

Investigación

Calores isostéricos de adsorción de CO₂ en zeolitas naturales mexicanas

Rosario Hernández-Huesca,* Gelacio Aguilar-Armenta

Centro de Investigación de la Facultad de Ciencias Químicas, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Boul. 14 Sur y Av. San Claudio, Ciudad Universitaria, Puebla 72570, Pue. México. Tel.: (2) 2 29-5500 Ext. 7383; Fax: (2) 2 295-584; E-mail: mvhernan@siu.buap.mx

Recibido el 7 de diciembre del 2001; aceptado el 2 de mayo del 2002

Resumen. Se estudió la capacidad que presentan las zeolitas naturales mexicanas erionita (ZAPS), mordenita (ZNT) y clinoptilolita (ZN-19), de adsorber CO₂ a $t \leq 27$ °C. La medición de las isotermas de adsorción se realizó en un sistema volumétrico de alto vacío, construido en vidrio Pyrex y equipado con válvulas libres de grasa. Se estableció que en la erionita, el CO₂ se adsorbe en mayores cantidades que en la mordenita y la clinoptilolita, debido a que la primera posee una densidad catiónica y volumen de microporo mayor que las otras dos muestras. La muestra ZAPS presentó el mayor de los calores isostéricos de adsorción total, debido a que esta muestra puede poseer una heterogeneidad energética superficial mayor que las otras muestras. Las muestras ZAPS, ZNT y ZN-19 provienen de yacimientos ubicados en los estados de Sonora, Tamaulipas y San Luis Potosí, respectivamente.

Palabras clave: Adsorción, CO₂, zeolitas naturales, calor isostérico.

Abstract. In this work, the adsorption equilibrium isotherms of CO₂ in Mexican natural zeolites erionite (ZAPS), mordenite (ZNT) and clinoptilolite (ZN-19) have been measured at $t \leq 27$ °C using a glass high-vacuum volumetric system, equipped with grease-free valves. The amount of adsorbed CO₂ was greater on ZAPS than on ZNT and ZN-19 because the cationic density and micropore volume of erionite are greater than those of mordenite and clinoptilolite. The adsorption isosteric heat for ZAPS sample was greater than for the other two zeolites because the higher surface energetic heterogeneity of ZAPS sample. The ZAPS, ZNT and ZN-19 are samples from deposits of Sonora, Tamaulipas and San Luis Potosí, respectively.

Keywords: Adsorption, CO₂, natural zeolites, isosteric heat.

Introducción

El estudio energético del proceso de la adsorción de un gas, es una etapa obligada para conocer el comportamiento de un adsorbente en los procesos cíclicos de separación de mezclas gaseosas. En este sentido, el calor isostérico de adsorción de los componentes de una mezcla de gases, es una variable importante para describir el proceso de adsorción [1] y es la clave para desarrollar un proceso de separación de gases, tal como el proceso de vaivén de presión (PSA) [2, 3]. El proceso de optimización de las unidades de PSA para la separación de mezclas de gases se basa en los datos experimentales en el equilibrio de la cantidad de sustancia adsorbida así como la selectividad en función de la presión, temperatura y composición [4].

Los calores de adsorción han sido considerados como un indicador de la heterogeneidad energética de un adsorbente en la adsorción. Para un adsorbente con superficie energéticamente homogénea, el calor isostérico de adsorción de un gas puro no depende de la cantidad de adsorbato. Sin embargo, el calor isostérico de adsorción disminuye con el incremento de la cantidad de sustancia adsorbida, cuando el adsorbente es energéticamente heterogéneo y puede incrementarse al aumentar la cantidad de adsorbato, cuando existen fuertes interacciones laterales entre las moléculas adsorbidas [5].

La heterogeneidad energética de un adsorbente depende de la distribución de micro y mesoporos de diferente forma y

tamaño, así como de la distribución de sitios de adsorción de diferente naturaleza química (polaridad) dentro de los poros. La heterogeneidad energética de un adsorbente peletizado puede incrementarse en presencia de un material aglutinante, aunque el adsorbente sea homogéneo energéticamente [6].

El modelo de los efectos térmicos que acompañan los ciclos de adsorción-desorción requieren un balance de energía basado en los calores de adsorción de los componentes individuales de la mezcla. La medición experimental de estos parámetros es muy difícil [4], por lo cual, los calores de adsorción de los gases puros son usualmente obtenidos a partir de las isotermas de adsorción mediante la ecuación de Clapeyron. Los valores de calores isostéricos así obtenidos serían poco confiables si no se tomaran precauciones extremas para asegurar la reversibilidad y reproducibilidad de las mediciones.

En este trabajo se reportan resultados de un estudio sobre la capacidad que presentan algunas zeolitas naturales mexicanas de adsorber CO₂ a diferentes temperaturas, además se evalúan los calores isostéricos de la adsorción de CO₂, calculados a partir de las isotermas de adsorción mediante la ecuación de Clausius Clapeyron, con el fin de obtener información sobre las características energéticas de la superficie del adsorbente. Las muestras de erionita (ZAPS), mordenita (ZNT) y clinoptilolita (ZN-19), provienen de yacimientos ubicados en los estados de Sonora, Tamaulipas y San Luis Potosí, respectivamente.

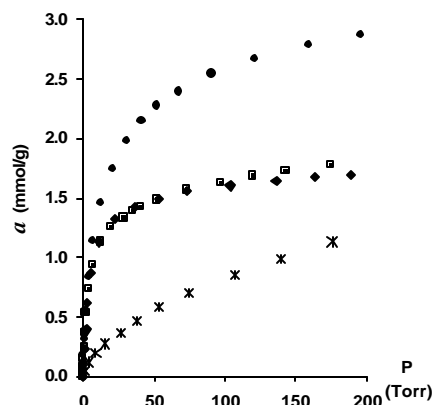


Fig. 1. Isotermas de adsorción de CO_2 en (●)ZAPS, (■)ZNT, (◆) ZN-19 y (*) CG a 27°C .

Parte experimental

La adsorción de CO_2 se midió en un sistema volumétrico al alto vacío, equipado con válvulas libres de grasa. El vacío previo (1×10^{-2} Torr) fue creado por una bomba convencional y el alto vacío (1×10^{-7} Torr) por una bomba turbomolecular (Balzers). Las muestras zeolíticas fueron activadas *in situ* a 300°C en un horno no programable, hasta alcanzar presiones residuales del orden de 10^{-4} Torr. Las presiones de los gases en el sistema volumétrico se midieron digitalmente por un transductor de presión APR-010 (Balzers) y el alto vacío por un transductor TPR-017 (Balzers). Las temperaturas de medición fueron controladas por un ultratermostato (Haake L) con una precisión de $\pm 0.2^\circ\text{C}$, excepto la temperatura de 0°C , la cual fue controlada por un baño de hielo flotante.

Resultados y discusión

Adsorción de CO_2

En este trabajo no se incluyen las isotermas de adsorción de CO_2 a 17°C de las tres muestras zeolíticas naturales, ya que éstas han sido reportadas en un trabajo anterior [7]. En la Fig. 1 se presentan las isotermas de adsorción de CO_2 a 27°C . Con fines de comparación en esta figura se incluye también la isoterma de adsorción en carbón activado CG. Se observa que las isotermas de adsorción para las tres muestras zeolíticas aumentan bruscamente a bajas presiones de equilibrio, lo cual podría obedecer a dos factores: a) las moléculas de CO_2 penetran libremente, es decir, sin dificultades estéricas, a través de las ventanas de entrada hacia los microporos; y b) el CO_2 interacciona específicamente con determinados centros de adsorción presentes en la estructura microporosa de las zeolitas.

Al tomar en cuenta que la erionita (ZAPS), mordenita (ZNT) y clinoptilolita (ZN-19) adsorben moléculas con diámetro cinético (σ) no mayor que 4.3, 3.9 y 3.5 \AA respectivamente [8], y que $\sigma(\text{CO}_2) = 3.3 \text{ \AA}$, es obvio que el proceso de la adsorción de este gas no está limitado por el factor estérico.

A diferencia de las isotermas de adsorción del CO_2 en las zeolitas, la isoterma obtenida en carbón activado CG no presenta el salto brusco en la zona inicial, ni tampoco una zona de saturación a bajas presiones de equilibrio.

De lo anterior se deduce que las tres zeolitas naturales presentan una alta capacidad de adsorción del CO_2 , aunque considerablemente más alta para ZAPS, que para las otras dos, conservándose esta propiedad a presiones bajas o grados de cobertura pequeños; se observa, además, que las capacidades de adsorción de ZNT y ZN-19 son muy parecidas, es decir, la capacidad que presentan las zeolitas de adsorber CO_2 , en todo el intervalo de presiones de equilibrio estudiado, disminuye en el orden (ZAPS) > (ZNT) \approx (ZN-19). A diferencia de las zeolitas, la superficie del carbón activado es prácticamente no polar, provocando que su capacidad de adsorber CO_2 sea inferior a la de las zeolitas, especialmente a bajas presiones de equilibrio, a pesar de que el carbón activado CG también es un adsorbente microporoso y con una superficie específica y volumen de microporo superiores a los de las zeolitas (Tabla 1).

El hecho de que la capacidad que presentan las zeolitas de adsorber CO_2 en todo el intervalo de presiones de equilibrio estudiado, disminuya en el orden (ZAPS) > (ZNT) \approx (ZN-19), está relacionado con dos propiedades: 1) número de cationes disponibles por unidad de masa de las zeolitas deshidratadas (densidad catiónica) y 2) volumen límite de microporo. La cantidad de CO_2 adsorbida a bajas presiones de equilibrio (pequeños grados de cobertura) es directamente proporcional a la primera propiedad, mientras que a presiones altas (grandes grados de cobertura) juega un papel determinante el volumen de microporo. La cantidad de cationes, los cuales representan los “centros activos específicos” para la adsorción de las moléculas del CO_2 , depende de la relación Si / Al. Así, por ejemplo, para zeolitas naturales se sabe [8] que el valor de la relación Si / Al se encuentra entre los siguientes límites; erionita: $2.9 \leq \text{Si} / \text{Al} \leq 3.7$; mordenita: $4.17 \leq \text{Si} / \text{Al} \leq 5.0$ y clinoptilolita: $4.25 \leq \text{Si} / \text{Al} \leq 5.25$. Es decir, a presiones bajas la adsorción en la erionita (ZAPS) es mayor porque hay mayor cantidad de Al, y por lo tanto mayor densidad catiónica, que en las otras dos muestras. Por otro lado, la semejanza observada entre las capacidades de adsorción de la mordenita y clinoptilolita en todo el intervalo de presión de equilibrio estudiado, se puede atribuir a que la relación Si / Al, así como el volumen de microporo (Tabla 1), de estas zeolitas son muy semejantes.

Adsorción irreversible de CO_2

Para encontrar la cantidad de CO_2 adsorbida irreversiblemente, en las “zeolitas vírgenes”, es decir, recién activadas térmicamente al alto vacío, se obtuvo la isoterma de adsorción a una temperatura dada e inmediatamente después, a esa misma temperatura, el adsorbente se sometió a evacuación hasta alcanzar una presión residual $P < 6 \times 10^{-4}$ Torr. Una vez terminada esta etapa, se realizó nuevamente la medición de la isoterma de adsorción. La diferencia entre la primera (total) y segunda (reversible) isotermas representa la cantidad de CO_2 adsorbido irreversiblemente, es decir, aquella cantidad de

adsorbato que no fue posible desorber a la temperatura experimental dada. En la Fig. 2 se observa que las tres muestras presentan una adsorción irreversible del CO₂. La cantidad relativa de CO₂ adsorbido irreversiblemente a 50 Torr disminuye en la secuencia: ZN-19 (17 %) > ZNT (9 %) > ZAPS (5.8 %). Para $P > 50$ Torr la proporción de CO₂ adsorbido irreversiblemente para cada muestra permaneció constante. Se evaluó, asimismo, la adsorción irreversible a una presión de 0.4 Torr, estableciéndose la secuencia: ZN-19 (31 %) > ZAPS (14 %) >> ZNT (≈ 0 %).

Como puede observarse, a presiones bajas (0.4 Torr), la proporción de la adsorción irreversible aumenta para ZN-19 y ZAPS, pero para ZNT prácticamente desaparece. El hecho de que la adsorción irreversible relativamente sea mayor a presiones bajas, es decir, a pequeños grados de cobertura, puede obedecer a que las moléculas de CO₂ ocupen los centros de adsorción (determinados cationes) más activos, lo que conduce a que sea más difícil desorberlas. Esta fuerte interacción entre las moléculas de CO₂ y los cationes presentes en la estructura de las zeolitas, es mucho mayor para ZN-19 que para las otras dos muestras.

Calores Isostéricos de la adsorción total de CO₂

La determinación del calor isostérico de adsorción se hizo, a partir de las isotermas de adsorción a 17 °C y 27 °C, aplicando la ecuación de Claussius-Clapeyron:

$$-\Delta H = Q_{iso} = R[(T_2 T_1)/(T_2 - T_1)] \ln(P_2/P_1)$$

De acuerdo con los resultados obtenidos (Fig. 3), la característica común de las tres muestras consiste en que el calor isostérico de adsorción se incrementa al aumentar la cantidad de sustancia adsorbida, es decir, existe una fuerte interacción adsorbato-adsorbato. En esta figura se observa que para ZN-19 y ZNT se obtiene un comportamiento muy similar, en cambio para ZAPS la curva $Q_{iso} = f(a)$ presenta dos máximos. Se observa también, que el aumento de la adsorción provoca un incremento del calor isostérico más marcado para ZNT y ZN-19 que para ZAPS. Estos resultados probablemente obedezcan a que ZAPS puede poseer una heterogeneidad energética mayor que las dos primeras, compensándose en mayor grado para esta muestra los dos factores siguientes: a) heterogeneidad energética (interacciones adsorbente-adsorbato) que conduce a la disminución del calor de adsorción; b) interacciones adsorbato-adsorbato, que conducen al aumento del calor de adsorción.

Por otro lado, el hecho de que el calor isostérico de adsorción (Fig. 3) en ZN-19 permanezca prácticamente invariable en la región de 0.3 a 1.0 mmol / g, probablemente esté obedeciendo a la ocupación, en esa región, de centros de adsorción de bajo potencial de adsorción; probablemente ya se hayan ocupado para $a < 0.3$ mmol / g los centros de adsorción más activos. Este razonamiento puede estar soportado por el hecho de que precisamente ZN-19 es la que presenta mayor proporción de adsorción irreversible. Desafortunadamente, para va-

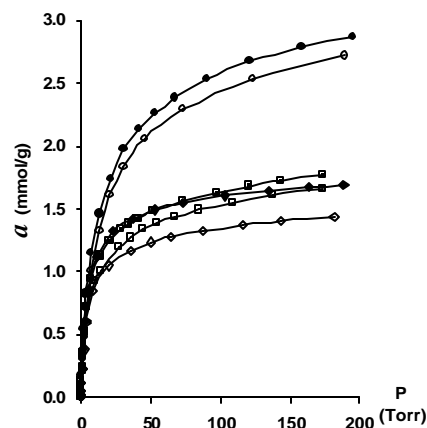


Fig. 2. Adsorción total (símbolos llenos) y reversible (símbolos vacíos) de CO₂ en (O) ZAPS, (■) ZNT, (◇) ZN-19 y a 27 °C.

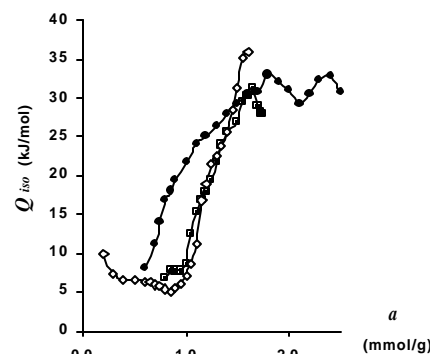


Fig. 3. Calores isostéricos de la adsorción total de CO₂ a partir de las isotermas a 17 y 27 °C en (●)ZAPS, (□)ZNT y (◇)ZN-19.

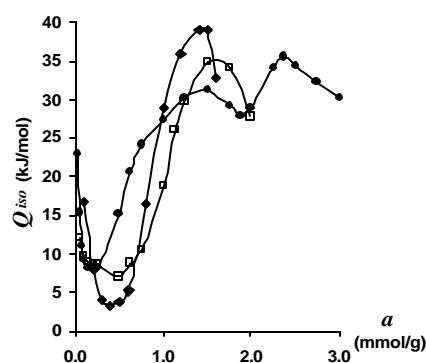


Fig. 4. Calores isostéricos de la adsorción total de CO₂ a partir de las isotermas a 0 y 20 °C en (●)ZAPS, (□)ZNT y (◆)ZN-19.

Tabla 1. Superficie específica (S , m² / g) y volumen de microporo (V_0 , cm³ / g) de los adsorbentes en estudio. Modelo: Langmuir (N₂, 75.5 K).

| Muestra | S | V_0 |
|---------|-----|--------|
| ZAPS | 509 | 0.1876 |
| ZNT | 325 | 0.1186 |
| ZN-19* | — | 0.1078 |
| CG | 688 | 0.2484 |

* V_0 por adsorción de H₂O ($T = \text{amb.}$)

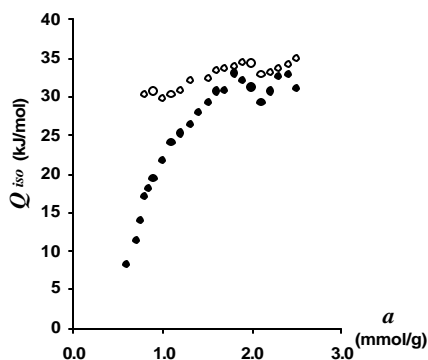


Fig. 5. Calores isostéricos de la adsorción total (●) y reversible (○) de CO_2 en ZAPS a partir de las isotermas a 17 y 27 °C.

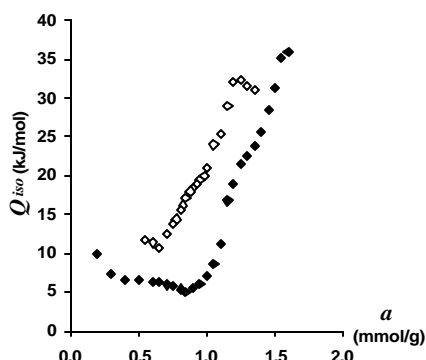


Fig. 6. Calores isostéricos de la adsorción total (◆) y reversible (◇) de CO_2 en ZN-19 a partir de las isotermas a 17 y 27 °C.

lores de $a < 0.3$ mmol / g, que corresponden a la adsorción irreversible en las tres muestras y, por lo tanto, donde se debería haber observado una disminución drástica del calor de adsorción, este no se pudo evaluar con una exactitud aceptable.

Con el fin de comparar estos resultados, se midieron los calores isostéricos a partir de las isotermas a 0 y 20 °C (Fig. 4), observándose un comportamiento muy similar al anterior. Sin embargo, estas curvas presentan una disminución inicial (para valores de $a < 0.3$) para las tres muestras, debido a las interacciones adsorbato-adsorbente y, posteriormente, un incremento a medida que aumenta la cantidad de sustancia adsorbida y por lo tanto la aparición de las interacciones adsorbato-adsorbato.

En la Tabla 2 se presentan los valores de la constante de Henry, calculados a partir de las isotermas de adsorción de CO_2 mediante la ecuación o isoterma de Henry a bajos grados de cobertura. Cabe mencionar que la muestra ZN-19 presenta el mayor valor en la constante de Henry para la adsorción total a 0 y 20 °C, lo que confirma que es esta muestra la que presenta mayores interacciones adsorbato-adsorbente, tal como se puso de manifiesto al estudiar la adsorción irreversible y es por tanto la que presenta una mayor disminución en el calor isostérico de adsorción a bajas presiones de equilibrio (Fig. 4).

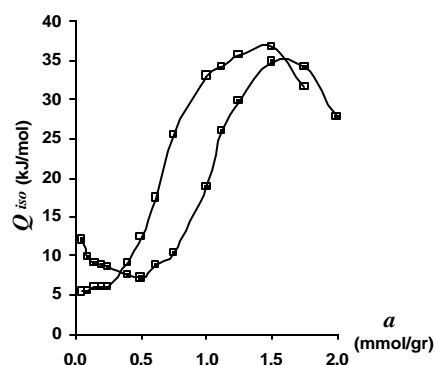


Fig. 7. Calores isostéricos de la adsorción total (■) y reversible (□) de CO_2 en ZNT a partir de las isotermas a 0 y 20 °C.

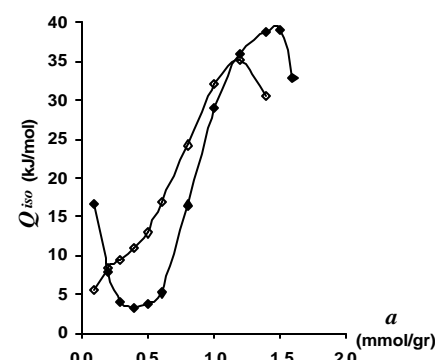


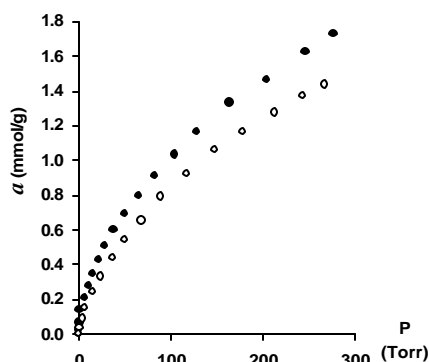
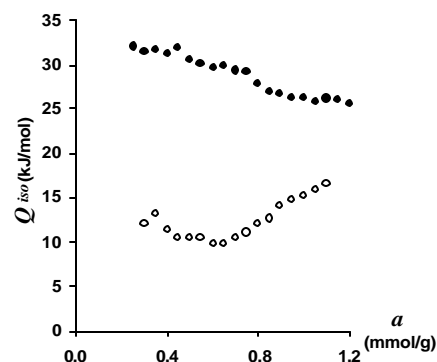
Fig. 8. Calores isostéricos de la adsorción total (◆) y reversible (◇) de CO_2 en ZN-19 a partir de las isotermas a 0 y 20 °C.

Calores Isostéricos de la adsorción reversible de CO_2

El objetivo de este estudio consistió en evaluar la influencia de la adsorción irreversible en las propiedades energéticas del proceso de adsorción. A diferencia de la medición del calor isostérico de la adsorción total, ahora se determina el calor de adsorción en las muestras que contenían previamente moléculas de CO_2 adsorbidas irreversiblemente. Los resultados (Figs. 5 y 6) revelan que la cantidad preadsorbida irreversiblemente influye en el comportamiento de la curva $Q_{iso} = f(a)$. Es interesante observar de las figuras que los calores isostéricos de la adsorción reversible, a una determinada cantidad de CO_2 adsorbido, adquieren valores más altos que los de la adsorción total (reversible + irreversible). El aumento del calor isostérico de la adsorción reversible, respecto al de la adsorción total, probablemente obedezca a que los cuadrupolos ($-\text{O}-\text{CC}^{++}-\text{O}-$) de la molécula preadsorbida y el de la molécula que proviene desde la fase gaseosa se orientan favorablemente entre sí, provocando el surgimiento de fuerzas electrostáticas de atracción, es decir, surgen mayores interacciones adsorbato-adsorbato. Además, si tenemos en cuenta que la superficie ya está cubierta por una capa de adsorbato (superficie más homogénea), es muy probable que en este proceso las interacciones adsorbato-adsorbente disminuyan considerablemente, lo cual puede estar soportado por el hecho de que la constante de Henry para la adsorción reversible de CO_2 a 17 y 27 °C en

Tabla 2. Valores de la constantes de Henry para la adsorción de CO₂.

| Muestra | 0°C | | 17°C | | 20°C | | 27°C | |
|---------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | Total | Rev | Total | Rev | Total | Rev | Total | Rev |
| ZAPS | 0.221 | — | 0.148 | 0.108 | 0.206 | — | 0.137 | 0.127 |
| ZNT | 0.354 | 0.333 | 0.167 | 0.139 | 0.400 | 0.306 | 0.159 | 0.138 |
| ZN-19 | 0.417 | 0.399 | 0.174 | 0.149 | 0.490 | 0.421 | 0.168 | 0.149 |

**Fig. 9.** Isotermas de adsorción total (●) y reversible (○) de CO₂ en CG a 17 °C.**Fig. 10.** Calores isotéricos de la adsorción total (●) y reversible (○) de CO₂ en carbón activado CG a partir de las isotermas a 17 y 27 °C.

estas muestras disminuye aproximadamente en un 15 % en promedio con respecto a la adsorción total. Estos dos fenómenos, por tanto, conducen a un aumento del calor isotérico de la adsorción reversible.

Es interesante observar de la Fig. 5, que el calor isotérico de la adsorción reversible en ZAPS prácticamente permanece constante. Es decir, las moléculas adsorbidas irreversiblemente hicieron a la superficie más homogénea energéticamente.

En las Figs. 7 y 8 se muestran los resultados obtenidos a 0 y 20 °C para la mordenita y clinoptilolita, respectivamente. En ninguna de las dos muestras se observa la disminución inicial del calor isotérico de la adsorción reversible, como es el caso de la adsorción total, debido a que en esta última predominan las interacciones adsorbente-adsorbato, mientras que en la adsorción reversible no pueden participar los centros de adsorción más activos, ya que éstos se encuentran ocupados previamente por las moléculas adsorbidas irreversiblemente; este hecho se pone de manifiesto con la disminución de los valores de la constante de Henry para la adsorción reversible de CO₂ a 0 y 20 °C en estas muestras, con respecto a la adsorción total (Tabla 2).

Adsorción de CO₂ en carbón activado CG

En la discusión de la Fig. 1 se comparó la capacidad que presenta el carbón activado CG de adsorber CO₂ con la de las zeolitas. El estudio de la adsorción reversible del CO₂ en CG (Fig. 9) reveló que existe una cantidad de adsorción irreversible proporcionalmente casi igual a la registrada para las zeolitas. Este hecho experimental puede obedecer a la existencia en la superficie del carbón de centros activos de adsorción con los cuales la molécula de CO₂ interacciona fuertemente. Se sabe que en los carbones activados existen “grupos superficiales de oxígeno” [9], por lo que estos pueden servir como

centros activos para la adsorción del CO₂. Por otro lado, el hecho de que el carbón activado CG presente menor capacidad de adsorber CO₂ que las zeolitas (Fig. 1), probablemente obedezca a que la cantidad de los centros activos de adsorción por unidad de superficie (concentración superficial de los centros activos) en el carbón CG sea menor que en las zeolitas.

En la Fig. 10 se presenta el calor isotérico de adsorción total y reversible de CO₂ en CG en función de la cantidad de sustancia adsorbida. A diferencia de lo observado para las zeolitas, el calor isotérico de la adsorción reversible adquiere valores inferiores a los de la adsorción total. Es evidente que la superficie del carbón es más homogénea energéticamente que la de las zeolitas, ya que el calor isotérico de la adsorción total en CG no presenta extremos de la función $Q_{iso} = f(a)$, observándose una leve y paulatina disminución al aumentar la cantidad de sustancia absorbida. Por otro lado, el hecho de que los valores de los calores isotéricos de la adsorción reversible sean menores que los de la adsorción total puede obedecer a que la concentración superficial de centros de adsorción es muy baja en comparación con la de las zeolitas. El calor isotérico de la adsorción reversible permanece prácticamente constante al inicio y, al aumentar la cantidad de sustancia adsorbida aparece un aumento por las interacciones adsorbato-adsorbato, pero este aumento no es tan brusco como en el caso de las zeolitas.

Conclusiones

Se estableció que el CO₂ en la erionita se adsorbe en mayores cantidades que en la mordenita y la clinoptilolita, debido a que la primera posee una densidad catiónica y volumen de microporo mayor que las otras dos muestras. El hecho de que el car-

bón activado CG presente menor capacidad de adsorber CO₂ que las zeolitas, probablemente esté obedeciendo a que la cantidad de los centros activos de adsorción por la unidad de superficie en el carbón CG sea menor que en las zeolitas. La muestra ZAPS presentó el mayor de los calores isostéricos de adsorción total, debido probablemente, a que esta muestra puede poseer una heterogeneidad energética mayor que las otras muestras. Los calores isostéricos de la adsorción reversible en las zeolitas incrementan con respecto a los calores de la adsorción total, debido a que en este caso se han reducido las interacciones adsorbato-adsorbente y por tanto predominan las interacciones adsorbato-adsorbato.

Referencias

1. Sircar, S.; Mohr, R.; Ristic, C.; Rao, M.B. *J. Phys. Chem. B*, **1999**, *103*, 6539-6541.
2. Sircar, S.; Pressure Swing Adsorptions Research Needs in Industry. In: "*Fundamentals of Adsorption, Proceedings of Engineering Foundation Conference held at Sonthofen*", Germany; Mersmann, A. B., *et al.*, Eds., Engineering Foundation: New York, **1991**, 815.
3. Hartzog, D. G.; Sircar, S. *Adsorption*, **1995**, *1*, 133.
4. Siperstein, F.; Gorte, R.J.; Myers, A. L. *Langmuir*, **1999**, *15*, 1570-1576.
5. Sircar, S.; Rao, M.B., in: *Surfaces of Nanoparticles in Porous Materials*, Schwarz, J.A.; Contescu, C., Ed., Marcel and Dekker, New York, **1999**.
6. Cao, D.V.; Sircar, S. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2001**, *40*, 156.
7. Hernández-Huesca R.; Díaz L.; Aguilar-Armenta G. *Separation and Purification Technology*. **1999**, *15*, 163-173.
8. Breck, D.W., *Zeolite Molecular Sieves*. Wiley-Interscience Publication. New York, **1974**.
9. Molina-Sabio, M.; Muñecas-Vidal, M.A.; Rodríguez-Reinoso F., in: "Characterization of Porous Solids II" (1992), p. 329-339. *Proceedings of the IUPAC Symposium (COPS II)*, Alicante, Spain. Elsevier Science Publishers, **1990**.