfase se le conoce como el cuerpo o el corazón (core radius, en el idioma Inglés) de los poros (Kruk *et al.* 1997). Por lo tanto, para obtener el radio de los poros, se debe sumar al radio del cuerpo el de la capa adsorbida. Esta consideración fue incorporada en el método pionero de Barrett, Joyner, Halenda, (BJH) para la determinación de tamaño de poros (Barrett 1951). Este método introduce por lo tanto una corrección considerando el espesor de la capa adsorbida en el momento de la condensación o de la desorción capilar y se ha empleado sobre todo para calcular la distribución del tamaño de poros bajo la suposición de una forma cilíndrica de los poros. La forma de la ecuación que permite obtener el radio de los poros es:

$$r(p/p^0) = \left[ \frac{2\gamma V_L}{RT \ln(p^0/p)} \right] + t(p/p^0) \quad (4)$$

Para obtener el valor del espesor de la capa adsorbida  $t$  (nm) del nitrógeno adsorbido en las paredes de los poros como función de  $p/p^0$ , se puede utilizar la siguiente ecuación de Harkins-Jura (Broekhoff y Linsen 1970):

$$t(p/p^0) (\text{nm}) = 0.1 \left[ \frac{60.65}{0.0307 - \log(p/p^0)} \right]^{0.3968} \quad (5)$$

Las curvas diferenciales de adsorción, CDA, se pueden determinar de la explotación de los datos experimentales de las curvas de desorción, calculando la pendiente  $\Delta V/\Delta t$  de los gráficos  $t$ .

$$\Delta V/\Delta t(p/p^0) = f(t) \quad (6)$$

El objetivo del presente trabajo se refiere a la evaluación de la distribución de tamaño de poros en zeolitas naturales, por medio de la aplicación de curvas diferenciales de adsorción y establecer, con base en estas estimaciones, si algunas de estas zeolitas podrían ser útiles en procesos de adsorción relacionados con la contaminación ambiental. Los resultados de distribución de tamaño de poros obtenidos mediante el método CDA son comparados con aquellos procedentes del método tradicional BJH.

## MATERIALES Y MÉTODOS

**Materiales.** Las zeolitas naturales utilizadas en este trabajo fueron: i) clinoptilolita (CLINA), ii) erionita (ERIN) (con tratamiento térmico, ERINCT, y sin tratamiento térmico, ERINST), respectivamente, iii) mordenita (MORN6) y (MORN9) provenientes de diversos lugares de México (**Cuadro I**), donde está listada la fuente y la mineralogía de las zeolitas estudiadas en este trabajo. Para fines de comparación con las zeolitas naturales, se emplearon también las siguientes zeolitas sintéticas o modificadas: i) erionita (ERIS), ii) mordenita, (MORS), y iii) zeolitas dealuminadas del tipo clinoptilolita (CLIDA1, 2, 3, 4 y 5). Las zeolitas (ERIS) y (MORS) fueron adquiridas de la compañía Grace Corp. Las zeolitas desaluminadas han sido preparadas en nuestro laboratorio a partir de substratos naturales. La preparación de las zeolitas desaluminadas (CLIDA) así como sus condiciones de activación ha sido reportado anteriormente (Hernández y Rojas 2000). Las características estructurales de las zeolitas empleadas en este trabajo están reportadas en el **cuadro II** (Meier y Olson 1987).

## Métodos

**Caracterización por difracción de rayos X.** La cristalinidad de los sólidos zeolíticos fue determinada

**CUADRO II. CARACTERÍSTICAS ESTRUCTURALES DE LAS ZEOLITAS ESTUDIADAS**

Zeolita	Tipo de armazón	Tipo de microporo	Apertura de poro, nm	Anillos
MOR	MOR	2-D	0.7-0.65	12
		grande	0.26-0.57	8
ERI	ERI	3-D	0.36-0.51	8
		pequeño		
HEU	HEU	2-D	0.72-0.44	10
		grande	0.47-0.41	8
			0.55-0.40	8

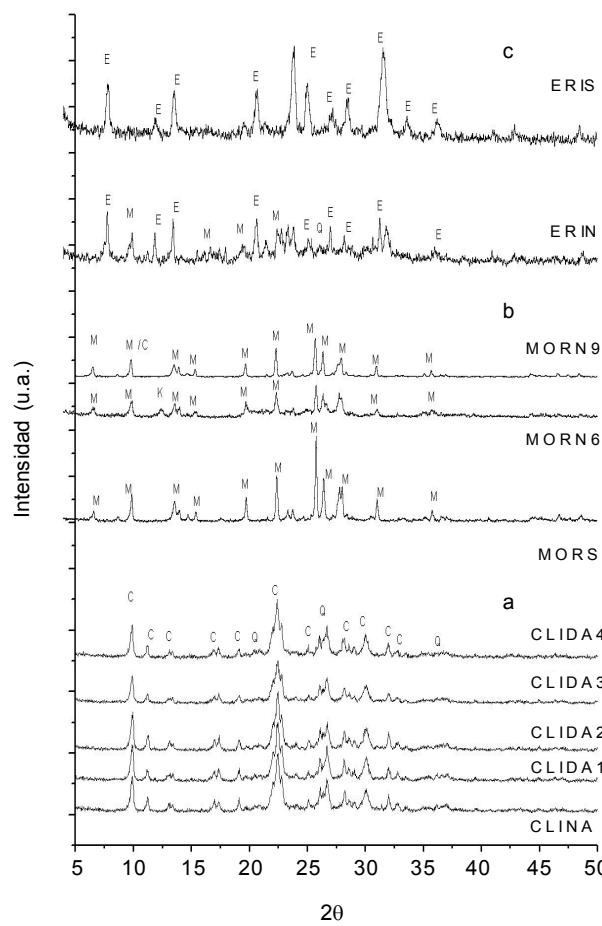
por difracción de rayos X usando un difractómetro SIEMENS D-500 acoplado a un tubo de rayos X, utilizando como blanco un ánodo de cobre. La monocromatización de la radiación a  $K\alpha$  se logra mediante un monocromador de haz difractado. Los compuestos presentes en las muestras sometidas a estudio se identificaron con ayuda de tarjetas del Comité Conjunto de Estándares de Difracción (JCPDS por sus siglas en Inglés, Joint Committee of Powder Diffraction Standards) (Ballmoos y Higgins 1990).

**Propiedades de textura.** Todas las isotermas de adsorción de nitrógeno fueron determinadas a la temperatura de ebullición del nitrógeno líquido (76 K a los 2,200 m de altitud de la Ciudad de México), usando un sistema de adsorción volumétrico totalmente automatizado (Autosorb1-LC de Quantachrome Corp.). Este sistema fue calibrado previamente con adsorbentes de referencia. Las isotermas de adsorción fueron determinadas en el intervalo de presiones relativas,  $p/p^0 \in (10^{-6}, 1)$ ;  $p^0$  la presión de saturación  $p^0$  del  $N_2$  fue registrada continuamente durante todo el intervalo de medición de las curvas de adsorción-desorción. Se usó un tamaño de malla específico (malla 60-80) para el tamaño de gránulo de todas las muestras zeolíticas. De manera previa a las corridas experimentales de sorción de nitrógeno, cada muestra se desgasificó por medio de un tratamiento térmico a 350 °C durante 20 horas bajo un vacío de  $10^{-6}$  Torr.

Los resultados texturales (áreas superficiales y volúmenes de poro) obtenidos del análisis de las isotermas nitrógeno a 76 °K han sido evaluadas por medio de: i) la ecuación BET (Brunauer 1945), ii) la ecuación de Langmuir (Gregg y Sing 1967), iii) el método de determinación del área externa (Remy y Poncelet 1995) y iv) la regla de Gurvitsch (Gregg y Sing 1982). La distribución de tamaño de poros de las zeolitas en estudio fueron evaluadas a partir de los datos de la curva límite descendente o de desorción aplicando: i) curvas CDA y ii) el método clásico de Barrett-Joyner-Halenda (BJH).

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

**Difracción de rayos X.** Todos los patrones de difracción de las zeolitas estudiadas son típicos de difracción de zeolitas HEU, ERI y MOR (Ballmoos y Higgins 1990). En la **figura 1a**, se muestran los espectros de difracción de las zeolitas CLINA-CLIDA, que exhiben evidencias de la presencia de cuarzo (Q) ( $2\theta \sim 27^\circ$ ). En esta figura se observa, en

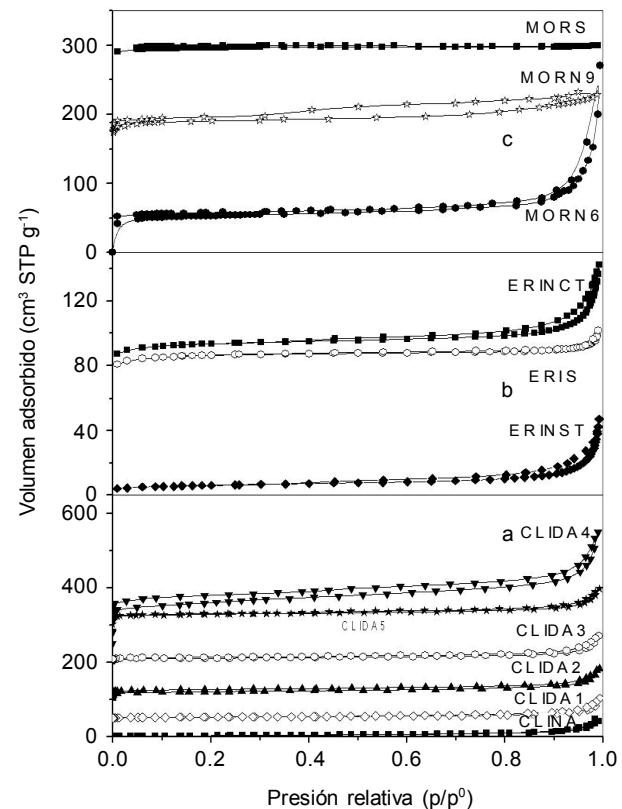


**Fig. 1.** Espectros de difracción de rayos X en zeolitas. a) clinoptilolita, b) mordenita y c) erionita. Las letras encima de los picos denotan los siguientes materiales: E, erionita; M, mordenita; C, clinoptilolita; Q, cuarzo; K, caolinita

general, que todas las zeolitas, incluyendo la zeolita natural original (CLINA), muestran una notable cristalinidad y por lo tanto patrones relativamente agudos de difracción, en especial las zeolitas descationadas (CLIDA). El patrón de difracción de la zeolita natural, ERIN (**figura 1c**), muestra que este material está combinado con cantidades pequeñas de montmorillonita. En contraparte, el análisis de difracción de la zeolita sintética ERIS, demuestra la gran pureza que contiene esta muestra. Los análisis de los patrones de difracción de rayos X de las zeolitas MOR, **figura 1b**, revelan que en la zeolita MORN9 existe una cierta cantidad de caolinita (K). Por su parte, los difractogramas correspondientes a la muestra MORN6 indican la presencia mayoritaria de mordenita (M) en mezcla con pequeñas cantidades de clinoptilolita (C). En esta misma figura se observa el patrón de difracción de la zeolita sintética

MORS, confirmándose ausencia de impurezas en este sólido.

**Análisis de las isotermas de adsorción.** Las isotermas de adsorción de nitrógeno (presión relativa,  $p/p^0$  versus volumen adsorbido en  $\text{cm}^3 \text{ STP}$  (i.e. a condiciones estándar de temperatura y presión, STP por sus siglas en inglés) por gramo de zeolita, a 76 K en los sólidos estudiados describen isotermas de adsorción características para cada zeolita en particular (ver **figuras 2a, b y c**). Mientras que las isotermas de las zeolitas naturales constituyen una combinación de isotermas del Tipo I-IV, todas las isotermas de las zeolitas sintéticas corresponden a un Tipo I de la clasificación de la IUPAC (Sing *et al.* 1985). A diferencia del nítido comportamiento Tipo I que presentan las zeolitas sintéticas durante los procesos de adsorción de gases, casi todas las zeolitas naturales presentan isotermas de adsorción que se



**Fig. 2.** Isotermas de adsorción de nitrógeno a 76 °K en zeolitas. a) clinoptilolita, b) erionita y c) mordenita. Los valores en la capacidad de adsorción en CLIDA2, 3, 4 y 5 fueron incrementados con fines de visualización en 100, 150, 200 y 250  $\text{cm}^3 \text{ STP g}^{-1}$ , asimismo los valores en la capacidad de adsorción en MORN9 y MORS fueron aumentados en 100 y 200  $\text{cm}^3 \text{ STP g}^{-1}$ , respectivamente

desvían del carácter Tipo I especialmente en la zona de altas presiones relativas. Esto se debe tanto a la formación de capas multimoleculares de adsorción como al fenómeno de condensación capilar que se desarrollan en los mesoporos o porosidad secundaria de las zeolitas naturales. La forma híbrida I-IV de las isotermas de adsorción de las zeolitas naturales puede ser debida a la presencia de impurezas y materiales amorfos (arcillas, cuarzo, etc.) dentro de los adsorbentes microporosos reales. Se observa en el cuadro III que los valores de la constante  $C_B$  de la ecuación BET son negativos, lo cual carece de significado físico. Esto puede ser explicado por el hecho de que la adsorción en microporos no está contemplada dentro del modelo BET, dado que se supone que la adsorción multimolecular, no es físicamente posible en cavidades tan pequeñas como los microporos. Por otro lado, los valores que adquiere el volumen total de poro,  $V_{\Sigma}$ , están relacionados con los tratamientos químicos a que pueden ser sometidas las zeolitas. El tratamiento ácido en zeolitas naturales de alto contenido de Si, como es el caso de las clinoptilolitas, produce un adsorbente modificado por medio de los mecanismos de decationización y dealuminización que sufre este material, además es posible que se lleve a efecto la disolución de sílice amorfa que bloquea los canales en la estructura zeolítica. En consecuencia, el efecto de bloqueo que ejercen los cationes dentro de los canales de una zeolita es disminuido mediante el tratamiento ácido,

**CUADRO III. PROPIEDADES DE ADSORCIÓN DE ZEOLITAS ESTUDIADAS EN ESTE TRABAJO**

Zeolitas	$As_B$ $m^2 g^{-1}$	$As_L$ $m^2 g^{-1}$	$As_{0.1}$ $m^2 g^{-1}$	$C_B$	$V_{\Sigma}$ $cm^3 g^{-1}$
CLINA	11.74	19.01	11.74	41	0.030
CLIDA1	37.39	54.40	26.42	-80	0.028
CLIDA2	57.25	86.32	32.17	-38	0.049
CLIDA3	65.06	100.50	34.32	-28	0.066
CLIDA4	85.60	136.00	29.48	-22	0.086
CLIDA5	162.2	230	108.4	-390	0.299
MORS	283.29	426.66	389.45	-34	0.155
MORN9	332.42	404.98	365.36	-261	0.184
MORN6	120.5	248.09	54.09	-157	0.182
ERIN	311.98	411.07	48.39	-77	0.197
ERIS	287.64	379.32	52.48	-97	0.148

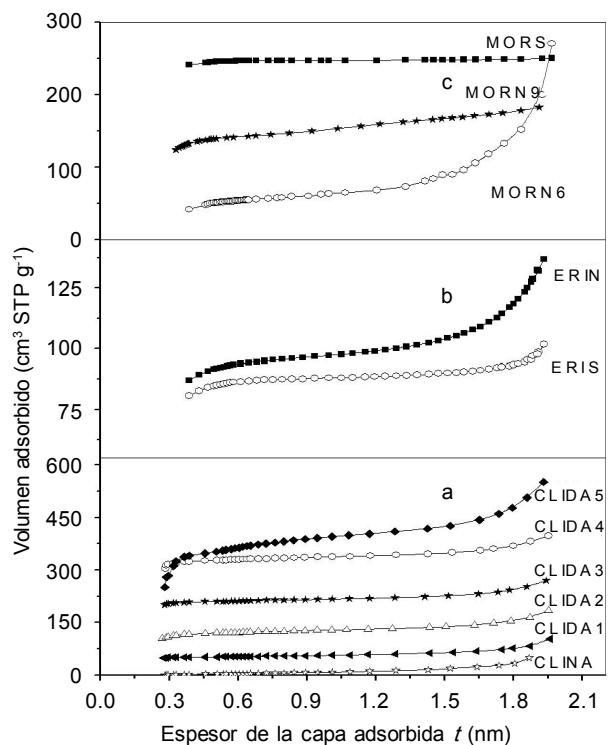
$As_B$ , corresponde a la superficie específica evaluada por el método BET;  $As_L$  es la superficie específica evaluada por el método Langmuir;  $As_{0.1}$  es la superficie externa evaluada a la presión relativa  $\sim 0.1$ ;  $C_B$  es la constante de BET y  $V_{\Sigma}$  es el volumen adsorbido cercano a la saturación ( $p/p^0$  presiones relativas  $\sim 0.95$ ), calculado como volumen del líquido (Regla de Gurvitsch)

aunque esto reduce, a su vez, la capacidad de intercambio iónico del substrato resultante.

Las propiedades texturales de las zeolitas estudiadas están reseñadas en el cuadro III. La descripción detallada de algunas de estas isotermas ha sido reportada anteriormente (Hernández *et al.* 2000). En este cuadro se observa el establecimiento de la siguiente secuencia, en cuanto a la calidad de las propiedades texturales de cada tipo de substrato: i) zeolitas tipo HEU: CLIDA5 > CLIDA4 > CLIDA3 > CLIDA2 > CLIDA1 > CLINA; ii) zeolitas tipo MOR: MORS > MORN9 > MORN6; iii) zeolitas tipo ERI: ERIN > ERIS. De estos resultados se observa que los mejores valores de las propiedades texturales los presentan las zeolitas CLIDA5, MORS y ERIN.

### Gráficas *t*

Las gráficas *t* para la adsorción de nitrógeno a 76 K en las zeolitas clinoptilolita, erionita y mordenita se muestran en las figuras 3a, b y c. Todas estas gráficas exhiben algunas zonas características de comportamiento lineal, como se explica a continuación. Estas zonas son las siguientes: (i) una etapa inicial de llenado ( $t < 0.4$  nm), que representa el de-



**Fig. 3.** Gráficas *t* para la adsorción de nitrógeno a 76 °K en zeolitas. a) clinoptilolita, b) erionita y c) mordenita

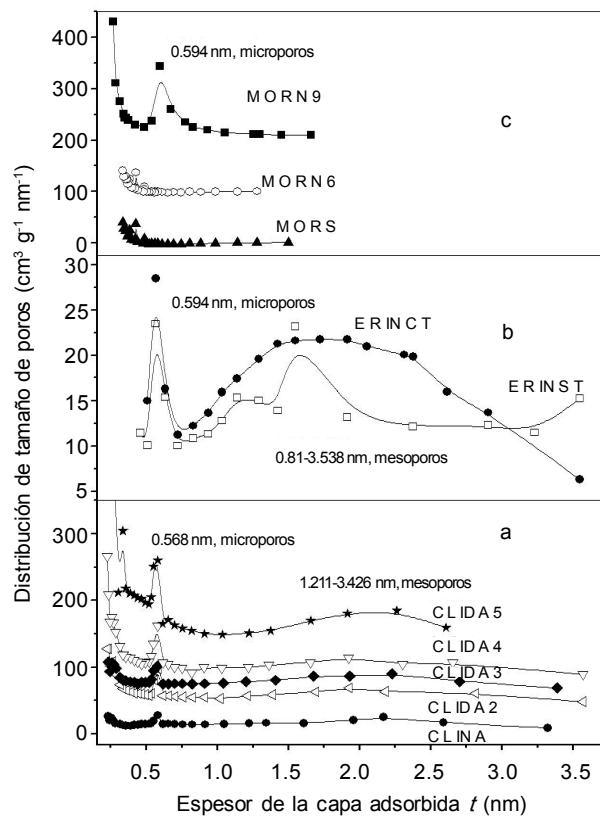
sarrolo de una capa adsorbida dentro de los mesoporos y los grandes microporos así como el llenado total de los microporos más pequeños. (ii) una etapa intermedia de llenado ( $0.4 \text{ nm} < t < 1.6 \text{ nm}$ ) que representa el crecimiento progresivo del espesor  $t$  de la capa adsorbida en todos los poros (excepto en los microporos que han sido llenados previamente) lo que ocasionará a valores más altos de  $t$ , el proceso de condensación capilar en los mesoporos presentes en la muestra. Este proceso de condensación capilar es causado por el aumento en la curvatura de la interfase formada entre la fase adsorbida y la fase gaseosa (i.e. fuerzas capilares o de cohesión), el cual sobrepasa al efecto estabilizador de las fuerzas de adhesión creadas entre las moléculas adsorbidas con la superficie sólida. (iii) La última etapa o etapa final ( $t > 1.6 \text{ nm}$ ), representa la adsorción en la superficie externa del material zeolítico.

En estas figuras se pueden presentar, a ciertos valores de  $t$ , rompimientos abruptos o discontinuos de las zonas de comportamiento lineales de las gráficas  $t$ , manifestándose de esta forma bien la presencia de grupos de poros de tamaño reducido (i.e. microporos) o la irrupción de un fenómeno de transición de fase (i.e. condensación o evaporación capilar). La presencia de una zona de transición entre las dos primeras partes lineales es la indicación de que todos los microporos han sido llenados mientras que empieza a desarrollarse la adsorción multimolecular en los poros de mayor tamaño (Lowell y Shields 1991).

### Distribución de tamaño de poros

#### Método CDA de Shu y Lu.

Las curvas diferenciales de adsorción ilustran las variaciones de  $V$  con respecto a  $t$  (i.e.  $dV/dt$  vs.  $t$ ) y pueden ser obtenidas a partir de la derivación directa de las gráficas  $t$  y se muestran en las **figuras 4a, b, y c**. Se puede observar en la **figura 4a**, que las curvas diferenciales de adsorción en las zeolitas clinoptilolita (CLIDA) producen distribuciones bimodales con máximos que ocurren en valores específicos de  $t$ . Estos picos son notablemente angostos a valores en  $t$  de alrededor de 0.568 nm. Esta agudeza está relacionada con la presencia de microporos de tamaño uniforme en esta zeolita, i.e. poros de dimensiones moleculares disponibles en los canales A, B y C de las zeolitas CLIDA descionadas (Ackley *et al.* 1992). Estos poros proceden de la ampliación de los canales de la zeolita natural CLINA a través de tratamiento ácido, lo que ocasiona la desaluminación progresiva de esta zeolita natural acorde al número de tratamientos ácidos a la que se sujeta el material y



**Fig. 4.** Curvas diferenciales de adsorción derivadas a partir de las gráficas  $t$  en zeolitas. a) clinoptilolita, b) erionita y c) mordenita

por lo tanto genera adsorbentes modificados. En la parte final de las CDA las distribuciones son amplias (i.e. no se presentan picos muy agudos), lo cual refleja la presencia de poros con radios entre 1.211-3.426 nm, correspondientes a la presencia de mesoporos. De esta figura también se observa que para la zeolita CLINA la agudeza de la curva diferencial en su parte inicial es relativamente pequeña en intensidad. A medida que esta zeolita sufre cambios en su estructura porosa, sobre todo vía el mecanismo de desaluminación causado por tratamiento ácido, entonces se observa que las CDA se hacen cada vez más agudas, lográndose la mayor intensidad del pico inicial en la zeolita CLIDA5. Adicionalmente, se infiere de esta misma figura que las zeolitas clinoptilolita empiezan a ser desalojados gradualmente de obstrucciones en sus canales por el tratamiento ácido al ir de la muestra CLINA a la CLIDA5, aunque al mismo tiempo se está disminuyendo la capacidad de intercambio iónico por la extracción de iones  $\text{Al}^{+3}$  de la estructura y la introducción de  $\text{H}^+$  en los sitios catiónicos pertinentes. La zeolita CLIDA1 no se sometió a la ecuación 6.

Los resultados obtenidos en las CDA procedentes de las zeolitas ERI se observan en la **figura 4b**. Puede notarse en esta figura que las CDA de las zeolitas ERI ocasionan, para la zeolita hidratada (ERINST), una distribución trimodal y una distribución bimodal para la zeolita deshidratada (ERINCT). Los máximos en la parte inicial, i.e.  $t \approx 0.549$ , se pueden atribuir a la presencia de microporos, la cual permanece inalterable en ambas zeolitas (Alberti *et al.* 1997). Las diferencias de las curvas CDA en su parte final para las muestras ERIN y la ERIS, se atribuyen al proceso de evaporación capilar asociado a la presencia de agua adsorbida en los mesoporos de estas zeolitas. Se observa que existe una transición de distribuciones trimodales a bimodales relacionado al desalojo de agua de los poros por medio de tratamientos térmicos. Generalmente los mesoporos son llenados por medio de condensación capilar que es ocasionado por el incremento en la curvatura de la interfase entre la fase gaseosa y la fase adsorbida. La zeolita sintética ERIS no se analizó mediante CDA.

Los resultados de la estimación de las CDA en las zeolitas MOR se observan en la **figura 4c**, en la que se nota que en la parte inicial de  $t$  se producen distribuciones unimodales para la zeolita MORN9 y distribuciones bimodales para las zeolitas MORS y MORN6, sobresaliendo el máximo ocasionado por la zeolita MORN9. Este comportamiento es debido a que los microporos son normalmente llenados por las moléculas de adsorbato a bajas presiones de vapor (Meier y Olson 1987). Las fuerzas atractivas que provienen de los campos de fuerza de las paredes de estos poros ejercen efectos considerables en las moléculas de adsorbato ocasionando que los microporos sean llenados con adsorbato en esta zona de bajas presiones de vapor (Dubinin 1975).

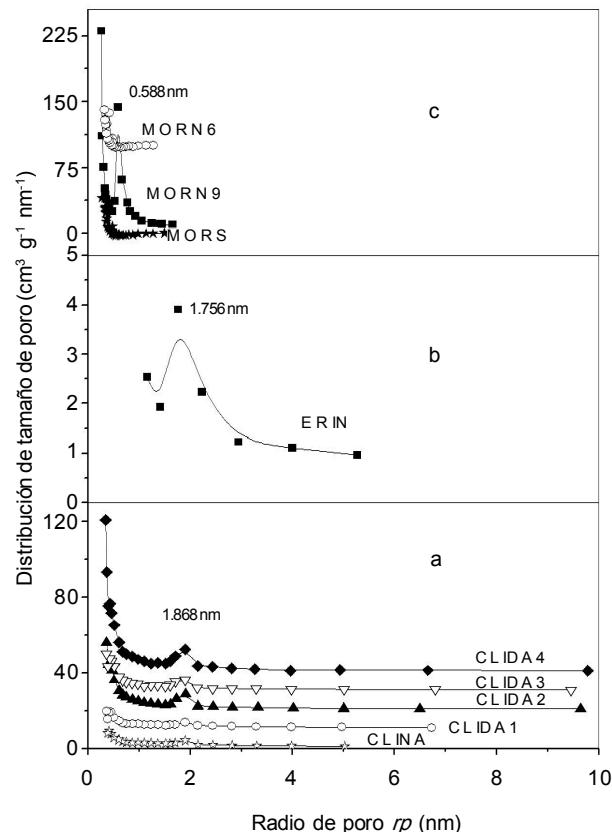
#### Método Barrett-Joyner-Halenda, BJH

Los resultados al aplicar el método BJH en las zeolitas HEU se observan en la **figura 5a**, en la que puede observarse que existen señales predominantes en la zona de radios de poro  $r_p$  H 1.868 nm. Se observa también que estas distribuciones se hacen más agudas en función del tratamiento químico a que es sometido este tipo de zeolitas. Nuevamente, este efecto es atribuido a la generación de este tipo de poros durante los tratamientos de desaluminación. La zeolita CLIDA5 no se sometió al análisis BJH.

Los resultados de la estimación de tamaño de poros a través del método BJH en las zeolitas del tipo ERI son mostrados en la **figura 5b**. Se observa en esta figura que existe una distribución unimodal,

sobresaliendo la señal en la zona de  $r_p$  H 1.756 nm, siendo esta región la que posee mejor definición. La zeolita ERIS no se sometió a análisis mediante el método BJH.

Puede ser observado de la **figura 5c**, que la distribución de tamaño de poros de las zeolitas MOR bajo estudio es similar para las zeolitas MORN6 y MORS, mientras que la zeolita MORN9 exhibe una más amplia distribución de tamaño de poros. Estas distribuciones son notablemente angostas para las zeolitas MORN6 y MORS, en tanto que para la zeolita MORN9 la distribución indica que existen poros con radios  $r_p$  H 0.588 nm. La amplitud de la distribución de tamaño de poros para estas zeolitas puede ser relacionado con dos factores: (i) la heterogeneidad del diámetro promedio de los diferentes canales en la estructura y (ii) la variación de los diámetros o radios de los canales a lo largo de la longitud de cada uno de los canales individuales que constituyen esta zeolita (Meier y Olson 1987). Puede ser observado en la **figura 2c** que la amplitud del ciclo de histéresis de la zeolita MORN6



**Fig. 5.** Distribución de tamaño de poro por medio del método BJH, en zeolitas. a) clinoptilolita, b) erionita y c) mordenita

y MORN9 puede estar relacionado con el factor (ii) mencionado anteriormente. Sin embargo, es complicado hacer alguna conclusión acerca de la naturaleza de la amplitud mostrada por las distribuciones de tamaño de poros de las zeolitas MORN6 y MORS, debido a que la MORS no exhibe ningún ciclo de histéresis. Por lo tanto, basándose solamente en datos de adsorción de nitrógeno, es difícil elucidar la naturaleza de la amplitud de la distribución de tamaño de poros para las zeolitas mordenitas.

## CONCLUSIONES

El método de las curvas diferenciales de adsorción se puede considerar como un análisis complementario para la evaluación de la porosidad en zeolitas naturales. Este método no está relacionado con ningún mecanismo específico, pero ilustra en forma fenomenológica el proceso de llenado de poros y la diferencia entre estos procesos de adsorción en sólidos porosos con respecto a los realizados en una superficie abierta o no porosa.

El proceso de desarrollo del espesor de la capa adsorbida durante un proceso de adsorción, expresado a través de las gráficas  $t$ , siempre está acompañado de desviaciones ascendentes. Después de la etapa inicial, correspondiente a la ocupación de los microporos, la estructura porosa restante está disponible para procesos de adsorción posteriores.

Se han evaluado distribuciones de tamaños de poros en zeolitas desaluminadas, las estimaciones realizadas indican que existe un proceso de llenado de microporos. Las intensidades en estas distribuciones están asociadas con el grado de desaluminización de las zeolitas en estudio. Por medio del uso de este método es posible realizar estudios sobre el efecto de la presencia de agua adsorbida en materiales zeolíticos.

La evaluación de la porosidad en las zeolitas naturales estudiadas por los métodos CDA y BJH sugiere que, para algunos procesos de contaminación atmosférica, las zeolitas del tipo erionita (ERIN), mordenita (MORN9) y clinoptilolita desaluminada (CLIDA5) pueden ser usadas con buenas perspectivas de éxito.

## AGRADECIMIENTOS

Se agradece el apoyo financiero de la VIEP BUAP, México, a través del proyecto “Estudio teórico-experimental de adsorción de n-alcanos en zeolitas

LTA” Ref. II 160-04/NAT/I y al CONACyT a través del proyecto “Estudio de la morfología superficial de materiales susceptibles a la contaminación ambiental y la correlación con los mecanismos de fisisorción y quimisorción” Ref. 47631-F.

## REFERENCIAS

- Ackley M.W., Rege S.U. y Saxena H. (2003). Application of natural zeolites in the purification and separation of gases. *Microporous & Mesoporous Mater.* 61, 25-42.
- Ackley M.W., Giese R.F. y Yang R.T. (1992). Clinoptilolite: Untapped potential for kinetic gas separations. *Zeolites.* 12, 780-788.
- Alberti A., Martucci A., Galli E. y Vezzalini G (1997). A Reexamination of the crystal structure of erionite. *Zeolites.* 19, 349-352.
- Ballmoos von R. y Higgins J.B. (1990). Collection of simulated XRD powder patterns for zeolites. *Zeolites.* 10, 389, 415, 449.
- Barrett E.P., Joyner L.J. y Halenda P.P. (1951). The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms, *J. Am. Chem. Soc.* 73, 373-380.
- Bosch P. (2003). La zeolita, una piedra que hierva. *Materiales Avanzados* 1, 15-22.
- Broekhoff J.C.P. y Linsen B.G. (1970). Studies on pore systems in adsorbents and catalysts. En: *Physical and chemical aspects of adsorbents and catalysts.* (B.G. Linsen, Ed.). Academic Press, Londres, pp. 47-59.
- Brunauer S. (1945). *The adsorption of gases and vapors.* Princeton University Press, Princeton.
- Dubinin M.M. (1975). Physical adsorption of gases and vapors in micropores. En: *Progress in surface and membrane science* (D. Cadenhead, J. F. Danielli, y M. D. Rosenberg, Eds.). Academic Press, Nueva York, Vol. 9, pp 1-70.
- Dullien F.A.L. (1979). *Porous media, fluid transport and pore structure.* Academic Press, Nueva York, pp 108-113.
- Flanigen E.M. (1991). Zeolites and molecular sieves. An historical perspective. En: *Introduction to zeolite science and practice* (H.V. Bekkum, E.M. Flanigen y J.C. Jensen Eds.). Elsevier, Amsterdam, pp. 13-17.
- Gregg S.J. y Sing, K.S.W. (1982). *Adsorption, surface area and porosity,* Academic Press, Londres, p. 113.
- Gregg S.J. y Sing K.S.W. (1967). *Adsorption, surface area, and porosity,* Academic, Press, Londres, pp. 198-202.
- Hernández M.A. y Rojas F. (2000). Adsorption characteristics of natural zeolites from Mexico. *Adsorption.* 6, 33-45.

- Hernández M.A., Rojas F. y Corona L. (2000). Nitrogen sorption characterization of the microporous structure of clinoptilolite-type zeolites. *Porous Materials.* 7, 443-454.
- Kaneko K. (1994). Heterogenous surface structure of adsorbents. En *Equilibria and dynamics of gas adsorption on solid surface* (W. Rudzinski, W. Steele y G. Zgrablich, Eds.). Elsevier, Amsterdam, pp 679-714.
- Kruk M., Jaroniec M. y Sayari A. (1997). Application of large pore MCM-41 molecular sieves to improve pore size analysis using nitrogen adsorption measurements. *Langmuir.* 13, 6267-6273.
- Horvath G. y Kawazoe K. (1983). Method for the calculation of effective pore size distribution in molecular sieve carbon. *J. Chem. Eng. Japan.* 6, 470-475.
- Lowell S. y Shields J.E. (1991). *Powder surface area and porosity*. Chapman & Hall, 3<sup>rd</sup> Ed. Londres, pp 77-89.
- Lu X., Jaroniec M. y Maday R. (1991). Use of adsorption isotherms of light normal alkanes for characterizing microporous activated carbons. *Langmuir.* 7, 173-179.
- Meier W.M. y Olson D.H. (1987). *Atlas of zeolite structure types*. 2<sup>nd</sup> Ed. Butterworths, Londres, 59, 75-103.
- Ravikovich P.I., Wei D., Chue W.T., Haller G.L. y Neimark A.V. (1997). Evaluation of pore structure of MCM-41 catalyst support and catalysts by means of nitrogen and argon adsorption. *J. Phys. Chem. B.* 101, 3671-3679.
- Remy M. J. y Poncelet P. A. (1995). New approach to the determination of the external surface and micropore volume of zeolites from the nitrogen adsorption isotherm at 77 K. *J. Phys. Chem.* 99, 773-780.
- Rouquerol F., Rouquerol J. y Sing K. (1999) *Adsorption by powders and porous solids*. Academic Press, San Diego, pp 1-21.
- Shu H.Y. y Lu G.Q. (2000). *Estimating pore size distribution from the differential curves of comparison plots*. En: *Characterization of porous solids V*. (K. K. Unger, G. Kreysa, J. P. Baselt, Eds.). Elsevier, Amsterdam, pp 243-250.
- Sing K.S.W., Everett D.H., Haul R.A.W., Moscou L., Pierotti R.A., Rouquerol J. y Siemieniewska T. (1985). Reporting physisorption data for gas/solid systems. *Pure Appl. Chem.* 57, 603-609.
- Stoeckli F., Lavanchy A., Hugi-Cleary D. (1998). Dubinin's theory: a versatile tool in adsorption science. En: *Fundamentals of Adsorption VI*, (F. A. Meunier, Ed.). Elsevier, Amsterdam, pp 243-250.
- Tsitsihvili GV., Andronikashvili, T.G., Kirov, G.N. y Filizova, L.D. (1992). *Natural zeolites*, Ellis Horwood, Nueva York, pp 101-204.