

Comparación de la capacidad de secuestro de CO₂ en Clinoptilolita, Epistilbita, Erionita, Mordenita y Caolinita como constituyentes del suelo

K. Quiroz*, M.A. Hernández^β

*Posgrado en Manejo Sostenible de Agroecosistemas, ICUAP, Universidad Autónoma de Puebla
Puebla, México.*

R. Portillo

*Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Puebla
Puebla, México.*

F. Rojas

*Departamento de Química, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa
Apdo. Postal 55534, México 09340, D.F., México.*

E. Rubio

*Centro Universitario de Vinculación y Transferencia de Tecnología, Universidad Autónoma de Puebla
Puebla, México.*

V. Petranovskii^β

*Centro de Nanociencias y Nanotecnología, Universidad Nacional Autónoma de México,
Ensenada, B.C, México.*

^β *Departamento de Investigación en Zeolitas, ICUAP, Universidad Autónoma de Puebla
Puebla, México.*

(Received: July 9th, 2015; Accepted: May 5th, 2016)

Se presentan resultados experimentales de adsorción de CO₂ a distintas temperaturas (463-583 K) en zeolitas naturales clinoptilolita, mordenita, erionita, epistilbita y en la arcilla caolinita para comparar sus capacidades de adsorción y propiedades texturales. Fueron evaluadas energías estándar de adsorción y el grado de interacción de CO₂ con las zeolitas a través de la evolución de los calores isostéricos de adsorción. Los materiales se caracterizaron por difracción de Rayos X, microscopía electrónica de barrido y espectroscopia de dispersión de energía; su textura se determinó por la adsorción de nitrógeno. Se calculó la superficie específica por los métodos BET y Langmuir. El volumen total de poro (V_Σ) fue evaluado por la ecuación de Gurvitsch.

Palabras clave: CO₂; zeolitas; caolinita; adsorción; suelos.

Experimental results of CO₂ adsorption at different temperatures (463-583 K) are presented for natural zeolites clinoptilolite, mordenite, erionite, epistilbite, and kaolinite clay in order to compare their adsorption capacities and textural properties. Complementarily were assessed standard adsorption energies and the degree of interaction of CO₂ with zeolites through the evolution of isosteric heats of adsorption. The materials were characterized by X-ray diffraction, energy dispersive spectroscopy, while their textural properties were determined by nitrogen adsorption. The specific surface area was calculated by BET and Langmuir methods. The total pore volume (V_Σ) was evaluated by the Gurvitsch equation.

Keywords: CO₂; zeolites; kaolinite; adsorption; soils.

Introducción

Desde hace tiempo ha sido reconocido por diversos autores que las emisiones de CO₂ pueden ser mitigadas disminuyendo las fuentes de emisión o incrementando la existencia de sumideros como los suelos agrícolas [1]. También ha sido reconocido que los suelos agrícolas están entre los mayores depósitos de carbono del planeta, teniendo un gran potencial para expandir el secuestro de CO₂ y de esta manera mitigar las concentraciones atmosféricas de CO₂ [2]. El secuestro de dióxido de carbono en los suelos puede

depender de la estructura porosa de sus constituyentes y de la composición química de los componentes que constituyan a este suelo. El suelo puede ser considerado como un sistema poroso constituido de dos entidades fundamentales: una parte sólida y una parte porosa [3], Figura 1.

A las entidades huecas se les ha denominado en forma artificial como: poros, huecos, antros, cavidades, u oquedades [4]. La clasificación de los poros en función de su tamaño, forma, naturaleza de sitios o enlaces ayuda a anticipar el resultado de algunos fenómenos capilares o de otro tipo que ocurren dentro de las estructuras porosas.

* kdaroz@hotmail.com

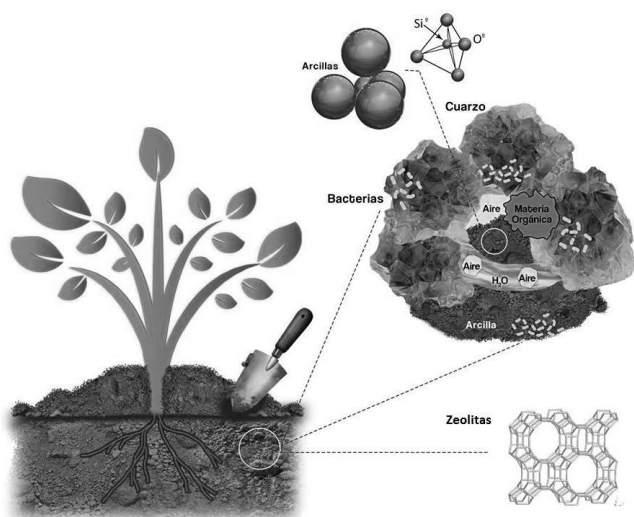


Figura 1. Partes constituyentes del suelo.

Normalmente los poros están siempre ocupados por uno o más fluidos como agua, aire, aceite o una mezcla de ellos, etc [5]. Los medios o sólidos porosos pueden ser de origen natural, como las rocas de la corteza terrestre o las sustancias provenientes de diversos organismos vegetales o animales, o el mismo suelo. Esta clase de sustratos también pueden ser creados por el hombre y posteriormente modificados mediante tratamientos térmicos (calcinación, sinterización) o mediante tratamientos químicos [6]. Es muy complicado catalogar los sólidos porosos dentro de tipos específicos de sustratos debido a las diferentes y complicadas geometrías que éstos pueden presentar. Sin embargo, los sólidos porosos han sido clasificados morfológicamente como corpusculares y esponjosos [7]. Los sólidos corpusculares están formados por corpúsculos sólidos que al empaquetarse de acuerdo a arreglos regulares o al azar originan huecos entre ellos. Los sólidos esponjosos consisten de huecos diseminados dentro de una matriz sólida; además no se pueden identificar partículas sólidas individuales dentro de ellos. De acuerdo a la amplitud W de los huecos o poros en cuestión, ellos pueden ser clasificados como: microporos ($W < 2$ nm), mesoporos ($2 \text{ nm} < W < 50$ nm) y macroporos ($W > 50$ nm) [8].

Los microporos, a su vez, presentan dos subgrupos llamados ultramicroporos ($W < 0.7$ nm) y supermicroporos ($0.7 < W < 2$ nm). Esta clasificación está basada en análisis de tamaño de poros procedentes de estudios de adsorción de N_2 a su temperatura normal de ebullición y en el grosor estadístico t , de las capas de moléculas de N_2 adsorbidas en las paredes de los distintos poros [9]. Siendo las arcillas y las zeolitas una parte importante como constituyente de los suelos es imprescindible conocer los distintos fenómenos que están ocurriendo en este tipo de entidades porosas.

Las zeolitas son sólidos altamente cristalinos que están constituidos de microporos como integrantes primarios y de mesoporos como constituyentes secundarios. La mesoporosidad que pueden presentar estos sustratos se debe a la presencia de impurezas como arcillas y cuarzo en las rocas zeolíticas de origen natural y de fases amorfas que no alcanzan a cristalizar durante el periodo de síntesis en el caso

de las zeolitas sintéticas [10]. Tanto las zeolitas naturales como las arcillas existen en forma de yacimientos a cielo abierto en diferentes zonas de México. Los objetivos del presente trabajo son comparar los resultados experimentales de adsorción de CO_2 obtenidos por el método dinámico en zeolitas clinoptilolita, erionita, mordenita, epistilbita y la arcilla caolinita como partes constituyentes del suelo para establecer el orden de selectividad con respecto a este gas y proponerlos como sumideros para la captación de CO_2 .

Desarrollo experimental

En este trabajo se utilizan muestras de especímenes de zeolitas naturales sin ningún tratamiento adicional, originarios de yacimientos localizados en distintos puntos de la República Mexicana: erionita (ERIN) de Agua Prieta, Sonora, mordenita (MORN) de Cruillas, Tamaulipas, clinoptilolita (CLIN) de Tehuacán, Puebla, epistilbita (EPIN) de Zapopan, Jalisco y la arcilla caolinita (CAON) de San Juan Amecac, Puebla. Las muestras están etiquetadas conforme a los códigos de tres letras de la Asociación Internacional de Zeolitas [11], seguidas con la letra "N" subrayando su origen natural. Los gases usados (He , N_2 y CO_2) son de ultra-alta pureza (99.99 %) y fueron suministrados por LINDE. Las características estructurales de las zeolitas y arcillas empleadas en este trabajo están reportadas en la Tabla 1 [12,13].

Tabla 1. Fórmulas y estructuras de los materiales adsorbentes [10,11].

Nombre (Fórmula)	Estructura
Erionita ((Ca,K ₂ ,Na ₂) _{2.5} (Si ₂₆ Al ₁₀)O ₇₂ ·28H ₂ O)	
Epistilbita (Ca ₃ (Si ₁₈ Al ₆)O ₄₈ ·16H ₂ O)	
Mordenita ((Ca,K ₂ ,Na ₂) ₄ (Al ₈ Si ₄₀)O ₉₆ ·28H ₂ O)	
Clinoptilolita ((Ca,K ₂ ,Na ₂) ₃ (Si ₃₀ Al ₆)O ₇₂ ·20H ₂ O)	
Caolinita (Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄)	

Patrones de difracción de rayos X se obtuvieron en un difractor Siemens D-500 que emplea una radiación Cu- K_{α} con longitud de onda λ de 1.54 Å. Las fases cristalinas presentes en las muestras 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).

Las imágenes SEM se obtuvieron mediante un microscopio electrónico de barrido Jeol, modelo JSM-5300, equipado con un espectrómetro de energía dispersiva (EDS por sus siglas en inglés), el cual permitió una determinación de la composición local sobre la superficie de las muestras.

Las isothermas de adsorción de N_2 fueron medidas a la temperatura 76.4 K de ebullición de nitrógeno líquido a las condiciones de altitud 2160 metros sobre nivel del mar de la Ciudad de Puebla, México en un instrumento volumétrico automático de sorción Quantachrome AutoSorb-AS1. Las isothermas se determinaron en el intervalo de presiones relativas $p/p^0 = [10^{-5}, 0.995]$; la presión de saturación p^0 fue registrada continuamente durante el curso de las medidas de adsorción. Antes de la adsorción, las partículas de zeolita o arcilla de malla 60-80 fueron desgasificadas a 623 K durante 20 h a una presión inferior a 10^{-6} Torr.

Los experimentos de adsorción de CO_2 a diversas temperaturas (463-583 K) sobre los substratos fueron realizados en un cromatógrafo Gow-Mac 350 equipado con un detector de conductividad térmica. Las columnas cromatográficas de acero inoxidable (diámetro interno = 5 mm y longitud = 50 cm) fueron empacadas con gránulos de muestra equivalentes a tamaños de malla 60 – 80. Antes de la adsorción cada muestra es pretratada in situ bajo un flujo de He a 573 K durante 8 horas. Posteriormente, distintos volúmenes de CO_2 fueron dosificados en la columna empacada con las muestras con el fin de medir el tiempo de retención asociado. Las evaluaciones de la cantidad adsorbida en función de la presión se realizaron aplicando el método de picos cromatográficos máximos [14] (GC peak máxima method), empleando helio ($30 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$) como gas acarreador.

Los datos de adsorción del CO_2 a bajas presiones fueron evaluados a través de la ecuación de Freundlich en su forma lineal con el fin de determinar los parámetros de adsorción pertinentes. La ecuación [15] puede ser escrita como:

$$a = K_F p^{1/n} \quad (n > 1), \quad (1)$$

Donde a son los moles de adsorbato en el sólido a la presión p , K_F es la constante de adsorción de Freundlich, y n es un factor exponencial.

En esta zona se evaluaron las constantes de Henry (K_H) [16], a diferentes temperaturas para los adsorbentes en estudio de acuerdo a la siguiente expresión.

$$K_H = \lim_{p \rightarrow 0} \left(\frac{a}{a_m p} \right) \quad (2)$$

Donde a representa la cantidad adsorbida a la presión p y a_m es la capacidad en la monocapa evaluada a partir de la ecuación de Langmuir [17]:

$$\theta = \frac{a}{a_m} = \frac{kp}{1+kp} \quad (3)$$

Donde $a_m k = K_H$, lo anterior puede ser comprobado graficando $1/a$ vs $1/p$:

$$\frac{1}{a} = \frac{1}{a_m} + \frac{1}{a_m k p} \quad (4)$$

Los valores de las energías de adsorción estándar ($-\Delta U_0$) fueron evaluados a partir de la dependencia de la temperatura de las constantes de Henry, una relación que supone ser consistente con una forma tradicional de la ecuación de Van't Hoff:

$$\frac{\partial \ln K_H}{\partial T} = \frac{\Delta U_0}{RT^2}; \quad K_H = K_0 \exp(-\Delta U_0 / RT) \quad (5)$$

donde $\Delta U_0 = \Delta H_0 + RT$; ΔH_0 es la entalpía de adsorción estándar, R es la constante universal de los gases, y K_0 es el factor pre-exponencial de la ecuación Van't Hoff. Por su parte, el calor isostérico de adsorción (q_{st} , Kj mol^{-1}) a diferentes cantidades de sustancia adsorbida puede ser evaluado a partir de los datos experimentales de las isothermas de adsorción a través de la ecuación de Clausius-Clapeyron [18]:

$$\left[\frac{\partial \ln p}{\partial T} \right]_a = \frac{q_{st}(a)}{RT^2} \quad (6)$$

Donde p y T son la presión de equilibrio y T es la temperatura a una cantidad de sustancia adsorbida (a).

Resultados y discusión

En la Figura 2 se presenta el patrón de difracción de las muestras en estudio. Se observa que la muestra CLIN exhibe la presencia mayoritaria de la zeolita clinoptilolita (tarjeta JCPDS 3-0427), más cuarzo en $20\sim 27^\circ$ (JCPDS 3-0427) y pequeñas cantidades de montmorillonita (JCPDS 29-1498). Las señales características para CLI están ubicadas en 2θ : $9.85^\circ, 11.08^\circ, 13.03^\circ, 14.84^\circ, 16.86^\circ, 17.02^\circ, 19.04^\circ, 20.73^\circ, 22.35^\circ, 23.88^\circ, 25.42^\circ, 26.24^\circ, 27.00^\circ, 28.09^\circ, 30.01^\circ, 32.31^\circ, 32.57^\circ, 34.80^\circ$ [3].

El patrón de DRX de MORN (Figura 2) es típico de mordenita (JCPDS 29-1257) [19]. Los picos en su patrón son agudos, mostrando la buena cristalinidad del substrato. Los picos característicos de la mordenita aparecen a los valores de siguientes 2θ : $6.59^\circ, 9.85^\circ, 13.56^\circ, 15.38^\circ, 19.70^\circ, 22.35^\circ, 25.69^\circ, 26.45^\circ, 27.96^\circ$ y 30.99° [19].

También, se observa la presencia de cuarzo en $20\sim 27^\circ$ y pequeñas cantidades de caolinita (JCPDS 001-0527).

Para EPIN (Figura 2) el patrón de DRX indica la presencia de impurezas pequeñas de mordenita y cuarzo. En general, todas las muestras de la epistilbita presentan una notable cristalinidad con patrones de difracción relativamente agudos. Las señales características para EPI están ubicadas en 2θ : $9.97^\circ, 22.96^\circ, 25.85^\circ, 29.96^\circ, 39.99^\circ, 47.72^\circ, 60.0^\circ$ [20].

El patrón de DRX de la erionita natural (ERIN) (Figura 2) demuestra las señales características ubicadas en siguientes 2θ : $7.7^\circ, 9.7^\circ, 11.76^\circ, 13.34^\circ, 19.44^\circ, 20.7^\circ, 21.3^\circ, 22.48^\circ, 23.48^\circ, 25.17^\circ, 27.05^\circ, 28^\circ, 30.43^\circ, 31.42^\circ, 32^\circ, 33.41^\circ$ y

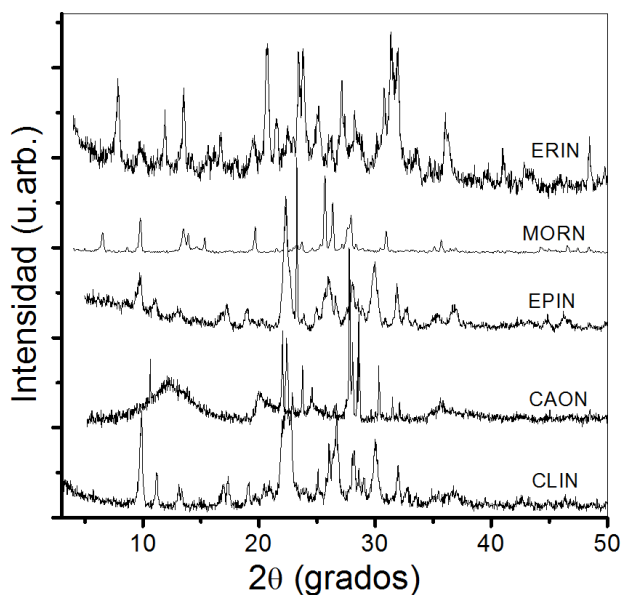


Figura 2. Patrones de difracción de Rayos X en zeolitas y arcillas.

35.89° [21].

Finalmente, el patrón de difracción correspondiente a la arcilla indica que la muestra está constituida de caolinita (JCPDS 001-0527), más cuarzo y albita (JCPDS 01-071-1150) (Figura 2). Las señales características están ubicadas en 2θ: 12.42°, 19.96°, 22.02°, 23.47°, 27.69°, 30.44°, 31.89°, 35.53° y 53.26° [22].

Las micrografías de las muestras (Figura 3) visualizan agregados de cristales en forma de bloques en el caso de la mordenita MORN y epistilbita EPIN, en el caso de la erionita ERIN se observan tetraedros, cubos y placas conjuntas correspondientes a su estructura, mientras que para la clinoptilolita CLIN se observan cristales con geometrías diversas y para CAON se muestran rendijas paralelas delgadas y otros agregados de partículas del suelo.

De los datos de composición química evaluados por EDS (Tabla 2) se puede observar el establecimiento de la siguiente secuencia de la relación Si/Al: MORN>CLIN>ERIN>EPIN>CAON. En cuanto a Fe₂O₃ la secuencia es: EPIN>CAON>ERIN>CLIN> MORN. Por su parte para CaO: CLIN>CAON>MORN>EPIN>ERIN, y finalmente para Na₂O la secuencia es: MORN>ERIN>CLIN>CAON>EPIN.

Las isothermas de adsorción de N₂ en los sólidos estudiados se exponen en la Figura 4. Mientras que las isothermas de las MORN y ERIN constituyen una combinación de isothermas del Tipo I-IV dentro de la clasificación de la IUPAC [23], las isothermas de las zeolitas CLIN, EPIN y de la arcilla CAON dentro de esta misma clasificación corresponden a un Tipo IV puro.

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 isothermas de adsorción que se 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

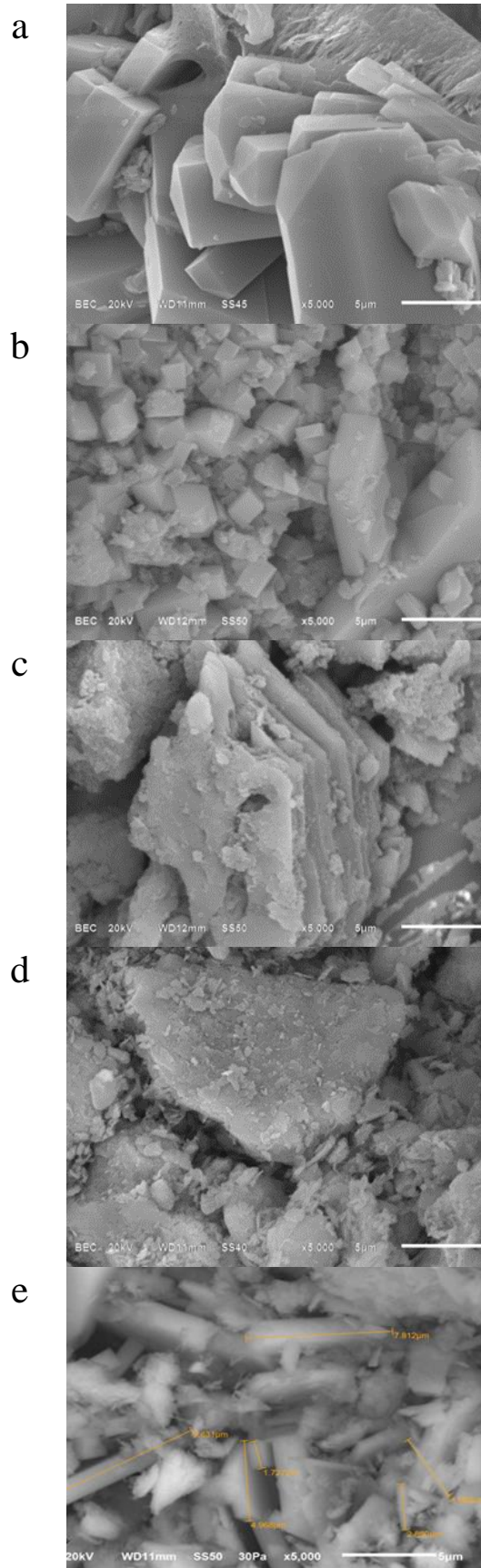


Figura 3. Imágenes de SEM de zeolitas y arcilla: a) Mordenita, b) Erionita, c) Caolinita, d) Clinoptilolita y e) Epistilbita.

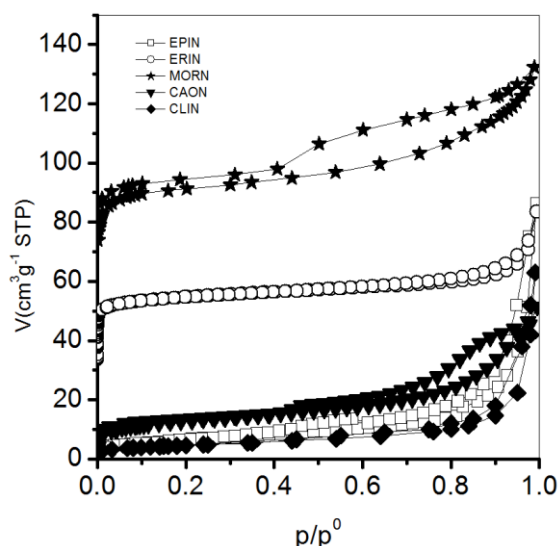


Figura 4. Isothermas de adsorción de N₂ a 77 K en zeolitas y arcillas.

desarrollan en los mesoporos o porosidad secundaria de las zeolitas naturales. La forma híbrida I-IV de las isothermas de adsorción de las zeolitas naturales ERIN y MORN puede ser debida a la presencia de impurezas y materiales amorfos (arcillas, cuarzo, etc.) mezclados con los adsorbentes microporosos. Por su parte las isothermas de adsorción de EPIN, CLIN y CAON describen la formación de un ciclo de histéresis tipo H3 característico por la presencia de poros en forma de placas paralelas o de rendija.

En la Tabla 3 se reportan los resultados texturales (áreas superficiales, volúmenes y diámetros de poro) obtenidos del análisis de las isothermas N₂. Se establece el siguiente orden secuencial con respecto a la superficie específica evaluada por el método BET (A_{SBET}): MORN > ERIN > EPIN > CAON > CLIN. Un comportamiento similar lo presenta el volumen total de poros V_{Σ} el cual fue evaluado a $p/p^0 = 0.95$ por la regla de Gurvitsch [24]. Se observa que los valores de la constante C_B de la ecuación BET adquiere valores negativos para las zeolitas ERIN, MORN y EPIN mostrando una inoperancia de este modelo teórico de adsorción. 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.

Tabla 2. Composición química en zeolitas y arcillas (% en peso), EDS.

	CLIN	CAON	ERIN	EPIN	MORN
SiO ₂	67.07	33.39	54.85	45.38	72.12
Al ₂ O ₃	11.31	17.12	11.21	18.03	11.96
Fe ₂ O ₃	1.21	2.52	1.8	3.67	0.83
CaO	3.57	2.76	1.22	1.38	1.94
MgO	0.68	-	1.19	0.66	-
Na ₂ O	2.90	2.52	3.69	1.65	5.98
K ₂ O	0.52	-	2.31	-	1.25
Si/Al	5.93	1.95	4.89	2.516	6.01
PxC	6.81	39.74	18.84	29.23	5.92

Tabla 3. Parámetros de adsorción de zeolitas y arcilla

Adsorbente	A_{SL} (m ² g ⁻¹)	A_{SB} (m ² g ⁻¹)	C_B	V_{Σ} (cm ³ g ⁻¹)	$D_{p_{BJH}}$ (nm)
CLIN	21	13	65	0.031	3.51
ERIN	244	169	-70	0.101	---
EPIN	45	62	-111	0.048	1.77, 3.51
MORN	211	137	-120	0.106	3.51
CAON	66	45	270	0.064	3.51, 9.82

A_{SB} la superficie específica determinada por medio de la ecuación BET;
 A_{SL} es la superficie específica determinada por medio de la ecuación Langmuir;
 C_B es la constante de BET;
 V_{Σ} el volumen total de poro;
 $D_{p_{BJH}}$ el diámetro de poro calculado por el método BJH.

Por su parte, los valores de las propiedades texturales de la arcilla CAON y las zeolitas CLIN se describen adecuadamente con la ecuación BET. La Figura 5 muestra las curvas de distribución de los mesoporos obtenidas utilizando la ecuación BJH. La zeolita MORN muestra una distribución unimodal bien definida con diámetros de poro ~3.5 nm, mientras que las zeolitas EPIN y CLIN exhiben un carácter bimodal, con valores en 1.77 y 3.5 nm. Comportamiento similar lo exhibe la arcilla CAON pero con valores ubicados en 3.5 y 9.8 nm. Finalmente los valores de la zeolita ERIN no se adaptaron a esta ecuación en virtud de una ausencia considerable de mesoporos.

El método dinámico de cromatografía de gases a grados de cobertura nulos fue utilizado para evaluar las isothermas de adsorción obtenidas de los datos de las curvas de elución del CO₂ sobre las muestras usadas en este estudio. Isothermas de adsorción de CO₂ a diferentes temperaturas son presentadas en la Figura 6. Se observa que a una $p = 20$ mmHg se establece la siguiente secuencia en cuanto a la cantidad de sustancia adsorbida a 473 K: ERIN > EPIN > CAON > MORN > CLIN; a 523 K: EPIN > ERIN > CAON > MORN > CLIN; y finalmente a 573 K la secuencia es la siguiente: EPIN > ERIN = CAON > MORN > CLIN.

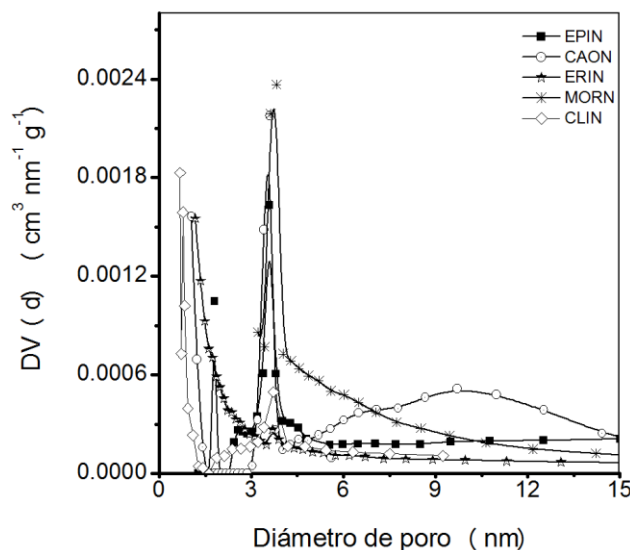


Figura 5. Distribución de poros en sólidos estudiados, ecuación BJH.

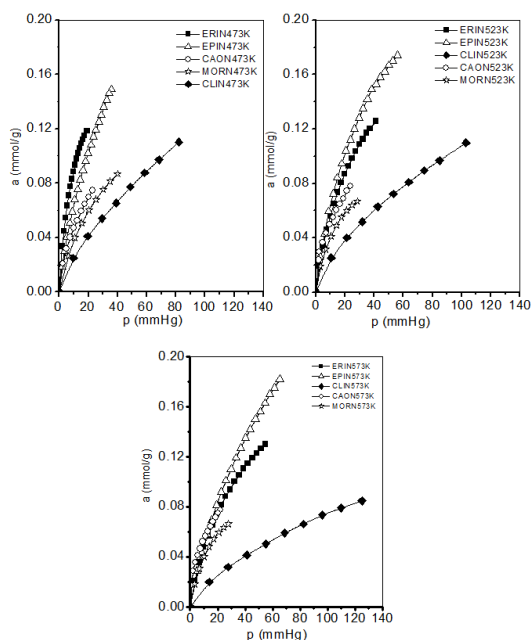


Figura 6. Isotermas de adsorción de CO₂ en los adsorbentes en estudio.

Los valores de las constantes de Langmuir K_L , Freundlich K_F y Henry K_H con sus respectivos coeficientes de correlación lineal están dados en la Tabla 4. Se observa que a bajas presiones las isotermas correspondientes a MORN y CAON son más notorias respecto a los demás adsorbentes, observándose que la mayor capacidad de adsorción lo presentan las zeolitas EPIN y ERIN en todo el intervalo de presiones y temperaturas estudiado.

En la Figura 7 se presentan los resultados de la variación del calor isostérico de adsorción q_{iso} de CO₂ en función de la cantidad adsorbida sobre CLIN, CAON, EPIN y MORN. El calor isostérico de adsorción de ERIN primero aumenta ligeramente al aumentar la cantidad de CO₂ adsorbido, y a medida que se incrementa la cantidad de sustancia adsorbida comienza a decrecer continuamente. El comportamiento de q_{st} en ERIN para $a > 0.03 \text{ mmol g}^{-1}$ es un fenómeno que se observa frecuentemente al estudiar la

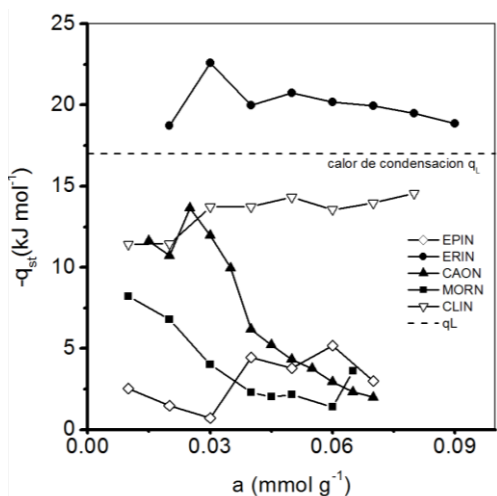


Figura 7. Calores isostéricos de adsorción de CO₂ sobre CLIN, CAON, ERIN, EPIN y MORN.

Tabla 4. Parámetros de adsorción de CO₂ a distintas temperaturas, ecuaciones de Freundlich, Langmuir y Henry.

T (K)	K_F	n	R_F	a_m	K_H	R_L
CLIN						
473	5.13	1.436	0.999	0.168	2.94	0.996
523	5.57	1.551	0.999	0.146	2.8	0.995
573	3.57	1.514	0.999	0.122	1.69	0.995
ERIN						
473	21.	1.636	0.988	0.155	20	0.996
523	11.	1.528	0.99	0.179	8	0.998
588	10	1.579	0.993	0.173	7	0.996
EPIN						
473	14	1.573	0.996	0.229	9.6	0.997
523	10	1.417	0.999	0.281	6.3	0.998
573	12	1.426	0.999	0.191	10.6	0.995
MORN						
473	3.8	1.651	0.988	0.010	5.19	0.999
523	3.86	1.718	0.989	0.009	6.7	0.998
573	3.73	1.574	0.990	0.014	7.27	0.999
CAON						
453	14.8	1.840	0.998	0.088	14	0.985
523	12.8	1.739	0.999	0.092	11	0.979
573	11.9	1.691	0.998	0.099	10	0.992

K_F y K_H : constantes de Freundlich y Henry, respectivamente; en $\times 10^3 \text{ mmHg}^{-1}$.
 a_m en mmol g^{-1}
 R_F y R_L : coeficientes de correlación lineal de Freundlich y Henry, respectivamente.

adsorción de gases y vapores en distintos adsorbentes naturales. La explicación clásica se fundamenta en que existen distintos sitios de adsorción desde un punto de vista energético, los cuales son ocupados jerárquicamente por las moléculas del adsorbato (desde los de mayor energía hasta los de menor energía), es decir la superficie es energéticamente heterogénea [25]. Se observa que los valores de los q_{st} en esta zeolita exceden los valores del calor de licuefacción indicando el establecimiento de enlaces de tipo químico entre el CO₂ y los centros activos que están ubicados en el enrejado de esta zeolita. Similar comportamiento lo presenta la arcilla CAON y las zeolitas MORN y CLIN.

Los valores menores en el q_{st} lo presenta la zeolita EPIN. Para la adsorción a grados de cobertura bajos, el q_{st} está relacionado a la interacción entre la superficie del adsorbente y las fuerzas moleculares de adsorción. En esta zona, la accesibilidad y el tamaño de poro pueden ser factores importantes como es el caso para las zeolitas MORN, CLIN y EPIN, debido a que su porosidad está bloqueada por cuarzo (ver patrones de DRX) o en el caso de la arcilla por la presencia de albita y cuarzo.

En el caso de la zeolita ERIN estudiada, los resultados muestran que el q_{st} del CO₂ es muy alto en toda la zona de cobertura de adsorción. Las ligeras fluctuaciones en las curvas del q_{st} que exhiben todos los adsorbentes estudiados podrían ser relacionadas a interacciones laterales entre las moléculas adsorbidas o a efectos cooperativos entre estas mismas moléculas [26].

Estos resultados pueden ser explicados considerándose las propiedades físicas y químicas de la molécula de CO₂: su diámetro crítico es igual a 3.1 Å, con una polarizabilidad de 1.9 Å³ [27]. Este provoca que la molécula de dióxido de

Tabla 5. Calores isostéricos de adsorción de CO₂ en CLINA, CAON, ERIN, EPIN y MORN.

Adsorbente	- q_{st} (kJ mol ⁻¹)
CLIN	13.343
ERIN	20.059
EPIN	3.022
MORN	3.826
CAON	7.058
5A	20.79
13A	19.98
13X	19.96
SBA-15	30
Silicalita	20

carbón se ve influenciada en mayor grado por el campo eléctrico que crean los cationes presentes en el sólido. Es muy probable que las diferencias en las propiedades de este gas sean los responsables de que el CO₂ se adsorba en sitios poco accesibles y a que esta molécula interaccione más específicamente con el campo eléctrico de los iones de Na⁺ del sólido [28].

Los valores de los calores isostéricos (q_{st} , kJ mol⁻¹) de adsorción del CO₂ en las zeolitas estudiadas están dados en la Tabla 5. A manera de comparación en esta misma tabla están listados valores de calores isostéricos de adsorción en zeolitas 5A, 13A y 13X, además de materiales SBA-15 funcionalizados con aminas terciarias y que han sido reportados previamente [29,30]. De esta tabla se observa que los mayores valores corresponden a la zeolita ERIN.

Conclusiones

En este estudio, se observa que suelos deforestados y enriquecidos con zeolitas de origen natural pueden servir como sumideros muy eficientes para el secuestro de CO₂. La adsorción de este gas depende de la estructura y composición química de la zeolita y arcilla en cuestión. Las isotermas de adsorción de CO₂ determinadas experimentalmente en los diversos sustratos como componentes del suelo cumplen satisfactoriamente con los modelos de adsorción de Freundlich y Langmuir. Las interacciones obtenidas a través del cálculo de los calores de adsorción se incrementan a medida que se va incrementando la cantidad de sustancia adsorbida describiendo comportamientos heterogéneos. Las magnitudes del calor isostérico de CO₂ son diferentes para cada componente del suelo y están relacionadas directamente a las interacciones entre cierto tipo de centros de adsorción o cationes predominantes en cada zeolita o del caolín.

Referencias

[1]. E. Diaz, E. Muñoz, A. Vega, S. Ordoñez, *Ind. Eng. Chem. Res.* **47**, 412 (2008).
 [2]. P. Ravikovitch, B. Bogan, A. Neimark, *Environ. Sci. Technol.* **39**, 4990 (2005).

[3]. F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. Sing, *Adsorption by powders and porous solids* (Academic Press, London, 1999).
 [4]. L. López, M.A. Hernández, J. Ruiz, M. Carcaño, G. Medina, R. Portillo, J. Muñoz, *Terra Latinoamericana* **30**, 261(2012).
 [5]. W.J. Weber, W.L. Huang, *Environ. Sci. Technol.* **30**, 881 (1996).
 [6]. M.A. Hernández, F. Rojas, *Adsorption* **6**, 33 (2000).
 [7]. K.S.W. Sing, D.H. Everett, R. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniowska, *Pure Appl. Chem.* **57**, 603 (1985).
 [8]. K. Kaneko, in *Equilibria and Dynamics of Gas Adsorption on Solid Heterogeneous Surfaces*, W. Rudzinski, W. Steele, G. Zgrablich (Eds). (Elsevier, Amsterdam, 1994) p. 679.
 [9]. M.A. Hernández, R. Portillo, M. Salgado, F. Rojas, V. Petranovskii, G. Pérez, R. Salas. *Superficies y Vacío* **23**(S), 67 (2010).
 [10]. *Database of zeolite structures*, International Zeolite Association (Consultado el 27 de mayo de 2015).
 [11]. C. Baerlocher, L.B. McCusker, D.H. Olson, *Atlas of Zeolite Framework Types*, 6th revised ed. (Elsevier, Amsterdam, 2007).
 [12]. M.M.J. Treacy, J.B. Higgins, *Collection of simulated XRD powder patterns for zeolites*, 5th ed. (Elsevier, Amsterdam, 2007).
 [13]. B. Bozbiyik, T. Duerinack, J. Lannoeye, D.E. De Vos, G.V. Baron, J. F. M. Denayer, *Micropor. Mesopor. Mat.* **183**, 143 (2014).
 [14]. X. Canet, J. Nokerman, M. Frare, *Adsorption* **11**, 213(2005).
 [15]. D.M. Ruthven, B.K. Kaul, *Ind. Eng. Chem. Res.* **32**, 2047 (1993).
 [16]. V.R.Choudhary, K.Mantri, *Langmuir* **16**, 7031 (2000).
 [17]. J.A. Delgado, V.I. Águeda, M.A. Uguina, J.L. Sotelo, P. Brea, C.A. Grande, *Ind. Eng. Chem. Res.* **53**, 15414 (2014).
 [18]. A. Charkhi, M. Kazemeini, S. J.Ahmadi, S.A. Allahyari, *Adsorption* **18**, 75 (2012).
 [19]. M.A. Hernández, A.I. González, F. Rojas, V.H. Lara, F. Silva, *Ind. Eng. Chem. Res.* **44**, 2908 (2005).
 [20]. A. Susarrey-Arce, V. Petranovskii, M. Herrera-Zaldívar, M. A. Hernández-Espinosa, R. Portillo, W. de la Cruz. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **11**, 1 (2011).
 [21]. M.A. Hernández, F. Rojas, M.A. Salgado, R. Portillo, L. Corona, A. de la Cruz, *Zeolite 2014 – 9th International Conference on the Occurrence, Properties and Utilization of Natural Zeolites*, (Belgrado, Serbia, 2014) pp. 97-98.
 [22]. M.A. Hernandez, A. Pestryakov, R. Portillo, M.A. Salgado, F. Rojas, E. Rubio, S. Ruiz, V. Petranovskii, *Procedia Chem.* **15**, 33 (2015).
 [23]. B. Meroufue, O. Benali, M. Benyahia, Y. Benmoussa, M. A. Zenasni, *J. Mater. Environ. Sci.* **4**, 482 (2013).
 [24]. S.J. Gregg, K.S.W. Sing, *Adsorption, Surface Area and Porosity*, 2nd ed. (Academic Press, London, 1991).
 [25]. J.C. Groen, L.A. Pfeffer, J. Pérez-Ramírez, *Micropor. Mesopor. Mat.* **60**, 1 (2003).
 [26]. K.S.W. Sing, R.T. Williams, *Part. Part. Syst. Charact.* **21**, 71 (2004).
 [27]. M. A. Hernández, F. Rojas, R. Portillo, M.A. Salgado, E. Rubio, S. Ruiz, *Int. J. Nanotechnol.* **13**, 1 (2016).
 [28]. D.W. Breck, *Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry, and Use*, (John Wiley & Sons, New York, 1974), pp. 593–724.
 [29]. V. Petranovskii, E. Stoyanov, V. Gurin, A. Katada, M.A. Hernández, M. Avalos, *Rev. Mex. Fis.* **59**, 170 (2013).
 [30]. S.I. Garcés, J. Villarroel-Rocha, K. Sapag, S.A. Korili, A. Gil, *Ind. Eng. Chem. Res.* **52**, 6785 (2013).