

## ADSORCIÓN DE CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> Y CH<sub>4</sub> EN ZEOLITAS NATURALES DE PORO ANGOSTO

Rodolfo GARCÍA FRANCO<sup>1\*</sup>, Miguel Ángel HERNÁNDEZ<sup>2</sup>, Roberto PORTILLO REYES<sup>3</sup>, Vitalii PETRANOVSKI<sup>4</sup>, Efraín RUBIO<sup>5</sup> y Karla Fabiola QUIROZ ESTRADA<sup>6</sup>

<sup>1</sup> Facultad de Ingeniería Química, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, edificio 106H, Ciudad Universitaria, Av. Sn. Claudio y 18 Sur, Col. Jardines de San Manuel, 72570 Puebla, Puebla, México

<sup>2</sup> Departamento de Investigación en Zeolitas, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, edificio IC12, Ciudad Universitaria, Av. Sn. Claudio y 18 Sur, Col. Jardines de San Manuel, 72570 Puebla, Puebla, México

<sup>3</sup> Facultad de Ciencias Químicas, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, edificio 1FCQ-10, Ciudad Universitaria, Av. Sn. Claudio y 18 Sur, Col. Jardines de San Manuel, 72570 Puebla, Puebla, México

<sup>4</sup> Centro de Nanociencias y Nanotecnología, Departamento de Nanocatálisis, Universidad Nacional Autónoma de México, km 107 carretera Tijuana-Ensenada, 22800 Ensenada, Baja California, México

<sup>5</sup> Centro Universitario de Vinculación y Transferencia de Tecnología, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Ciudad Universitaria, Av. Sn. Claudio y 18 Sur, Col. Jardines de San Manuel, 72570 Puebla, Puebla, México

<sup>6</sup> Unidad Profesional Interdisciplinaria de Biotecnología, Instituto Politécnico Nacional, Av. Acueducto S/N, Barrio La Laguna Ticomán, 07340 Ciudad de México, México

\*Autor para correspondencia: rodo\_gf@hotmail.com

*(Recibido junio 2017; aceptado febrero 2018)*

Palabras clave: clinoptilolita, nanoporosidad, fisisorción, contaminación atmosférica

### RESUMEN

Se presentan los resultados de caracterización y adsorción de gases de bajo peso molecular en una zeolita natural proveniente de Escalerillas, San Luis Potosí, México. Este material fue sometido a diferentes tratamientos que mejoraron sus parámetros de textura y capacidad de adsorción, además de incrementar su relación Si/Al. Como resultado de dichos tratamientos se logró mejorar su capacidad de adsorción de gases como CH<sub>4</sub> y H<sub>2</sub>, obteniéndose calores de adsorción superiores a los reportados en algunos materiales híbridos. Sin embargo, mientras que la muestra natural (N) de partida adsorbió una mayor cantidad de CO<sub>2</sub> a temperaturas superiores a 548 K, las muestras modificadas químicamente presentaron un mejor comportamiento a temperaturas inferiores a 523 K.

Key words: clinoptilolite, nanoporosity, physisorption, atmospheric contamination

### ABSTRACT

The characteristics and results of gas adsorption on a natural zeolite from Escalerillas, San Luis Potosí, Mexico are presented. This material was subjected to various treatment methods that improved its texture parameters, adsorption capacity, and also increased the Si/Al atomic ratio in its composition. As a result of these treatments, the adsorption capacity of the zeolite with respect to CH<sub>4</sub> and H<sub>2</sub> has been improved, resulting in

higher adsorption heats than those given for some hybrid materials. However, although the natural sample (N) adsorbed more CO<sub>2</sub> at temperatures above 548 K, chemically modified samples showed better behavior at temperatures below 523 K.

## INTRODUCCIÓN

Los gases de efecto invernadero (GEI) han jugado un papel crucial a lo largo de la historia de nuestro planeta. Dichos gases tienen la función de regular la temperatura del planeta al ser almacenados en los océanos (en el caso particular del CO<sub>2</sub>). Sin la presencia de éstos, la temperatura media de la Tierra sería de -18 °C en vez de los 15 °C actuales (Gay y Estrada 2010).

Sin embargo, la tendencia creciente de las concentraciones de GEI claramente tiene efectos graves sobre el planeta, siendo el cambio climático la manifestación más notoria de ellos.

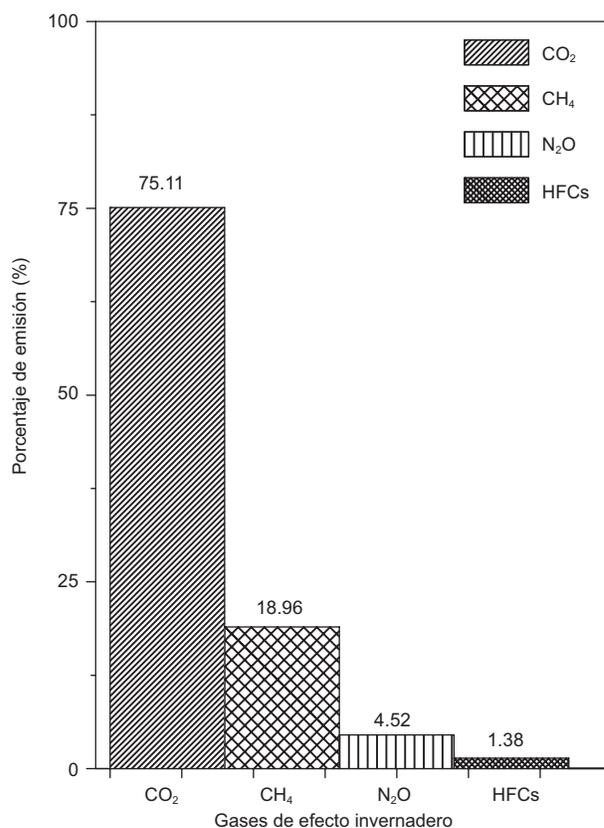
Las actividades antrópicas y el consumo indiscriminado de combustibles fósiles que se ha suscitado desde la Revolución Industrial son algunas de las principales causas del calentamiento global y de los cambios en la composición de la atmósfera, lo cual ha producido cambios irreversibles en los ecosistemas (Meehl et al. 2007).

Los contaminantes atmosféricos no sólo impactan indirectamente la salud de la población, al generar cambios en el clima; también tienen un efecto directo sobre los sistemas respiratorio y circulatorio ocasionado por la exposición a los mismos (Ballester 2005). Además, cierto porcentaje de mortalidad es atribuido a enfermedades producidas por efecto de la contaminación atmosférica.

La proporción de GEI presentes en la atmósfera (**Fig. 1**) indica que el CO<sub>2</sub> es el gas de efecto invernadero más abundante, seguido del CH<sub>4</sub>. Para mitigar este efecto se ha utilizado la adsorción de estos gases en estructuras nanoporosas. Ejemplos de aplicación de este tipo de métodos se han documentado desde hace tiempo. En algunos estudios se han utilizado zeolitas de poro amplio como las faujasitas (FAU) para retener CO<sub>2</sub> (Thang et al. 2014).

Se han realizado estudios en los que se emplea la zeolita sintética 5A para separar CO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub> de una corriente de gas de relleno sanitario con el propósito de recuperar el CH<sub>4</sub> (Mofarahi y Gholipour 2014).

Las zeolitas naturales como las del tipo clinoptilolita (HEU), mordenita (MOR) y erionita (ERI) también han sido evaluadas como adsorbentes de CO<sub>2</sub>, al igual que arcillas como la caolinita (Quiroz et al. 2016). También se ha estudiado la capacidad



**Fig. 1.** Porcentaje de gases de efecto invernadero en la atmósfera. Fuente: INECC (2016)

de adsorción de H<sub>2</sub> en otros materiales como los aluminofosfatos (Jhung et al. 2005).

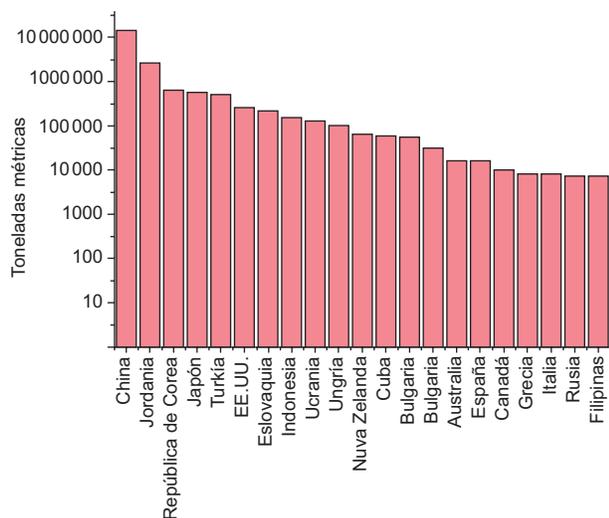
Otro ejemplo de aplicación de las zeolitas, además de la adsorción de GEI, es la adsorción de hidrocarburos como olefinas, parafinas y tolueno generados por la industria petroquímica y automóviles en zeolitas tipo ZSM-5, silicalita y HY (Migliardini et al. 2015).

Diversos autores han evaluado otras aplicaciones muy importantes de estos minerales, como la capacidad de disminución de crecimiento de colonias bacterianas utilizando zeolitas intercambiadas con cationes (Ag, Cu, Zn) (Rodríguez y Rodríguez 1997, Boschetto et al. 2012), además de su capacidad de remoción de Ag<sup>+</sup> (Leyva et al. 2005)

Actualmente, la Asociación Internacional de Zeolitas (IZA, por sus siglas en inglés) ha reportado 394 zeolitas sintéticas, entre las que destacan las de tipo

LTA, ZSM-5 y FAU (IZA 2017), además de 35 zeolitas naturales entre las que se incluyen la clinoptilolita (HEU), mordenita (MOR), erionita (ERI), epsitilbita (EPI) y chabazita (CHA), disponibles en yacimientos de México (Hernández et al. 2016a).

El volumen de zeolitas extraídas en 2012, de acuerdo con los datos reportados (Inglezakis y Zorpas 2012), se muestra en la **figura 2**. La producción mundial de zeolitas naturales es lo suficientemente grande, ya que sólo China produce más de 10<sup>7</sup> toneladas por año.

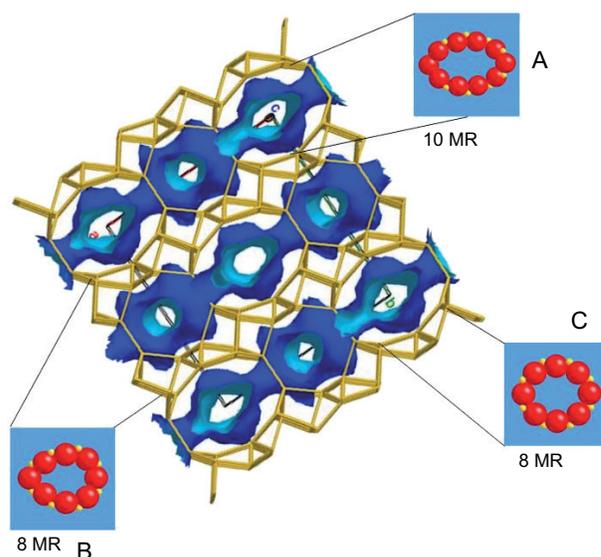


**Fig. 2.** Extracción mundial de zeolitas (Petranovskii y Hernández 2015)

En México, la producción anual de zeolitas varía de 2050 a 2150 toneladas desde 2014. En 2015 Puebla fue el estado con mayor producción a nivel nacional (SGM 2015). Aproximadamente un 33 % de dicha producción es destinado a la industria de la construcción.

Una de las zeolitas más importantes por su abundancia y disponibilidad en México es la del tipo clinoptilolita (Petranovskii y Hernández 2015). Cabe resaltar que ésta es estructuralmente similar a la del tipo HEU, cuya estructura se muestra en la **figura 3**.

Dicha zeolita está conformada por tres canales denominados A, B y C, el primero formado por anillos de 10 miembros con amplitud de 0.55 nm y los dos canales B y C por anillos de ocho miembros con amplitudes de 0.41 y 0.34 nm, respectivamente. Los dos primeros corren paralelos al mismo plano mientras que el C es perpendicular a éstos (Mumpton 1960). Ésta zeolita se diferencia de la HEU por su



**Fig. 3.** Estructura de la zeolita heulandita (HEU). A: canal A; B: canal B; C: canal C, y MR: número de miembros en los anillos de la estructura

mayor estabilidad térmica, dado que su estructura no colapsa al calentarse a temperaturas superiores a 350 °C debido a una mayor concentración de Ca en su estructura (Kirov y Filizova 2012).

Como se mencionó anteriormente, una de las principales aplicaciones de las zeolitas es la adsorción debido a la forma elíptica de sus anillos, los cuales son cavidades óptimas para el alojamiento de gases de bajo peso molecular mediante procesos de adsorción (Shang et al. 2012).

La eficiencia de un material como adsorbente está determinada por su superficie específica, por lo que los mejores adsorbentes son materiales altamente porosos, con partículas de tamaño fino y poro pequeño (Thommes et al. 2015).

Por otro lado, en aquellos procesos en los que se requiere un gran volumen de zeolitas, es recomendable utilizar zeolitas naturales debido a que éstas existen en grandes cantidades en el mundo.

Para determinar su pureza y la factibilidad de sus tratamientos purificantes es necesario aplicar técnicas de caracterización, sumándose a esto el hecho de que mientras más conocimiento se tenga del material original se podrán aprovechar de mejor manera sus propiedades (Rouquerol y Rouquerol 2014).

El objetivo del presente trabajo fue evaluar el comportamiento de la capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> y H<sub>2</sub> en una zeolita natural mexicana nanoporosa sometida a diferentes modificaciones físicas y químicas.

## MATERIALES Y MÉTODOS

La zeolita natural (N) utilizada en este trabajo provino de San Luis Potosí, México, la cual se manejó en un tamaño de malla de 0.3-0.18 mm y se sometió a tratamientos físicos (térmico) y químicos con soluciones de HCl a concentraciones 1N y 2N, las cuales fueron denominadas Z1 y Z2, respectivamente.

Las diferentes muestras obtenidas se caracterizaron mediante difracción de rayos X (DRX) para determinar las fases cristalinas presentes en la estructura de la zeolita, así como para determinar a qué tipo de zeolita pertenece al comparar las señales obtenidas con la base de datos del International Centre for Diffraction Data, compilada en el Powder Diffraction File.

La morfología de las partículas se obtuvo mediante microscopía de barrido de electrones (SEM, por sus siglas en inglés), mientras que la composición química de las zeolitas se determinó mediante espectroscopia de dispersión de energía (EDS, por sus siglas en inglés).

La porosidad de las zeolitas se determinó mediante adsorción de N<sub>2</sub> a 77 K. Esta técnica permitió obtener la superficie específica mediante los métodos Langmuir y BET, volumen y diámetro de poro, así como la distribución del tamaño de poro.

La capacidad de adsorción de los gases GEI fue evaluada mediante la técnica de cromatografía de gases, para lo que se utilizó un cromatógrafo Gow-Mac 69-350 equipado con un detector de conductividad térmica (TCD) y He como gas portador.

Los datos obtenidos experimentalmente fueron ajustados a los modelos de adsorción de Langmuir y Freundlich (ecuaciones 1 y 2, respectivamente).

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

donde  $a$  representa la cantidad adsorbida a la presión  $p$ ,  $a_m$  es la constante de Langmuir y  $k_p$  es la capacidad de adsorción en monocapa.

$$a = K_F p^{1/n} \quad (n > 1) \quad (2)$$

donde  $a$  representa a 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.

Los calores isostéricos de adsorción se determinaron mediante la ecuación de Clausius-Clapeyron (ecuación 3), con lo que se determinó el tipo de interacción ocurrida para cada gas.

$$-q_{st} = \frac{T_2 T_1}{T_2 - T_1} \ln \left( \frac{p_2}{p_1} \right) \quad (3)$$

donde  $T$  es la temperatura,  $p$  es la presión y  $-q_{st}$  es el calor isostérico expresado en (kJ/mol).

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Difracción de rayos X (DRX)

El patrón de DRX (Fig. 4) para las diferentes muestras permitió determinar que esta zeolita corresponde a la clinoptilolita (JCPDS 04-013-6126) con presencia de montmorillonita (JCPDS 29-1498) y cuarzo (JCPDS 3-0427) como materiales acompañantes (Treacy y Higgins 2001). Cabe aclarar que la clinoptilolita es estructuralmente similar a la heulandita, por lo que el estándar con el que se comparan las señales obtenidas corresponde al de esta última.

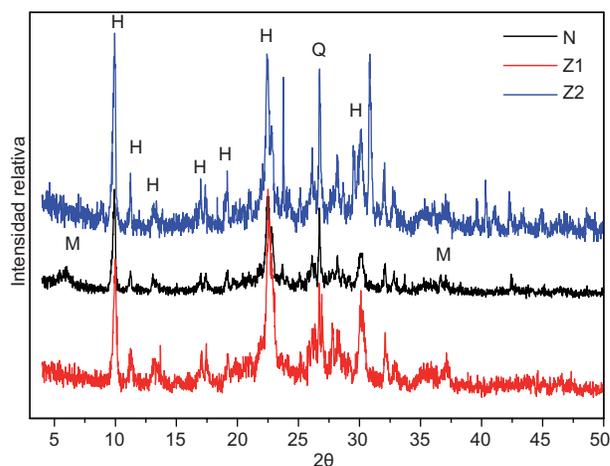


Fig. 4. Patrón de difracción de rayos X. M: montmorillonita, H: clinoptilolita, y Q: cuarzo

Se observó que los tratamientos químicos efectuados mejoraron la cristalinidad del material, lo cual se aprecia con mayor agudeza en varias señales como la ubicada en  $2\theta = 30^\circ$ , además de otras ubicadas en  $40 < 2\theta < 45$  correspondientes al cuarzo. Esto se debe a la remoción de materiales acompañantes tales como arcillas y silice amorfa por efecto de dichas modificaciones.

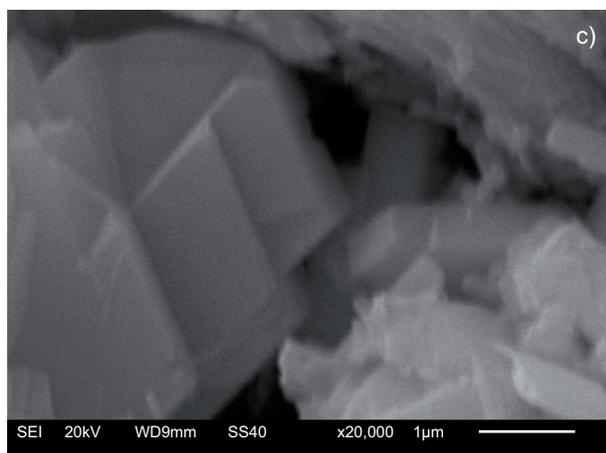
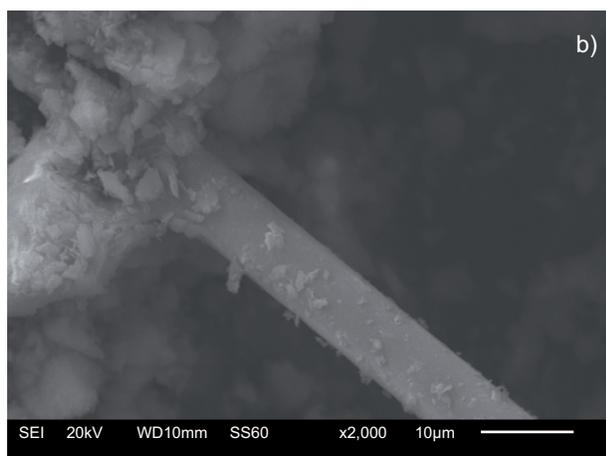
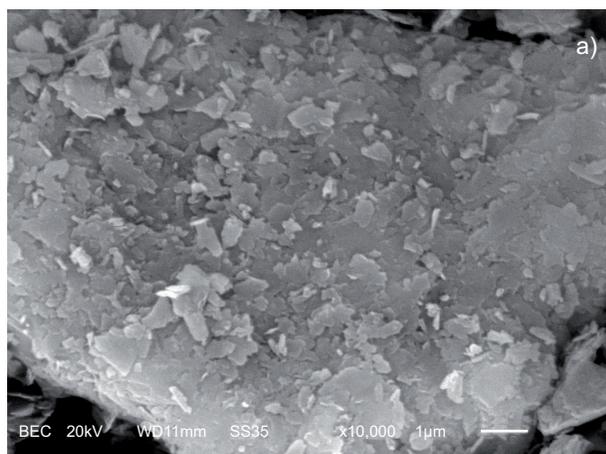
Los picos anteriormente mencionados parecen estar agrupados en el patrón de difracción de la muestra natural; sin embargo, a medida que se incrementa la agresividad del tratamiento químico, éstos parecen separarse, haciéndose más distinguibles.

### Microscopía de barrido de electrones (SEM)

Las imágenes obtenidas mediante SEM (Fig. 5) mostraron partículas cristalinas de diversas geometrías,

lo cual es consistente con la forma aguda de las señales presentadas en el patrón de DRX.

Las micrografías mostradas en la **figura 5** permiten observar cristales de dimensiones aproximadas de  $1.0 \times 1.5 \mu\text{m}$ , los cuales se aprecian más claramente



**Fig. 5.** Micrografías de las zeolitas: (a) N, (b) Z1 y (c) Z2

a medida que se incrementa la agresividad del tratamiento químico.

### **Espectroscopia de dispersión de energía (EDS)**

Los estudios de composición química (**Cuadro I**) permitieron precisar que esta zeolita corresponde a una clinoptilolita potásica (presente en un 5.1 %). En la muestra original denominada N, los cationes presentaron la siguiente tendencia:  $\text{CaO} > \text{MgO} > \text{K}_2\text{O} > \text{Na}_2\text{O}$ . Además, se observó una relación Si/Al de 5.43, la cual, mediante tratamientos químicos se incrementó a 6.37 para la muestra Z2. Dicho parámetro describe la siguiente tendencia:  $2\text{N} > 1\text{N} > \text{N}$ .

**CUADRO I.** COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LAS ZEOLITAS ESTUDIADAS (% EN PESO)

Muestra	N	Z1	Z2
SiO <sub>2</sub>	64.6586	70.6967	72.9848
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11.9201	11.6305	11.4480
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.2817	1.4928	0.7624
CaO	2.0721	2.0111	2.4801
MgO	0.7832	0.73	0.7010
Na <sub>2</sub> O	0.7429	0.2633	0
K <sub>2</sub> O	5.0577	2.0613	2.4408
Si/Al	5.4243	6.0785	6.3753
PxC	12.4681	11.2603	9.2302

PxC: pérdidas por calcinación

Los tratamientos químicos efectuados mejoraron la relación Si/Al de la zeolita debido a la remoción de aluminio del material. Estos tratamientos tuvieron además el efecto de remover cationes encontrados en los canales de la zeolita (en lo que se conoce como proceso de decationización [Barrer y Makki 1964]), lo que se observa de manera más contundente en el porcentaje de Na presente en la misma, ya que este elemento fue prácticamente removido en su totalidad. Asimismo, se observa una reducción en las pérdidas por calcinación (PxC), lo que indica una mayor estabilidad estructural.

### **Adsorción de N<sub>2</sub>**

Los estudios de adsorción de N<sub>2</sub> a 77 K (**Fig. 6**) arrojaron isotermas de tipo I-IV de acuerdo con la clasificación de la International Union of Pure and Applied Chemistry, las cuales son características de las zeolitas naturales debido a la presencia de microporos y mesoporos en su estructura, siendo los canales A y B los que contribuyen en mayor medida al volumen adsorbido.

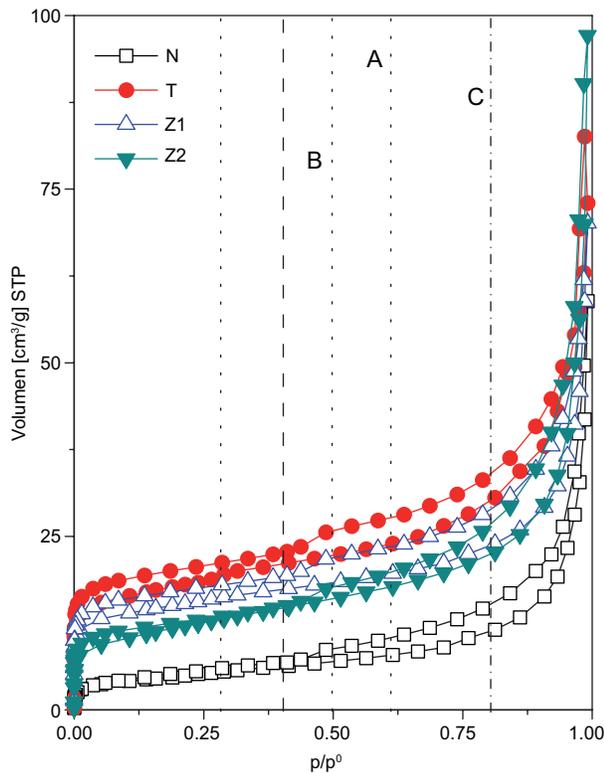


Fig. 6. Isothermas de adsorción de  $N_2$  a 77 K en condiciones estándar de temperatura y presión en las zeolitas estudiadas

Se observa, además, la presencia de histéresis tipo H3, la cual se manifiesta en la falta de coincidencia de las curvas de adsorción y desorción. Este comportamiento provoca que se pierda el carácter cíclico de la histéresis, convirtiéndose así en histéresis a baja presión. Esto se debe a que las constricciones que comunican los poros entre sí adoptan dimensiones moleculares, similares a los diámetros de moléculas de adsorbato, lo cual indica una adsorción de carácter irreversible.

Este comportamiento abrió además la posibilidad de adsorber de manera irreversible moléculas de dimensiones similares de algunos GEI, como  $CO_2$ ,  $CH_4$  y  $H_2$ , cuyos diámetros cinéticos se muestran en el **cuadro II**. Se observa que las modificaciones

CUADRO II. DIÁMETROS CINÉTICOS DE LOS GASES ADSORBIDOS

Gas	$\sigma$ (nm)
$N_2$	0.36
$CO_2$	0.33
$CH_4$	0.38
$H_2$	0.29

realizadas en la zeolita incrementan su superficie específica, obteniéndose valores máximos de superficie específica y volumen de microporo estimados por la ecuación (1) y el método  $t$ , de  $83.71 \text{ m}^2/\text{g}$  y  $0.015 \text{ cm}^3/\text{g}$ , respectivamente, para la muestra T (**Cuadro III**).

El incremento en los parámetros de textura en la muestra T respecto a la de origen permite suponer la presencia de materia orgánica en el material, misma que fue calcinada por el tratamiento térmico efectuado.

Los valores de superficie específica y volumen total de poros obtenidos fueron mayores a los que se reportan en otros materiales porosos como las arcillas, donde se han observado superficies específicas de alrededor de  $25 \text{ m}^2/\text{g}$  y volúmenes de poro de  $0.0385 \text{ cm}^3/\text{g}$  (Quiroz et al. 2016)

La distribución de tamaño de poro fue determinada mediante los métodos Dubinin-Astakhov (D-A) y Barrett-Joyner y Halenda (BJH) (**Fig. 7**). Los resultados al aplicar la aproximación D-A (**Fig. 7a**) mostraron homogeneidad en la amplitud de los canales con valores de 0.88 nm a 1.0 nm, similares a los diámetros de los canales de las zeolitas en estudio (Hernández et al. 2016b). Esta teoría supone canales con forma cilíndrica y paralela, y que el llenado de los poros ocurre principalmente en los canales A y B (**Fig. 3**).

La distribución del tamaño de mesoporos obtenida de la rama de desorción mediante el método BJH (**Fig. 7b**) mostró distribuciones bimodales de diámetro de poros ubicadas en 1.43 y 3.69 nm.

### Adsorción de GEI

Los experimentos de adsorción de  $CO_2$  se realizaron en un intervalo de temperatura comprendido entre los 473 y los 573 K, obteniéndose los resultados presentados en la **figura 8**. Se observaron cantidades máximas adsorbidas en la muestra N a temperaturas superiores a 548 K, con un valor de  $0.101 \text{ mmol/g}$ , mientras que a temperaturas inferiores a dicho valor, la muestra Z2 presenta la mayor capacidad de adsorción de  $CO_2$  con un valor de  $0.076 \text{ mmol/g}$ .

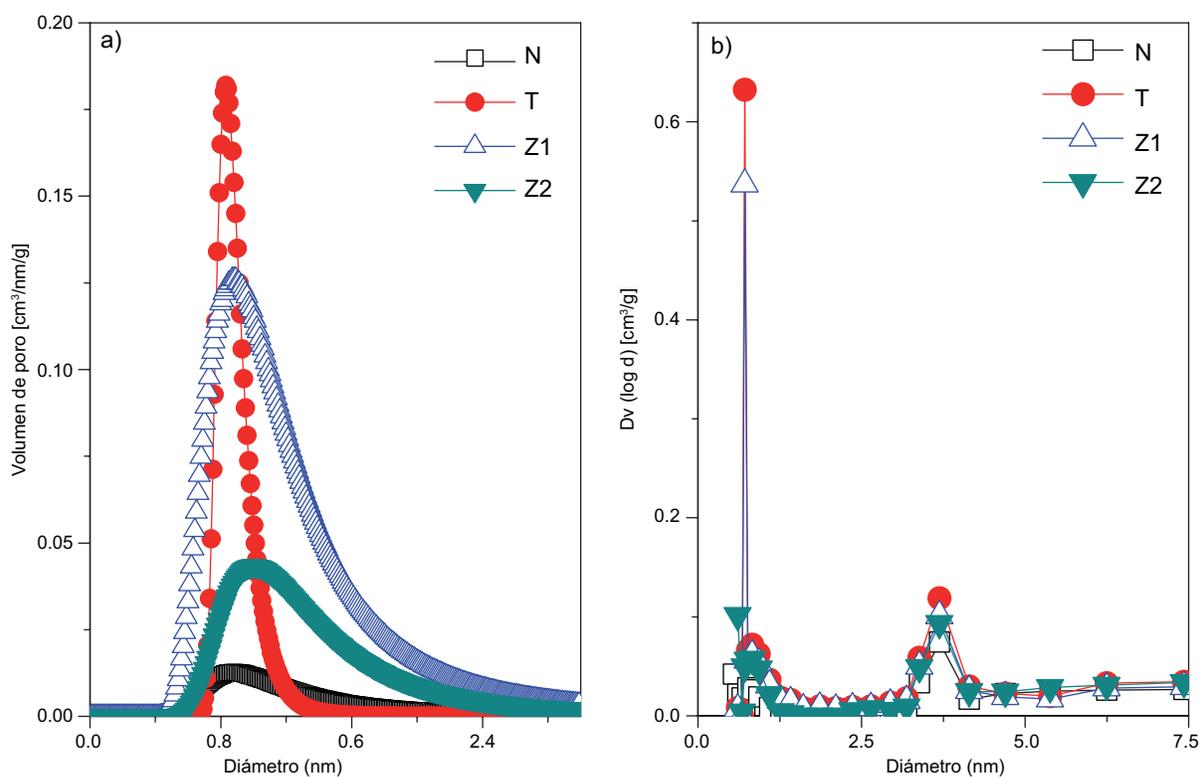
El **cuadro IV** muestra la comparación de las cantidades adsorbidas de  $CO_2$  a una presión de 5 mmHg. Se observa que a altas temperaturas, la muestra N adsorbe mayores cantidades de  $CO_2$ , donde se obtuvo un valor máximo de  $0.14 \text{ mmol/g}$ ; sin embargo, al disminuir la temperatura, disminuye la capacidad de adsorción de la zeolita.

A temperaturas inferiores a 523 K, la muestra Z2 presenta una mayor afinidad hacia dicho gas. Esto

**CUADRO III. PARÁMETROS TEXTURALES**

Zta	$A_{SL}$ ( $m^2/g$ )	$A_{SB}$ ( $m^2/g$ )	$C_B$	$A_{st}$ ( $m^2/g$ )	$V_{\Sigma}$ ( $cm^3/g$ )	$W_{0t}$ ( $cm^3/g$ )	$V_{meso}$ ( $cm^3/g$ )
N	27.77	17.35	138.8	1.927	0.090	0	0.099
T	83.71	59.04	-143.4	32.32	0.127	0.015	0.112
Z1	71.44	49.91	-134.9	27.28	0.107	0.013	0.094
Z2	61.51	40.99	1307	13.13	0.149	0.006	0.143

$A_{sL}$ ,  $A_{sB}$  y  $A_{st}$ : superficies específicas obtenidas mediante los métodos Langmuir, BET y  $t$ , respectivamente;  $C_B$ : constante del método BET;  $V_{\Sigma}$ : volumen total de poros;  $V_{meso}$ : volumen de mesoporos;  $W_{0t}$ : volumen de microporos



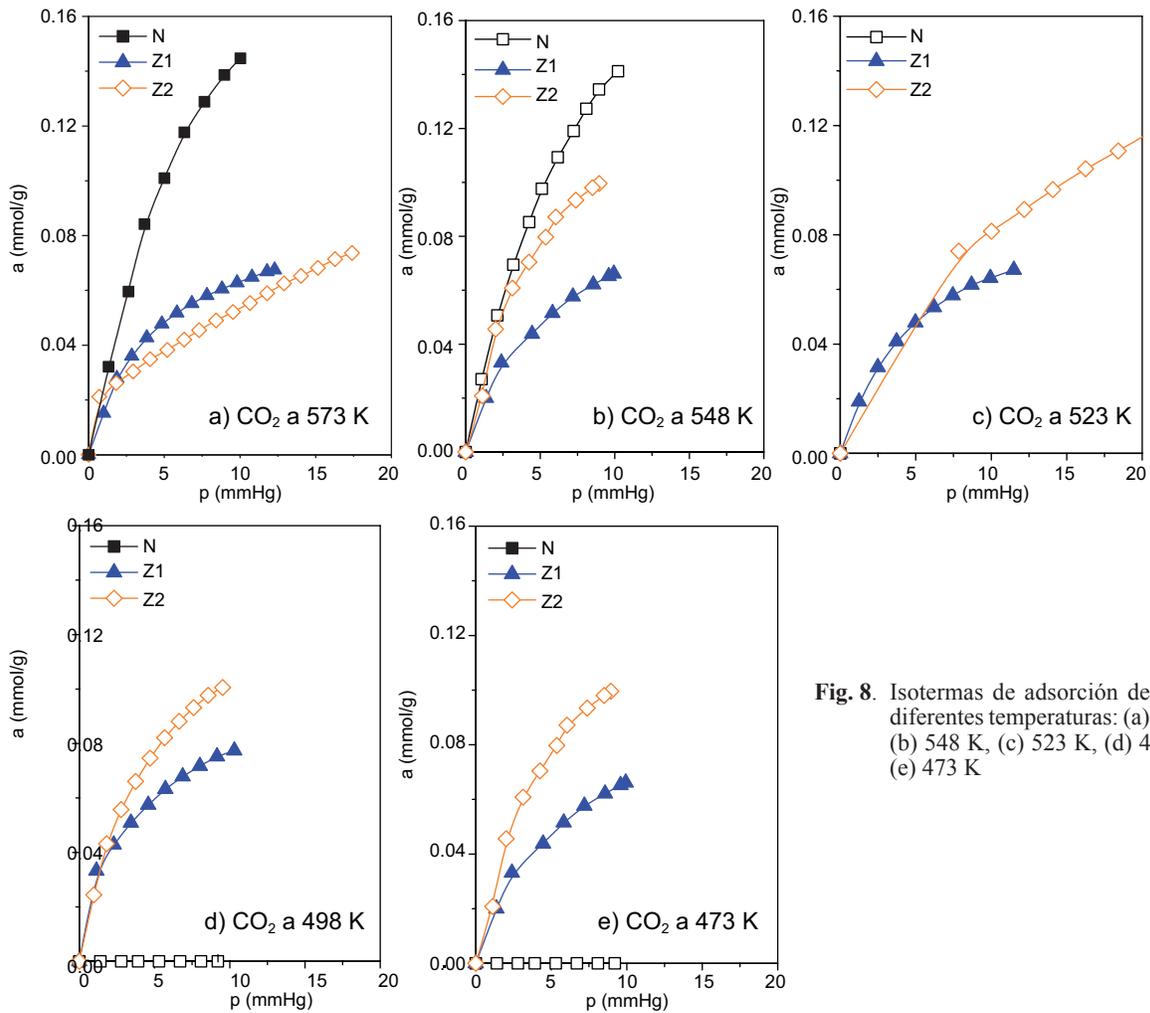
**Fig. 7.** Distribución de tamaño de poro por los métodos: (a) Dubinin-Astakhov (D-A), (b) Barret-Joyner- Hallenda (BJH)

se debe a que en la muestra original la porosidad se encuentra bloqueada, por lo que se requiere una mayor actividad de parte del gas adsorbido, lo cual se obtiene a temperaturas más altas.

Los experimentos de adsorción de  $CH_4$  y  $H_2$  se realizaron en un intervalo de temperaturas de 298 a 373 K. En las isotermas de adsorción de  $CH_4$  (Figura 9) se observa una mayor cantidad adsorbida en la muestra Z2 a una temperatura de 348 K, con un valor de 0.104 mmol/g. La muestra N no presentó interacción

alguna con este adsorbato; sólo lo hicieron las modificadas químicamente.

Los experimentos de adsorción de  $H_2$  se llevaron a cabo en un intervalo de temperaturas de 373 a 298 K; sin embargo, los mejores resultados se presentaron a temperaturas inferiores a 323 K. La figura 10 muestra las isotermas de adsorción obtenidas en dichos experimentos, donde se observa una mayor cantidad adsorbida en la muestra Z2 a 298 K con un valor de 0.084 mmol/g.



**Fig. 8.** Isothermas de adsorción de  $\text{CO}_2$  a diferentes temperaturas: (a) 573 K, (b) 548 K, (c) 523 K, (d) 498 K y (e) 473 K

**CUADRO IV.** CANTIDADES ADSORBIDAS DE  $\text{CO}_2$

T K	N (mmol/g)	Z1 (mmol/g)	Z2 (mmol/g)
573	0.101	0.049	0.038
548	0.095	0.046	0.076
523	—	0.047	0.046
498	—	0.059	0.076
473	—	0.047	0.076

El cálculo del calor isostérico permitió determinar el tipo de adsorción ocurrido en cada caso. Los calores isostéricos para adsorción de  $\text{CO}_2$ , presentados en la **figura 11**, muestran que en las muestras N y Z2 hay una dependencia del calor de adsorción con la cantidad adsorbida, a diferencia de la muestra Z1, donde el calor de adsorción es menos dependiente de dicha variable.

La forma irregular de las curvas sugiere heterogeneidad energética en los sitios de adsorción. Se observa que las curvas de calor de adsorción de  $\text{CO}_2$  en las tres muestras se encuentran por debajo del calor de licuefacción de dicho gas; por lo tanto, ocurre una adsorción de carácter físico o fisisorción (Sing y Williams 2004).

La curva de calor de adsorción de  $\text{CH}_4$  (**Fig. 12**) en la muestra Z1 es superior al calor de licuefacción de dicho gas. Por otro lado, el calor de adsorción de  $\text{CH}_4$  en la muestra Z2 (**Fig. 13**) es inferior al calor de licuefacción, con lo cual se puede establecer que este gas se adsorbe de manera física en la muestra Z2 y química en la Z1 (Sing y Williams 2004).

Las curvas de calor de adsorción de  $\text{H}_2$  para las dos muestras (**Figs. 12 y 13**) se ubican por encima del calor de licuefacción de dicho gas, con lo que se

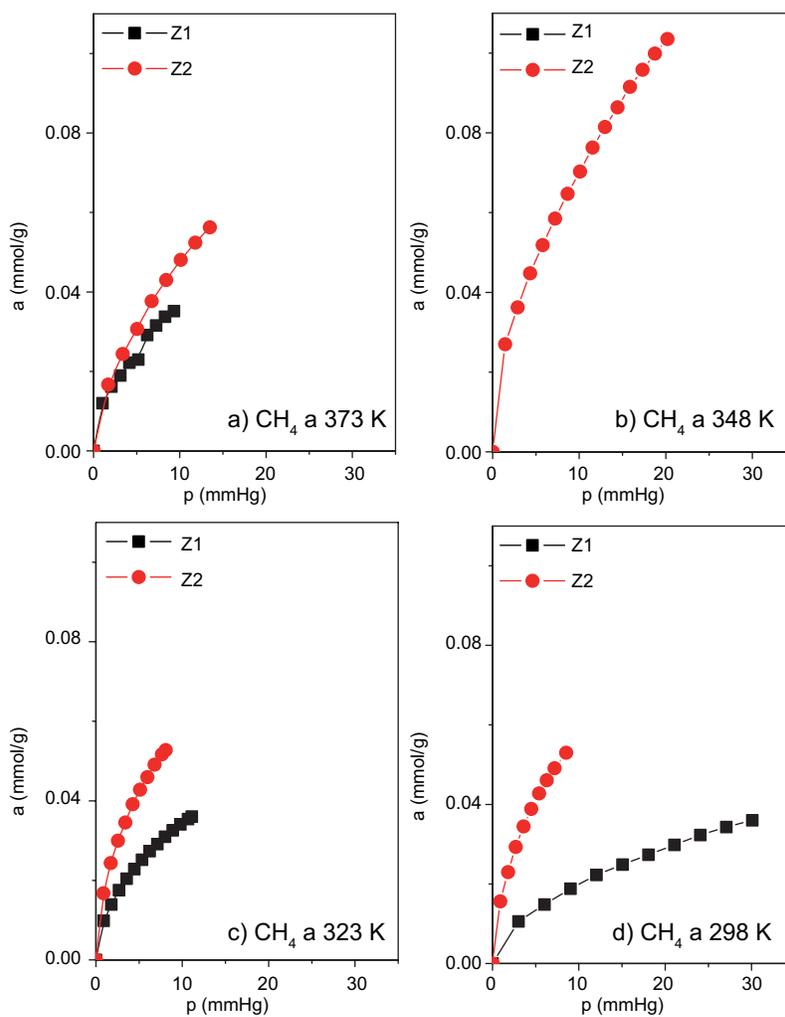


Fig. 9. Isothermas de adsorción de  $\text{CH}_4$  a diferentes temperaturas: (a) 373 K, (b) 348 K, (c) 323 K y (d) 298 K

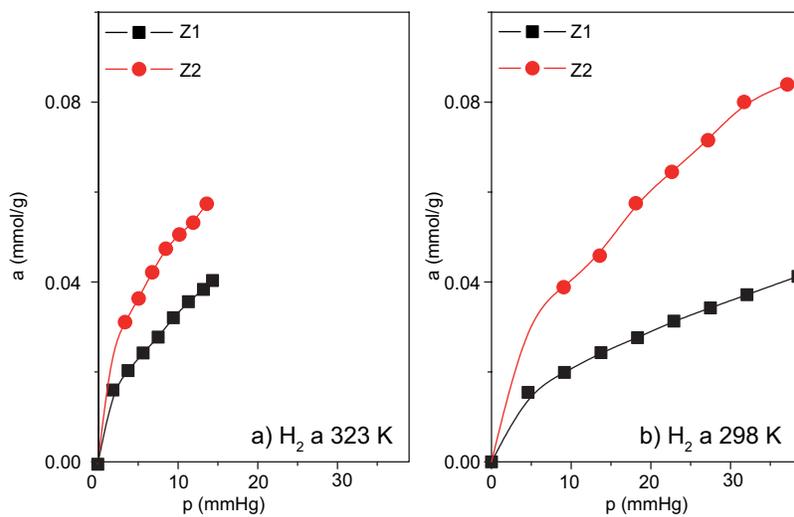


Fig. 10. Isothermas de adsorción de  $\text{H}_2$  a diferentes temperaturas: (a) 323 K y (b) 298 K

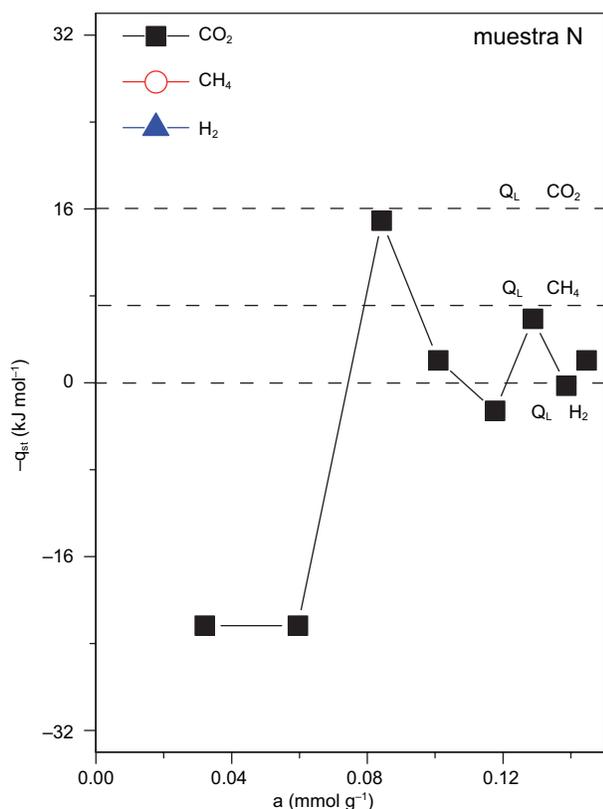


Fig. 11. Calores de adsorción de gases en la muestra N

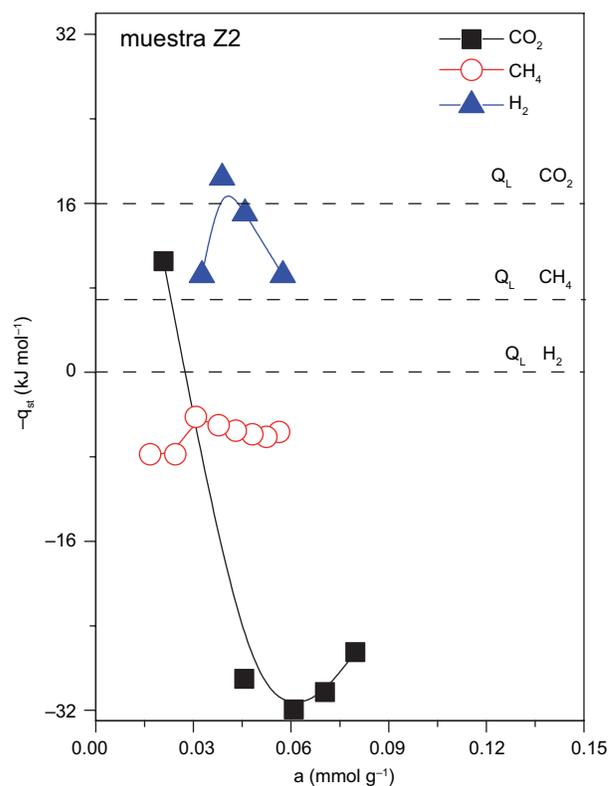


Fig. 13. Calores de adsorción de gases en la muestra Z2

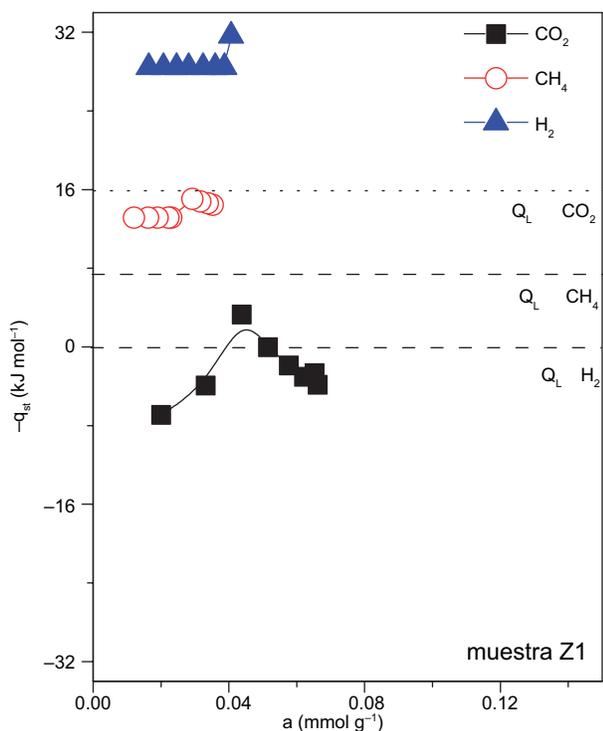


Fig. 12. Calores de adsorción de gases en la muestra Z1

establece que el H<sub>2</sub> se adsorbe de manera química en estas dos zeolitas (Sing y Williams 2004).

Se observa una dependencia del calor de adsorción respecto a la cantidad adsorbida; asimismo, se observa una mayor afinidad hacia el hidrógeno, al obtenerse un mayor valor para el calor de adsorción. Los calores de adsorción promedio se presentan en el **cuadro V**.

CUADRO V. CALORES ISOSTÉRICOS DE ADSORCIÓN DE GASES ADSORBIDOS (q<sub>st</sub>)

	CO <sub>2</sub> (kJ/mol)	CH <sub>4</sub> (kJ/mol)	H <sub>2</sub> (kJ/mol)
N	-2.839		
Z1	-2.379	13.845	28.841
Z2	-21.435	-5.984	12.967
SNN-100	37.4	31	8.45
MOF-5		12.5	19

Se observó que la muestra Z2 tuvo una mejor interacción con el CO<sub>2</sub> al presentar un calor de adsorción más alto, mientras que la muestra Z1 interactuó mejor

con los gases CH<sub>4</sub> y H<sub>2</sub>. A manera de comparación, en el cuadro V se incluyen valores de calores isostéricos de adsorción de gases con efecto invernadero en materiales híbridos SNN-100 y en una estructura metal-orgánica MOF-5 (metal-organic-framework).

El calor de adsorción de H<sub>2</sub> observado en la muestra Z1 fue superior al reportado en un material híbrido llamado SNN-100 (Park y Suh 2013). Además, se obtuvieron calores de adsorción de CH<sub>4</sub> y H<sub>2</sub> superiores a los que se reportan en una estructura metal-orgánica MOF-5 (Farrusseng et al. 2009).

Con base en los resultados de adsorción en estas zeolitas, se advierte que es posible aplicar versiones químicamente modificadas de una zeolita natural de poro pequeño para adsorber gases de efecto invernadero, tales como CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> y H<sub>2</sub>.

La afinidad que las muestras tratadas químicamente presentan hacia el CH<sub>4</sub> y el H<sub>2</sub> puede deberse a la presencia de H<sup>+</sup> en los canales de la zeolita, lo que genera sitios de adsorción con los que éstas moléculas interactúan.

## CONCLUSIONES

La zeolita natural proveniente de Escalerillas, San Luis Potosí, fue caracterizada por diferentes técnicas. El patrón de DRX mostró que esta zeolita es una clinoptilolita con presencia de montmorillonita y cuarzo.

Las imágenes obtenidas mediante SEM mostraron cristales de 1.0 × 1.5 μm, mientras que los estudios de EDS determinaron una relación Si/Al de 5.43 y una composición química predominante en potasio.

Los estudios de adsorción de N<sub>2</sub> a 77 K presentaron una adsorción irreversible debido a que las amplitudes de los canales de la zeolita adoptaron dimensiones moleculares.

En los estudios de adsorción de gases se observó una mayor capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> en la muestra N; sin embargo, los calores de adsorción en las tres muestras fueron inferiores al calor de licuefacción.

En la muestra Z1 se registró adsorción química de CH<sub>4</sub> y H<sub>2</sub>. La muestra Z2 presentó las mayores capacidades de adsorción de ambos gases, 0.103 mmol/g y 0.083 mmol/g para CH<sub>4</sub> y H<sub>2</sub>, respectivamente. En dicha muestra el CH<sub>4</sub> se adsorbió de manera física, mientras que el H<sub>2</sub> se adsorbió de manera química.

Los resultados de adsorción observados en este trabajo abren la posibilidad de aplicación de la zeolita de Escalerillas, San Luis Potosí, como adsorbente de gases de efecto invernadero, ofreciendo una alterna-

tiva más económica al problema de la contaminación atmosférica, ya que esta zeolita es más económica que las zeolitas sintéticas, los carbones activados o los materiales híbridos.

## REFERENCIAS

- Ballester F. (2005). Contaminación atmosférica, cambio climático y salud. *Rev. Esp. Salud Pública* 79 (2), 159-175.
- Barrer R. y Makki M. (1964). Molecular sieve sorbents from clinoptilolite. *Can. J. Chem.* 42, 1481-1487. DOI: 10.1139/v64-223
- Boschetto D., Lerin L., Cansian R., Castella S. y Di Luccio M. (2012). Preparation and antimicrobial activity of polyethylene composite films with silver exchanged zeolite-Y. *Chem. Eng. J.* 204-206 (15), 210-216. DOI: 10.1016/j.cej.2012.07.111
- Farrusseng D., Daniel C., Gaudillere C., Ravon U., Schurman Y., Mirodatos C. y Snurr R. (2009). Heats of adsorption for seven gases in three metal-organic frameworks: Systematic comparison of experiment and simulation. *Langmuir* 25 (13), 7383-7388. DOI: 10.1021/la900283t
- Gay C. y Estrada F. (2010). Cambio climático y estadística oficial. *Revista Internacional de Estadística y Geografía* 1(1), 1-7.
- Hernández G., Hernández M., Portillo R., Salgado M., Rojas F. y Petranovskii V. (2016). Properties of nanoporosity of clinoptilolite, erionite, epistilbite and mordenite, natural zeolites from Mexico. *Memorias. IZC 18th International Zeolite Conference*. CD-ROM. Río de Janeiro, Brasil, 19 al 24 de junio.
- Hernández V., Hernández M. y Quiroz K. (2016). Evaluation of nanopore size distribution by adsorption differential curves of clinoptilolite zeolites chemically modified. *Mex. J. Mat. Sci. Eng.* 3, 49-53.
- Inglezakis V. y Zorpas A. (2012). *Handbook of natural zeolites*. Bentham Science Publishers, 705 pp. DOI: 10.2174/97816080526151120101
- INECC (2016). *Inventario de gases y compuestos de efecto invernadero*. Inventario. Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático, Ciudad de México, México, 24 pp.
- Jhung S. H., Yoon J. W., Kim H.-K. y Chang J.-S. (2005). Low temperature adsorption of hydrogen on nanoporous materials. *Bull. Korean Chem. Soc.* 26 (7), 1075-1078. DOI: 10.5012/bkcs.2005.26.7.1075
- Kirov G. y Filizova L. (2012). Cationic hydration impact on zeolite formation and properties: A review and discussion. *Geochemistry, Mineralogy and Petrology* 49, 65-82.

- Leyva R., Medellín N.A., Guerrero R.M., Berber M.S., Aragón A. y Jacobo A. (2005). Intercambio iónico de plata (I) en solución acuosa sobre clinoptilolita. *Rev. Int. Contam. Ambient.* 21 (4), 193-200.
- Meehl G., Stocker T., Collins W., Friedlingstein P., Gaye A., Gregory J. y Noda A. (2007). Global climate projections. En: *Climate change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change* (Solomon S., Qin D., Manning M. y Chen Z., Eds.). Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, pp. 748-845.
- Migliardini F., Iucolano F., Caputo D. y Corbo P. (2015). MFI and FAU-type zeolites as trapping materials for light hydrocarbons emission control at low partial pressure and high temperature. *Journal of Chemistry* 2015, 1-11. DOI: 10.1155/2015/269694
- Mofarahi M. y Gholipour F. (2014). Gas adsorption separation of CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> system using zeolite 5A. *Micropor. Mesopor. Mat.* 200, 1-10. DOI: 10.1016/j.micromeso.2014.08.022
- Mumpton F. A. (1960). Clinoptilolite redefined. *American Mineralogist* 45, 351-369.
- Park H. J. y Suh M. P. (2013). Enhanced isosteric heat, selectivity, and uptake capacity of CO<sub>2</sub> adsorption in a metal-organic framework by impregnated metal ions. *Chem. Sci.* 4, 685-690. DOI: 10.1039/C2SC21253F
- Petranovskii V. y Hernández M. Á. (2015). Zeolita, una roca útil. *RD-ICUAP*, 2015, 1-10.
- Quiroz K., Hernández M., Portillo R., Rojas F., Rubio E. y Petranovskii V. (2016). Comparación de la capacidad de secuestro de CO<sub>2</sub> en clinoptilolita, epistilbita, erionita, mordenita y caolinita como constituyentes del suelo. *Superficies y Vacío* 29 (2), 55-61.
- Rodríguez G. y Rodríguez I. (1997). Eliminación de metales tóxicos mediante zeolitas naturales. 5<sup>a</sup> Conferencia Internacional sobre Zeolitas Naturales, Nápoles, Italia, 231-236.
- Rouquerol F. y Rouquerol J. (2014). *Adsorption by powders and porous solids: Principles, methodology and applications*. 2a ed. Academic Press, Amsterdam, 626 pp.
- SGM (2015). *Anuario estadístico de la minería mexicana*. Servicio Geológico Mexicano, Hidalgo, México, 545 pp.
- Shang J., Li G., Singh R., Gu Q., Nairn K., Bastow T. y Webley P. (2012). Discriminative separation of gases by a "molecular trapdoor" mechanism in chabazite zeolites. *J. Am. Chem. Soc.* 134 (46), 19246-19253. DOI: 10.1021/ja309274y
- Sing K. y Williams R. (2004). The use of molecular probes for the characterization of nanoporous adsorbents. *Part. Part. Sys. Char.* 21 (2), 71-79. DOI: 10.1002/ppsc.200400923
- Thang H.V., Grajciar L., Nachtigall P., Bludsky O. y Otero C.F. (2014). Adsorption of CO<sub>2</sub> in FAU zeolites: Effect of zeolite composition. *Catalysis Today* 227, 50-56. DOI: 10.1016/j.cattod.2013.10.036
- Thommes M., Kaneko K., Neimark A., Olivier J., Rodríguez F., Rouquerol J. y Sing K. (2015). Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC technical report). *Pure Appl. Chem.* 57 (9-10), 1051-1069. DOI: 10.1515/pac-2014-1117
- Treacy M. y Higgins J. (2001). *Collection of simulated XRD powder patterns for zeolites*. 4a ed. Elsevier, Nueva York, EUA, 586 pp.