



**UNIVERSIDAD JUÁREZ AUTÓNOMA DE TABASCO**  
DIVISIÓN ACADÉMICA DE INGENIERÍA Y ARQUITECTURA



# **Estudio del proceso de adsorción de un contaminante en un medio poroso**

## **TESIS**

para obtener el grado de

**Maestro en Ciencias en Ingeniería**

Presenta:

**Ing. Judit Torres Díaz**

Director:

**Dra. Lizeth Rojas Blanco**

Cunduacán, Tabasco, México.

Agosto de 2017



**UNIVERSIDAD JUÁREZ  
AUTÓNOMA DE TABASCO**

"ESTUDIO EN LA DUDA. ACCIÓN EN LA FE"



**División  
Académica  
de Ingeniería  
y Arquitectura**

## DIRECCIÓN

OFICIO DAIA/1801/2017

FECHA: 9 de Agosto 2017

ASUNTO: Autorización de impresión definitiva

**C. ING. JUDIT TORRES DÍAZ**

PASANTE DE LA MAESTRÍA EN CIENCIAS EN INGENIERÍA  
PRESENTE.

En virtud de haber elaborado su trabajo de Tesis, para obtener el grado de Maestro en Ciencias en Ingeniería en el cual ha sido la Dra. Lizeth Rojas Blanco Directora de Tesis denominado:

**"ESTUDIO DEL PROCESO DE ADSORCIÓN DE UN CONTAMINANTE EN UN MEDIO POROSO"**

Tengo a bien autorizarle la **IMPRESIÓN DEFINITIVA** de dicho trabajo, continuando con los trámites correspondientes para su examen de obtención de grado.

Sin otro particular, le envío un afectuoso saludo.

ATENTAMENTE

**DR. CANDELARIO BOLAINA TORRES**  
DIRECTOR

**UNIVERSIDAD JUÁREZ  
AUTÓNOMA DE TABASCO**  
DIVISIÓN ACADÉMICA DE  
DE INGENIERÍA Y ARQUITECTURA



DIRECCIÓN

C.c.p. Archivo

DR'CBT/Dr.JBF/apl\*\*\*



**COORDINACIÓN DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO**

Cunduacán, Tabasco, a 4 de Agosto de 2017

**MEM/MCI/017/2017**

**PARA: DR. CANDELARIO BOLAINA TORRES**  
**DIRECTOR DE LA DAIA**  
**DE: COMISIÓN SINODAL**  
**ASUNTO: APROBACIÓN DE IMPRESIÓN TESIS DE MAESTRIA**

Una vez hecha la revisión detallada del Trabajo de Tesis denominado:

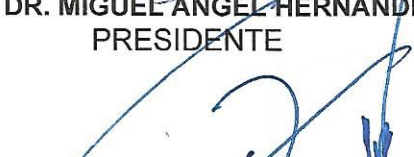
**"ESTUDIO DEL PROCESO DE ADSORCIÓN DE UN CONTAMINANTE EN UN MEDIO POROSO"**

Desarrollado por la C. **ING. JUDIT TORRES DÍAZ** de la **Maestría en Ciencias en Ingeniería**, le comunicamos que aceptamos la impresión del trabajo, ya que la misma ha cumplido con los requisitos necesarios.

**COMISIÓN SINODAL**

  
\_\_\_\_\_  
**DR. MIGUEL ÁNGEL HERNÁNDEZ RIVERA**  
PRESIDENTE

  
\_\_\_\_\_  
**DRA. LAURA LORENA DÍAZ FLORES**  
SECRETARIO

  
\_\_\_\_\_  
**DRA. LIZETH ROJAS BLANCO**  
VOCAL 1

  
\_\_\_\_\_  
**DR. GERMÁN PÉREZ HERNÁNDEZ**  
VOCAL 2

  
\_\_\_\_\_  
**DR. ERIK RAMÍREZ MORALES**  
VOCAL 3

c.c.p. Archivo



## CARTA AUTORIZACIÓN

El que suscribe, autoriza por medio del presente escrito a la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco para que utilice tanto física como digitalmente la tesis de grado denominada "Estudio del proceso de adsorción de un contaminante en un medio poroso", de la cual soy autor y titular de los Derechos de Autor.

La finalidad del uso por parte de la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco de la tesis antes mencionada será única y exclusivamente para difusión, educación y fines de lucro; autorización que se hace de manera enunciativa más no limitativa para subirla a la Red Abierta de Bibliotecas Digitales (RABID) y a cualquier otra red académica con las que la Universidad tenga relación institucional.

Por lo antes manifestado, libero a la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco de cualquier reclamación legal que pudiera ejercer respecto al uso y manipulación de la tesis mencionada y para los fines estipulados en este documento.

Se firma la presente autorización en la ciudad de Villahermosa, Tabasco a los 10 días del mes de agosto del año 2017.

**AUTORIZÓ**



**JUDIT TORRES DÍAZ**

**TESISTA**

## AGRADECIMIENTOS

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, por otorgarme la oportunidad de aprovechar al máximo los recursos académicos dispuestos, para fortalecer mi desarrollo profesional.

Al “Programa al Fomento de la Investigación” Proyecto UJAT-2014-IB-48. Al “Programa para el Desarrollo Profesional Docente” Proyecto UJAT-PTC-254 y al Proyecto SEP-Conacyt-239590.

A la Dra. Lizeth Rojas Blanco de manera especial, por ser pieza fundamental en mi crecimiento como investigador, gracias a su paciencia, confianza, motivación, enseñanzas, consejo y dedicación, virtudes que tomo y que formarán parte de mi vida por siempre.

Al Dr. Erik Ramírez, al Dra. Laura Díaz, al Dr. Miguel Ángel Hernández, al Dr. Germán Pérez y al Dr. Roger C. Palomera por su motivación por mejorar, al colaborar de manera importante en la elaboración y revisión de mi trabajo de investigación.

A mis padres y hermanos por su paciencia, confianza, ejemplo, apoyo y sobre todo su gran amor, formando la persona que soy. Gracias a ustedes puedo enfrentar de manera exitosa los próximos retos de mi vida.

A mis amigos y equipo de colaboradores del laboratorio, por su apoyo incondicional.

A Dios por siempre guiarme al lugar y con las personas indicadas, para cumplir mis sueños y por protegerme en cada uno de mis pasos.

## DEDICATORIA

A mi esposo Jorge, por ser mi principal fortaleza, por todo su amor, aliento, protección, esfuerzos y sacrificios, que fueron sin duda la clave para lograr mis objetivos.

Agradezco a Dios por la bendición de tener a mi lado al gran amor de mi vida.

## ÍNDICE

|                                                                                   |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------|----|
| CAPÍTULO I.....                                                                   | 7  |
| INTRODUCCIÓN.....                                                                 | 7  |
| 1.1 Objetivos.....                                                                | 10 |
| 1.1.1 Objetivos específicos.....                                                  | 11 |
| CAPÍTULO II.....                                                                  | 13 |
| MARCO TEÓRICO.....                                                                | 13 |
| 2.1 Zeolitas y su estructura.....                                                 | 13 |
| 2.2 Adsorción-desorción.....                                                      | 15 |
| 2.3 Isotermas de adsorción.....                                                   | 17 |
| 2.3.1 Interfase de adsorción en equilibrio sólido-líquido.....                    | 21 |
| 2.3.2 Isoterma de Langmuir.....                                                   | 22 |
| 2.3.3 Isoterma de Freundlich.....                                                 | 24 |
| 2.4 Contaminantes orgánicos (hidrocarburos).....                                  | 24 |
| 2.4.1 Aromáticos.....                                                             | 24 |
| 2.4.2 Alcanos.....                                                                | 25 |
| 2.5 Técnicas de caracterización fisicoquímica.....                                | 26 |
| 2.5.1 Adsorción física y determinación de la superficie específica.....           | 26 |
| 2.5.2 Ecuación Brunauers, Emmet y Teller (BET).....                               | 27 |
| 2.5.3 Método de comparación de isotermas.....                                     | 30 |
| 2.5.4 Difracción de Rayos X (DRX).....                                            | 34 |
| 2.5.5 Microscopio electrónico de barrido (MEB).....                               | 37 |
| 2.5.6 Espectrometría infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).....           | 39 |
| 2.5.7. Cromatografía de gas (CG).....                                             | 40 |
| CAPÍTULO III.....                                                                 | 43 |
| DESARROLLO EXPERIMENTAL.....                                                      | 43 |
| 3.1 Materiales.....                                                               | 43 |
| 3.2 Metodología.....                                                              | 44 |
| 3.2.1 Preparación de muestras.....                                                | 44 |
| 3.2.2 Modificación química de la zeolita.....                                     | 44 |
| 3.2.3 Intercambio de cationes.....                                                | 44 |
| 3.2.4 Intercambio de cationes más calcinado.....                                  | 45 |
| 3.2.5 Intercambio de iones directo, a través de soluciones diluidas de ácidos.... | 46 |
| 3.3 Proceso de adsorción.....                                                     | 47 |

|                                                                        |    |
|------------------------------------------------------------------------|----|
| 3.3.1 Generación de una curva de calibración.....                      | 48 |
| 3.3.2 Obtención de parámetros de adsorción. ....                       | 48 |
| 3.4 Técnicas de caracterización.....                                   | 50 |
| 3.4.1 Difracción de rayos X. ....                                      | 50 |
| 3.4.2 Microscopía electrónica de barrido (MEB). ....                   | 51 |
| 3.4.3 Composición química (EDS). ....                                  | 51 |
| 3.4.4 Determinación de las propiedades texturales. ....                | 51 |
| 3.4.5 Espectroscopia de infrarrojo.....                                | 52 |
| 3.5 Cromatografía de gases.....                                        | 52 |
| CAPÍTULO IV. ....                                                      | 55 |
| RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....                                            | 55 |
| 4.1. Caracterización. ....                                             | 55 |
| 4.1.1 Difracción de Rayos X (DRX).....                                 | 55 |
| 4.1.2 Análisis texturales.....                                         | 59 |
| 4.1.3 Análisis de FTIR. ....                                           | 65 |
| 4.1.4 Análisis de microscopía electrónica de barrido. ....             | 68 |
| 4.1.5 Análisis de selección de muestras para estudio de adsorción..... | 72 |
| 4.2. Estudio del proceso de adsorción.....                             | 73 |
| 4.2.1. Cromatogramas (analito y solvente). ....                        | 74 |
| 4.2.2. Curva de calibración.....                                       | 74 |
| 4.2.3. Parámetros de adsorción. ....                                   | 76 |
| 4.2.4 Análisis de adsorción por espectroscopía IR. ....                | 77 |
| CAPÍTULO IV. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES .....                      | 81 |
| REFERENCIAS .....                                                      | 85 |



## ÍNDICE DE FIGURAS

|                  |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |    |
|------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Fig. 1.1</b>  | Depósitos de zeolitas en Sonora.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | 9  |
| <b>Fig. 2.1</b>  | Unidades de construcción de las zeolitas.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | 14 |
| <b>Fig. 2.2</b>  | Estructura tipo CHA. Subunidades estructurales 4 (a), 6 (b). Unidades de construcción d6r (c) y CHA (d). Omitiendo los átomos de oxígeno.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                | 14 |
| <b>Fig. 2.3</b>  | (a) Vista transversal de los canales de 8 miembros en la estructura tipo CHA; (b) Representación de la red cristalina del tipo estructural CHA.....                                                                                                                                                                                                                                                                                          | 15 |
| <b>Fig. 2.4</b>  | Representación del fenómeno de adsorción y desorción.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | 16 |
| <b>Fig. 2.5</b>  | Diagrama de clasificación de isotermas (IUPAC).....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | 18 |
| <b>Fig. 2.6</b>  | Diagrama de clasificación del ciclo de histéresis (IUPAC).....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | 20 |
| <b>Fig. 2.7</b>  | Isotermas de adsorción en disoluciones.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | 22 |
| <b>Fig. 2.8</b>  | Representación gráfica de la ecuación en su forma lineal.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | 29 |
| <b>Fig. 2.9</b>  | a. Isotermas y b. Diagramas de comparación de materiales microporosos y mesoporosos. Isotherma 1: sólido no poroso, isoterma 2: sólido mesoporo, isoterma 3: sólido microporoso (ISO 15901-3:2007).....                                                                                                                                                                                                                                      | 32 |
| <b>Fig. 2.10</b> | Representación de la reflexión del haz de rayos X desde dos planos paralelos separados una distancia "d". (vista bidimensional).....                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | 35 |
| <b>Fig. 2.11</b> | Diagrama del funcionamiento de un Microscopio Electrónico de Barrido (MEB).....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | 38 |
| <b>Fig. 2.12</b> | Funcionamiento del interferómetro de Michelson.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | 39 |
| <b>Fig. 2.13</b> | Diagrama de partes básicas de un cromatógrafo de gases.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | 42 |
| <b>Fig. 3.1</b>  | Mecanismo completo de intercambio iónico.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | 47 |
| <b>Fig. 4.1</b>  | Difractograma de una chabasita natural.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | 56 |
| <b>Fig. 4.2</b>  | Difractograma de comparación de una chabasita natural (M0) y modificadas con NH <sub>4</sub> Cl 0.3 M (M1), NH <sub>4</sub> Cl 0.3 M + T.T. 350 °C (M2), NH <sub>4</sub> Cl 0.3 M + T.T. 350 °C + HCl 0.3 M + T.T. 350 °C (M3) y NH <sub>4</sub> Cl 0.3 M + T.T. 350 °C + HCl 0.3 M (M9).....                                                                                                                                                | 57 |
| <b>Fig. 4.3</b>  | Difractograma de comparación de una chabasita natural (M0) y modificadas con NH <sub>4</sub> Cl 0.5 M (M4), NH <sub>4</sub> Cl 0.5 M + T.T. 350 °C (M5), NH <sub>4</sub> Cl 0.5 M + T.T. 350 °C + HCl 0.5 M + T.T. 350 °C (M6).....                                                                                                                                                                                                          | 57 |
| <b>Fig. 4.4</b>  | Patrón de difracción característico (211), de una chabasita natural (M0) y modificada (M1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 y 9).....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | 59 |
| <b>Fig. 4.5</b>  | Isotermas de adsorción de nitrógeno de una chabasita natural (M0) y modificadas con a. NH <sub>4</sub> Cl 0.3 M (M1), NH <sub>4</sub> Cl 0.3 M + T.T. 350 °C (M2), NH <sub>4</sub> Cl 0.3 M + T.T. 350 °C + HCl 0.3 M + T.T. 350 °C (M3) y b. NH <sub>4</sub> Cl 0.5 M (M4), NH <sub>4</sub> Cl 0.5 M + T.T. 350 °C (M5), NH <sub>4</sub> Cl 0.5 M + T.T. 350 °C + HCl 0.5 M + T.T. 350 °C (M6).....                                         | 60 |
| <b>Fig. 4.6</b>  | Isotermas de adsorción y desorción de nitrógeno de a. una chabasita natural (M0) y modificadas con b. NH <sub>4</sub> Cl 0.3 M (M1), NH <sub>4</sub> Cl 0.3 M + T.T. 350 °C (M2), NH <sub>4</sub> Cl 0.3 M + T.T. 350 °C + HCl 0.3 M + T.T. 350 °C (M3) y c. NH <sub>4</sub> Cl 0.5 M (M4), NH <sub>4</sub> Cl 0.5 M + T.T. 350 °C (M5), NH <sub>4</sub> Cl 0.5 M + T.T. 350 °C + HCl 0.5 M + T.T. 350 °C (M6).....                          | 61 |
| <b>Fig. 4.7</b>  | Diagrama-t de una chabasita natural (M0) con respecto a las modificadas con a. NH <sub>4</sub> Cl 0.3 M (M1), NH <sub>4</sub> Cl 0.3 M + T.T. 350 °C (M2), NH <sub>4</sub> Cl 0.3 M + T.T. 350 °C + HCl 0.3 M + T.T. 350 °C (M3) y b. NH <sub>4</sub> Cl 0.5 M (M4), NH <sub>4</sub> Cl 0.5 M + T.T. 350 °C (M5), NH <sub>4</sub> Cl 0.5 M + T.T. 350 °C + HCl 0.5 M + T.T. 350 °C (M6).....                                                 | 63 |
| <b>Fig. 4.8</b>  | Curvas diferenciales de adsorción derivadas del diagrama-t en una chabasita natural (M0) con respecto a las modificadas con a. NH <sub>4</sub> Cl 0.3 M (M1), NH <sub>4</sub> Cl 0.3 M + T.T. 350 °C (M2), NH <sub>4</sub> Cl 0.3 M + T.T. 350 °C + HCl 0.3 M + T.T. 350 °C (M3) y b. NH <sub>4</sub> Cl 0.5 M (M4), NH <sub>4</sub> Cl 0.5 M + T.T. 350 °C (M5), NH <sub>4</sub> Cl 0.5 M + T.T. 350 °C + HCl 0.5 M + T.T. 350 °C (M6)..... | 64 |

|                   |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |    |
|-------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Fig. 4.9</b>   | Distribución de tamaño de poro por BJH, de una chabasita natural (M0) con respecto a las modificadas con a. $\text{NH}_4\text{Cl}$ 0.3 M (M1), $\text{NH}_4\text{Cl}$ 0.3 M + T.T. 350 °C (M2), $\text{NH}_4\text{Cl}$ 0.3 M + T.T. 350 °C + $\text{HCl}$ 0.3 M + T.T. 350 °C (M3) y b. $\text{NH}_4\text{Cl}$ 0.5 M (M4), $\text{NH}_4\text{Cl}$ 0.5 M + T.T. 350 °C (M5), $\text{NH}_4\text{Cl}$ 0.5 M + T.T. 350 °C + $\text{HCl}$ 0.5 M + T.T. 350 °C (M6)..... | 65 |
| <b>Fig. 4.10</b>  | Espectro FTIR de una chabasita natural (M0) con respecto a las modificadas con a. $\text{NH}_4\text{Cl}$ 0.3 M (M1), $\text{NH}_4\text{Cl}$ 0.3 M + T.T. 350 °C (M2), $\text{NH}_4\text{Cl}$ 0.3 M + T.T. 350 °C + $\text{HCl}$ 0.3 M + T.T. 350 °C (M3) y b. $\text{NH}_4\text{Cl}$ 0.5 M (M4), $\text{NH}_4\text{Cl}$ 0.5 M + T.T. 350 °C (M5), $\text{NH}_4\text{Cl}$ 0.5 M + T.T. 350 °C + $\text{HCl}$ 0.5 M + T.T. 350 °C (M6).....                           | 67 |
| <b>Fig. 4.11a</b> | Micrografía (MEB) de una chabasita natural y modificada con soluciones 0.3 M y magnificaciones i. 3000x, ii. 4000x y iii. 5000x.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | 68 |
| <b>Fig. 4.11b</b> | Micrografía (MEB) de una chabasita natural y modificada con soluciones 0.5 M y magnificaciones i. 3000x, ii. 4000x y iii. 5000x.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | 69 |
| <b>Fig. 4.12</b>  | EDX de electrones de una chabasita natural.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | 70 |
| <b>Fig. 4.13</b>  | Comportamiento en la pérdida de cationes intercambiables Na, Ca, K y Mg de una chabasita natural con respecto a modificaciones con tratamientos con a. soluciones 0.3 M y b. soluciones 0.5 M.....                                                                                                                                                                                                                                                                  | 72 |
| <b>Fig. 4.14</b>  | Cromatograma de hidrocarburos patrón 1:1 v/v.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | 74 |
| <b>Fig. 4.15</b>  | Curva de calibración del benceno.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | 75 |
| <b>Fig. 4.16</b>  | Diagrama de mecanismo de adsorción de una molécula de benceno en una chabasita natural.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | 77 |
| <b>Fig. 4.17</b>  | Espectro FTIR de a. chabasita natural (M0) y b. chabasita modificada (M6); antes y después del contacto con benceno a diferentes concentraciones de adsorbente.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | 78 |
| <b>Fig. 4.18</b>  | Espectro FTIR de una chabasita modificada (M6), antes y después de la adsorción de benceno; a. región de absorción de enlaces [O-H], b. región de banda de adsorción de enlaces [H <sup>+</sup> -C=C].....                                                                                                                                                                                                                                                          | 79 |
| <b>Fig. 4.19</b>  | Espectro FTIR de una chabasita natural (M0), antes y después de la adsorción de benceno a diferentes concentraciones de adsorbente; a. región de absorción de enlaces [O-H], b. región de banda de adsorción de enlaces [H <sup>+</sup> -C=C].....                                                                                                                                                                                                                  | 80 |

## ÍNDICE DE TABLAS

|                          |                                                                                                                                                                                     |    |
|--------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b><u>Tabla 2.1</u></b>  | Descripción de Isotermas de adsorción. Adaptación del informe técnico de la IUPAC 2015.....                                                                                         | 19 |
| <b><u>Tabla 2.2</u></b>  | Descripción de ciclos de histéresis. Adaptación de informe técnico de la IUPAC 2015.....                                                                                            | 21 |
| <b><u>Tabla 2.3</u></b>  | Propiedades fisicoquímicas del benceno.....                                                                                                                                         | 25 |
| <b><u>Tabla 2.4</u></b>  | Propiedades fisicoquímicas de los principales n-alcanos.....                                                                                                                        | 25 |
| <b><u>Tabla 2.5</u></b>  | Clasificación de las técnicas de caracterización fisicoquímicas empleadas.....                                                                                                      | 26 |
| <b><u>Tabla 2.6</u></b>  | Información de la señal.....                                                                                                                                                        | 39 |
| <b><u>Tabla 3.1</u></b>  | Preparación de muestras para la modificación de una zeolita natural.....                                                                                                            | 44 |
| <b><u>Tabla 4.1</u></b>  | Nomenclatura de muestras de estudio.....                                                                                                                                            | 55 |
| <b><u>Tabla 4.2</u></b>  | Dimensiones de cristal de una chabasita natural y modificada.....                                                                                                                   | 58 |
| <b><u>Tabla 4.3</u></b>  | Parámetros de textura de la zeolita natural tipo chabasita y de sus diferentes modificaciones químicas, determinadas a partir de las isotermas de adsorción de N <sub>2</sub> ..... | 62 |
| <b><u>Tabla 4.4</u></b>  | Composición química (% masa) de una chabasita natural y modificada.....                                                                                                             | 71 |
| <b><u>Tabla 4.5</u></b>  | Principales consideraciones para la selección de las muestras problema.....                                                                                                         | 73 |
| <b><u>Tabla 4.6</u></b>  | Sistema de adsorción.....                                                                                                                                                           | 73 |
| <b><u>Tabla 4.7</u></b>  | Tiempos de retención de hidrocarburos, patrón 1:1 v/v.....                                                                                                                          | 74 |
| <b><u>Tabla 4.8</u></b>  | Áreas de los picos del analito obtenidas en los cromatogramas de los patrones y de las muestras problema.....                                                                       | 75 |
| <b><u>Tabla 4.9</u></b>  | Parámetros de equilibrio para la remoción de benceno en una zeolita natural y modificada.....                                                                                       | 76 |
| <b><u>Tabla 4.10</u></b> | Resultados comparativos.....                                                                                                                                                        | 77 |

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.  
México.

## CAPÍTULO I.

### INTRODUCCIÓN

Hoy en día, el mundo se enfrenta a una crisis de contaminación ambiental, a partir del rápido desarrollo de las diversas actividades industriales y a la creciente generación de residuos peligrosos. Todos los eventos en los que se encuentran involucradas sustancias que implican algún riesgo para el ambiente o la población y que puedan generar la contaminación de suelos y cuerpos de agua, son conocidos como emergencias ambientales. De acuerdo con estadísticas de la Procuraduría Federal de Protección al Ambiente (PROFEPA), cada año se presentan en México un promedio de 550 emergencias ambientales asociadas con materiales y residuos peligrosos [1].

Los procesos industriales generan una gran variedad de residuos con naturaleza sólida, pastosa, líquida o gaseosa, que puede contar con alguna de las siguientes características: ser corrosivas, reactivas, explosivas, tóxicas, y que puedan presentar riesgos a la salud humana y al ambiente. Industrias como la agroquímica, minera, petroquímica, etc., se encuentran en nuestro país y puede mencionarse de manera atributiva los problemas de contaminación generados por el uso de agroquímicos, tanto fertilizantes (en especial los nitrogenados) como de pesticidas (fungicidas, herbicidas e insecticidas); los ligados a actividades mineras, en sus etapas de extracción como en las de procesamiento de los materiales obtenidos, así como los que son consecuencia del derrame y fugas de combustibles (petróleo y derivados), manejo inadecuado y abandono de materiales y residuos peligrosos.

El inventario de residuos peligrosos de PEMEX en el 2015 reporta la generación de más de 47.8 toneladas. Aproximadamente el 86% del volumen total de estos residuos, corresponde a lodos y recortes de perforación, correspondiente a las actividades de refinación (72%), lodos aceitosos (8%) y aceites gastados (6%) [2].

Con respecto a los derrames y fugas de hidrocarburos, PEMEX alcanzó un total de 8,031 toneladas de hidrocarburos (crudo, diesel y gasolina) derramados en su mayoría en tierra, en los cuatro sectores de ductos del país. Esta última cifra es importante, ya que de esta manera puede estimarse la magnitud de la contaminación en los sitios cercanos a los derrames. Uno de los estados con mayor incidencia de sitios contaminados por actividades petroleras es Veracruz con un 16.1%, seguido por el estado de Tabasco con 10.3% [1].

La refinación de productos del petróleo y de los petroquímicos implica dos operaciones básicas: cambio físico, o procesos de separación; y cambio químico, o procesos de conversión. Los productos de la refinería (kerosinas, aceites combustibles, aceites lubricantes y ceras) son fracciones que originalmente están presentes en el petróleo crudo y que después son separadas de éste [3-4].

Las principales fuentes de compuestos orgánicos volátiles están relacionadas directa o indirectamente con el petróleo y sus derivados, es decir, vapores procedentes de automóviles debido a una combustión incompleta (aromáticos, olefinas y parafinas) [5].

En el tratamiento de efluentes que contienen estos hidrocarburos es requerido emplear tecnologías rentables, una variedad de técnicas han sido desarrolladas en este rubro.

1 Actualmente, la adsorción se cree que es una técnica sencilla y eficaz para el tratamiento de aguas residuales, donde el éxito de la técnica depende en gran medida el desarrollo de un adsorbente eficiente, el carbón activado en especial ha ganado más atención, debido a su porosidad y alta área de superficie interna, es bien conocido como un adsorbente eficaz para una amplia variedad de contaminantes incluyendo los hidrocarburos. Sin embargo, el uso de carbón activado es a veces limitado debido a sus altos costes de producción y también los gastos relacionados con su regeneración. Además, la liberación de polvo fino de



carbón durante los procesos de tratamiento y regeneración es en sí misma una fuente de contaminación [6-8].

Por lo anterior, las zeolitas naturales pueden ser aplicadas debido a que son de bajo costo, abundantes y regenerativas [9]. Se conocen aproximadamente 800 tipos de zeolitas. Las cuales pueden clasificarse en 119 tipos de estructura de zeolita diferentes, sin embargo, solo una cuarta parte corresponden a zeolitas naturales. En México los depósitos naturales de zeolitas más estudiados y posiblemente de mayor importancia en México son los de Oaxaca y Sonora. Particularmente en Sonora (Figura 1.1) los yacimientos de mayor importancia son: La Palma (chabasita-clinoptilolita) en el municipio de Divisaderos, San Pedro (heulandita) en el municipio de Ures, y San Bernardino (heñonita) en el municipio de Agua Prieta [10].



Fig. 1.1. Depósitos de zeolitas en Sonora.

1. Nogales; 2. Agua Prieta; 3. Tubutama; 4. Magdalena; 5. Tetuachi; 6. Mazocahui; 7. Huásabas; 8. Rancho Las Palmas, Divisaderos; 9. El Cajón, Rayón; 10. El Sauz, Nácori Chico; 11. San Pedro, Ures; 12. Tepoca; 13. Los Mezcales, Álamos. N. Nogales; AP. Agua Prieta; M. Moctezuma; A. Álamos; Y. Yécora; H. Hermosillo.

Las zeolitas están compuestas de tres armazones dimensionales de tetraedros de aluminosilicatos, donde los átomos de la estructura de aluminio y silicio están unidos por enlaces covalentes a través de átomos de oxígeno compartidos para formar jaulas interconectadas y canales. Cada sustitución del átomo de aluminio ( $Al^{3+}$ ) por

el silicio ( $\text{Si}^{4+}$ ) en el armazón de la zeolita genera una carga negativa. Cuanto mayor sean las sustituciones del átomo de aluminio, mayor serán las cargas negativas de las zeolitas. Las cargas negativas dentro de los poros se equilibran con iones con carga positiva (cationes) tales como  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  en las superficies de los poros de la zeolita. Estos cationes están unidos a la estructura de aluminosilicatos por enlaces electrostáticos débiles que causan la capacidad de intercambiar con ciertos cationes en soluciones. Con esta estructura única, las zeolitas poseen alta capacidad de intercambio catiónico [11].

Las zeolitas como materiales industriales se usan ampliamente como intercambiadores de iones, adsorbentes, purificadores, separadores y catalizadores. Como también, por su capacidad de intercambio iónico, las zeolitas naturales (clinoptilolita, mordenita, chabasita), pueden usarse para la reducción de la contaminación ambiental originada por aguas residuales industriales y municipales, el proceso de reducción de la dureza del agua, el mejoramiento de la productividad agrícola, como fertilizantes. Las zeolitas adsorbentes se usan como desecadores de gases y en la separación de aire (mordenita, clinoptilolita). El área más esencial de aplicación está en la catálisis heterogénea, en particular en el “craqueo” catalítico (erionita, mordenita, chabasita). Se conocen también algunas nuevas aplicaciones de zeolitas en la medicina, agricultura, industria del papel, construcción, acuicultura y alimentos [12]. Es así, que las zeolitas naturales han transformado a la industria de los materiales y el petróleo, donde su eficiente modificación superficial puede conducir a adsorbentes adecuados para contaminantes aniónicos y moleculares [6].

### 1.1 Objetivos.

Estudiar los procesos de adsorción de un compuesto aromático del petróleo en una zeolita natural y modificada.

### 1.1.1 Objetivos específicos.

- Modificar químicamente una zeolita natural mediante intercambio de amonio y tratamiento ácido a diferentes concentraciones.
- Caracterizar estructural, morfológico, textural y superficialmente una muestra de la zeolita natural y modificada.
- Obtener parámetros de adsorción de la zeolita natural y modificada.
- Determinar y cuantificar factores que influyen en la adsorción (modificación química de la zeolita y concentración del adsorbente).

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.  
México.

## CAPÍTULO II.

### MARCO TEÓRICO

#### 2.1 Zeolitas y su estructura.

Por definición, las zeolitas son aluminosilicatos hidratados con cationes alcalinos o alcalinotérreos, que presentan una infinidad de estructuras tridimensionales. Pertenecen a la familia de los tectosilicatos, con unidades de construcción primarias,  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  y  $[\text{AlO}_4]^{5-}$  unidos por compartición de vértices formando puentes de oxígeno no lineales (Figura 2.1). Esta disposición de tetraedros entrelazados da una relación de Si/O de 2/1, y una estructura eléctricamente neutra. No obstante, en la estructura de las zeolitas, algunos de los iones, si son cargas positivas, son sustituidas por aluminio trivalente, lo que da una deficiencia de carga positiva, esta carga puede ser entonces neutralizada por la presencia de cationes mono o bivalentes, tales como  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{++}$ , etc. Una fórmula empírica propuesta es:

$$M_{x/n}[(\text{AlO}_2)_x(\text{SiO}_2)_y] \cdot m\text{H}_2 \quad (1.1)$$

En donde, “M” representaría a los cationes alcalinos o alcalinotérreos, “n” el valor de dicho catión, “x” una relación que va de 2 a 10 y “y” que oscila entre 2 y 7.

Entre las características generales de las zeolitas se encuentran las siguientes:

- Diámetro de poro: 2 a 12 Å.
- Diámetro de cavidades: 6 a 12 Å.
- Superficie interna: varios cientos de  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ .
- Capacidad de intercambio catiónico: 0 a 650 meq  $100 \text{ g}^{-1}$ .
- Capacidad de adsorción:  $<0,35 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ .
- Estabilidad térmica: desde 200 °C hasta más de 1.000 °C.

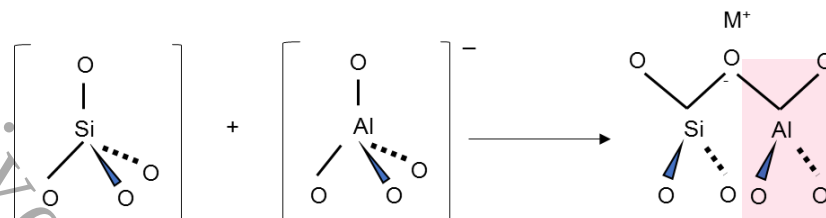


Fig. 2.1. Unidades de construcción de las zeolitas.

Por otra parte, la estructura tipo chabasita (CHA) presenta un sistema de canales tridimensional y cristaliza en el sistema triclinico, perteneciendo al grupo espacial R-3m. Tiene dos tipos de subunidades estructurales, denominadas “*sbus*” (secondary building units en inglés), en las que se basa la construcción de la estructura, que son la “*sbus*” 4 (Figura 2.2a) y la “*sbus*” 6 (Figura 2.2b). Estas “*sbus*” se agrupan formando las unidades de construcción d6r y CHA (Figura 2.2c y d).

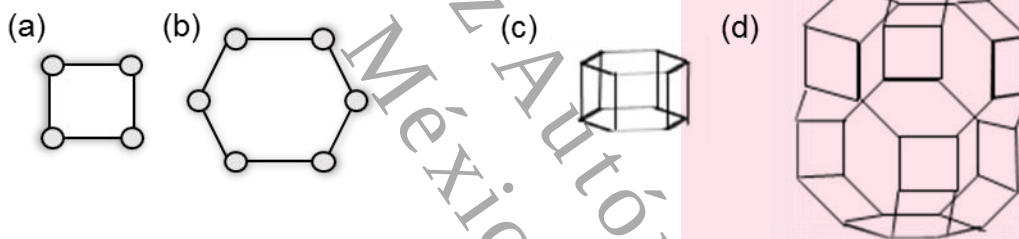


Fig. 2.2. Estructura tipo CHA. Subunidades estructurales 4 (a), 6 (b). Unidades de construcción d6r (c) y CHA (d). Omitiendo los átomos de oxígeno.

Las unidades d6r se disponen en capas siguiendo la secuencia ABC-ABC. Por otra parte, la unidad de construcción CHA comprende seis anillos de 8 miembros, con una sección transversal de 3.8 x 3.8 Å cada uno (Figura 2.3a), y una supercavidad central elipsoidal de 6.7 x 10 Å. Según cálculos teóricos referidos a la estructura ideal, el diámetro máximo de una molécula que puede difundir a través de la estructura es de 3.72 Å, mientras que el mayor diámetro de una molécula que puede alojarse en la estructura es de 7.37 Å. Siendo así, las zeolitas pertenecientes al tipo estructural CHA se incluyen dentro del grupo de zeolitas que tienen poros pequeños [13].



A partir de las unidades de construcción se constituye la red tridimensional de canales propia del tipo CHA (Figura 2.3b). Los parámetros de red de la estructura cristalina son:  $a=13.675 \text{ \AA}$ ,  $b=13.675 \text{ \AA}$  y  $c=14.767 \text{ \AA}$  [13-15].

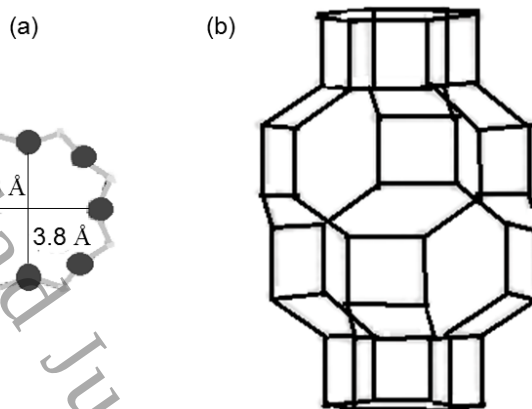


Fig. 2.3. (a) Vista transversal de los canales de 8 miembros en la estructura tipo CHA; (b) Representación de la red cristalina del tipo estructural CHA.

## 2.2 Adsorción-desorción.

La adsorción es un proceso de transferencia de fase que es ampliamente utilizado en la práctica para eliminar sustancias de las fases fluidas (gases o líquidos).

La definición más general describe la adsorción como un enriquecimiento de especies químicas de una fase de fluido en la superficie de un líquido o un sólido. En el tratamiento del agua, la adsorción se ha demostrado como un proceso de eliminación eficiente para una multiplicidad de solutos. En este caso, las moléculas o iones se eliminan de la solución acuosa por adsorción sobre superficies sólidas. Las superficies sólidas se caracterizan por sitios activos ricos en energía que son capaces de interactuar con solutos en la fase acuosa adyacente debido a sus propiedades específicas.

El material sólido que proporciona la superficie para adsorción se denomina adsorbente; Las especies que serán adsorbidas se denominan adsorbato. Al cambiar las propiedades de la fase líquida (por ejemplo, concentración, temperatura, pH) adsorben especies pueden ser liberados de la superficie y se transfirieron de nuevo en la fase líquida. Este proceso inverso se conoce como

desorción. Dado que la adsorción es un proceso superficial, el área superficial es un parámetro clave de calidad de los adsorbentes [16].

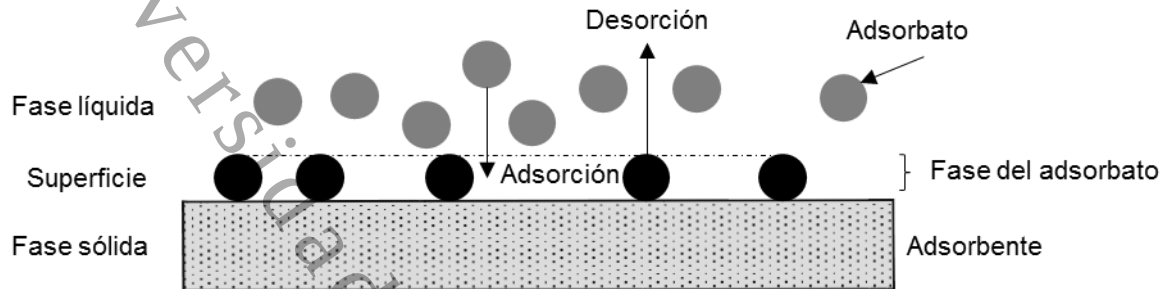


Fig. 2.4. Representación del fenómeno de adsorción y desorción.

El equilibrio de adsorción describe la dependencia de la cantidad adsorbida sobre la presión ( $P$ ) y la temperatura ( $T$ ).

$$q = f(P, T) \quad (2.1)$$

Por razones de simplicidad, la relación de equilibrio se considera típicamente a temperatura constante y se expresa en la forma de la isoterma de adsorción. Para un adsorbato y adsorbentes dados a una cierta temperatura, la ecuación 2.1 adquiere la siguiente forma:

$$q = f_T(P) \quad (2.2)$$

Si la temperatura experimental  $T$ , es menor que la temperatura crítica ( $T_{cr}$ ), generalmente se usa en lugar de la presión de equilibrio ( $P$ ), la presión relativa ( $P/P_0$ ), donde  $P_0$  es la presión de vapor saturado del adsorbato a la temperatura  $T$  [16], es decir:

$$q = f_T(P/P_0) \quad (2.3)$$

Por los métodos de la adsorción se pueden determinar superficies específicas de polvos con tamaño de partícula menor que un micrómetro ( $10^{-6}$  m). La superficie

específica es el parámetro fundamental que determina las propiedades de adsorción a bajas presiones relativas. La distribución y el volumen total de poros son muy importantes para conocer la capacidad de adsorción. La mayoría de los adsorbentes son sólidos con una gran superficie específica y su efectividad a nivel de laboratorio o industrial depende de la superficie  $S'$  accesible a las moléculas de los reactantes. El valor de esta superficie representa una cierta parte de la superficie específica total  $S$ . A su vez el grado de accesibilidad depende de la distribución de los poros existentes en la estructura del adsorbente.

Cabe hacer notar, que no hay una frontera estrictamente definida entre las distintas clases de adsorbentes (micro, meso y macroporosos), debido a que esta frontera depende de la naturaleza química de las moléculas del adsorbato, en los cuales los distintos poros pueden diferenciarse entre sí tanto por su forma, como por su tamaño (radio efectivo). De acuerdo con La Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC) los poros se clasifican en función de su anchura de poro media como:

- Micro poros  $< 20 \text{ \AA}$  (2 nm).
- Meso poros  $20 - 500 \text{ \AA}$  (2-50 nm).
- Macro poros  $> 500 \text{ \AA}$  (50 nm).

### 2.3 Isotermas de adsorción.

Se le llama isotermas de adsorción a la representación de la cantidad de gas adsorbido ( $n_a$ ), por unidad de masa ( $m_s$ ) de sólido, es dependiente de la presión de equilibrio ( $P$ ), de la temperatura ( $T$ ) y de la naturaleza del sistema gas-sólido. Si la presión de equilibrio se expresa como presión relativa a la presión de saturación del gas ( $P/P_0$ ), se obtiene la siguiente expresión de la adsorción de un gas dado en la superficie de un sólido determinado, en condiciones de temperatura constante ( $T$ ).

$$\frac{n_a}{m_s} = f_T \left( P/P_0 \right) \quad (2.3)$$

Esta ecuación representa la isoterma de adsorción, es decir, la relación entre la cantidad de gas adsorbido por unidad de masa de sólido y la presión relativa de equilibrio, a una temperatura constante y conocida. Habitualmente, las isothermas se expresan gráficamente como una curva en un diagrama XY, donde el eje de ordenadas representa la cantidad de gas adsorbido y el eje de abscisas la presión relativa de equilibrio ( $P/P_0$ ), que varía entre 0 y 1, donde  $P_0$  es la presión de saturación a la cual el gas se transforma en líquido a la temperatura de la isoterma.

La morfología de esta representación permite distinguir entre diferentes mecanismos de adsorción de gas que, a su vez se relaciona con el tamaño de los poros presentes en el sólido. La mayoría de las isothermas de adsorción pueden agruparse en los seis tipos que se muestran y describen en la Figura 2.5 y b y Tabla 2.1 respectivamente. Aunque los cinco primeros tipos de isothermas fueron propuestos por Brunauer, Deming, Deming & Teller [17], posteriormente se incorporó una sexta tipología, creando la clasificación conocida como clasificación de la IUPAC.

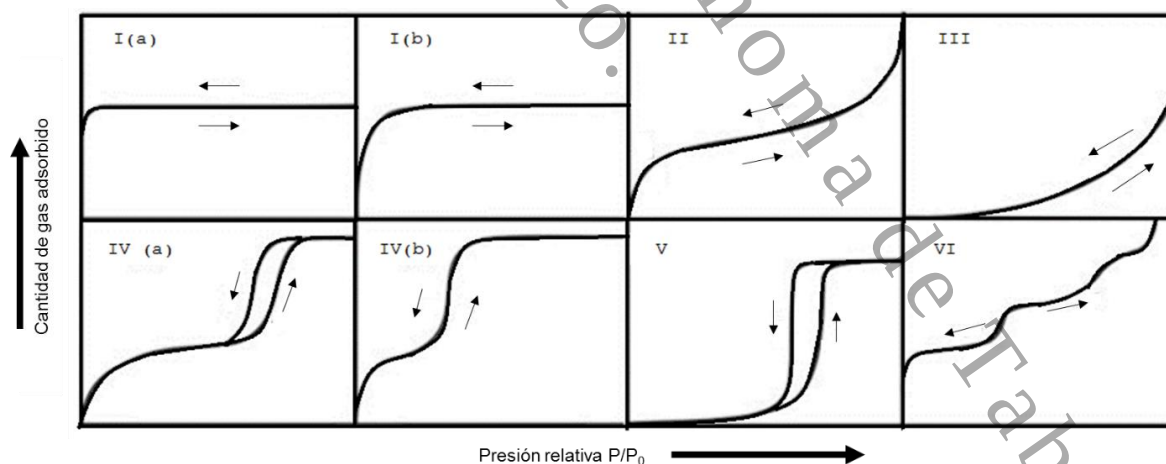


Fig. 2.5. Diagrama de clasificación de isothermas (IUPAC).

Tabla 2.1. Descripción de Isotermas de adsorción. Adaptación del informe técnico de la IUPAC 2015.

| Tipo de isoterma | Descripción                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |
|------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Tipo I           | Característica de los materiales microporosos cuyo llenado se produce a presiones bajas, hasta alcanzar un máximo de adsorción.<br>Tipo I(a) materiales con microporos < 1nm<br>Tipo I(b) materiales con una distribución de tamaño de microporos ancha y microporos grandes < 2nm.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |
| Tipo II          | Representa procesos de adsorción en sólidos no porosos o macroporosos, con casos de adsorción en mono o multicapa.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |
| Tipo III         | Isoterma que representa a los sólidos con una interacción débil adsorbato-adsorbente.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |
| Tipo IV          | Característica de materiales mesoporosos. La parte inicial se asocia al llenado de la monocapa, similar a las isotermas tipo II. El aumento de adsorción a presiones intermedias es debido a la condensación capilar en la mesoporosidad intraparticular. Cuando este aumento se produce a presiones relativas > 0.9, se atribuye a la condensación en los huecos formados entre partículas.<br>Tipo IV(a) presenta ciclos de histéresis, en los que el llenado y vaciado de los poros ocurre de manera diferente.<br>Tipo IV(b) es típica de adsorbentes con mesoporos de pequeño tamaño, que no presenta ciclo de histéresis. |
| Tipo V           | Poco comunes y de difícil interpretación. Presentan afinidad baja del adsorbente por el adsorbato y un ciclo de histéresis asociado a la condensación capilar en mesoporos.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |
| Tipo VI          | Característica de la adsorción en multicapas de gases nobles sobre superficies muy homogéneas. Cada uno de los escalones de la gráfica corresponde con el llenado de poros de un tamaño definido                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |

En algunas ocasiones, dependiendo de la geometría del mesoporo entre otros factores, la condensación capilar se produce a una presión diferente a la que se produce la evaporación, dando lugar a un ciclo de histéresis en la isoterma de adsorción-desorción, como se la comentado en las isothermas IV. Según la IUPAC, los ciclos de histéresis se pueden clasificar en cinco grupos, H1-H5, el diagrama de clasificación de ciclos de histéresis y su descripción se presenta en la Figura 2.6 y Tabla 2.2 respectivamente.

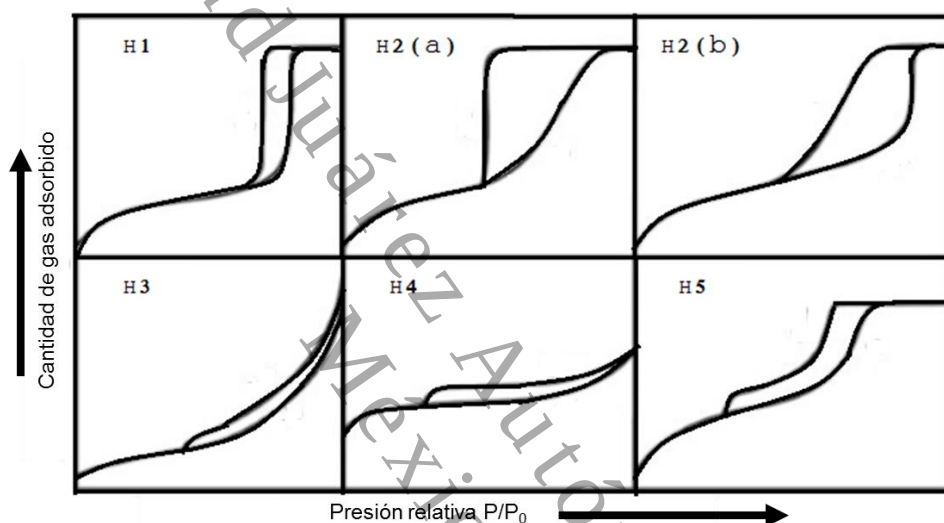


Fig. 2.6. Diagrama de clasificación del ciclo de histéresis (IUPAC).

Tabla 2.2. Descripción de ciclos de histéresis. Adaptación de informe técnico de la IUPAC 2015.

| Tipo de histéresis | Descripción                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |
|--------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| H1                 | Ciclo de histéresis estrecho, con las ramas de adsorción y desorción paralelas. Se debe a mesoporos con distribuciones de tamaños estrechas y completamente accesibles.                                                                                                                                                                   |
| H2                 | Tipo H2(a), presenta un descenso muy pronunciado en la rama de desorción atribuible a poros parcialmente bloqueados con las entradas a los poros de tamaño regular. Tipo H2(b), también se asocia a poros parcialmente bloqueados pero en este caso, con entrada de poros de distinto tamaño.                                             |
| H3                 | Existen dos características distintivas de ciclos H3: (i) la adsorción es similar a una isoterma Tipo II y (ii) el límite inferior de la rama de desorción está localizado a una presión relativa inducida por la cavitación. Puede deberse a agregados de partículas con forma de plato y a macroporos que no se llenan en su totalidad. |
| H4                 | El ciclo H4 tiene muchas similitudes con el anterior pero la rama de adsorción en este caso resulta de la unión de isotermas Tipo I y II. Los agregados de cristales microporosos o materiales micro/mesoporosos suelen presentar este tipo de histéresis.                                                                                |
| H5                 | El tipo H5 es bastante inusual presentando una forma asociada a estructuras de poro que contienen tanto mesoporos abiertos como parcialmente bloqueados.                                                                                                                                                                                  |

### 2.3.1 Interfase de adsorción en equilibrio sólido-líquido.

Tanto experimental como teóricamente, la descripción cuantitativa más conveniente de un fenómeno de adsorción en equilibrio hace uso de relaciones a  $T$  constante (isotermas). Para el caso de la adsorción de un soluto sobre una superficie, una isoterma de adsorción es una función del tipo  $n_{ads} = f_T(C)$  donde  $n_{ads}$  representa genéricamente la cantidad de adsorbato presente en la interfase en equilibrio con



una concentración  $C$  del adsorbato en la disolución a una temperatura dada. Las isotermas de adsorción son útiles para obtener otras propiedades termodinámicas y/o el área superficial del sustrato (véase sección 2.2).

Para el caso de adsorción en disolución, las dos principales clases de isotermas de adsorción están representadas esquemáticamente en la Figura 2.7. La isoterma de Langmuir tiende a un límite de adsorción, que es interpretada en términos de un recubrimiento completo de la superficie por una cantidad  $n_{max}$  de adsorbato (límite de monocapa). Este tipo de isoterma es típico de superficies homogéneas. Para el caso de las superficies heterogéneas, la isoterma de adsorción no presenta un límite claro de adsorción en monocapa. Se trata de una isoterma de Freundlich [16].

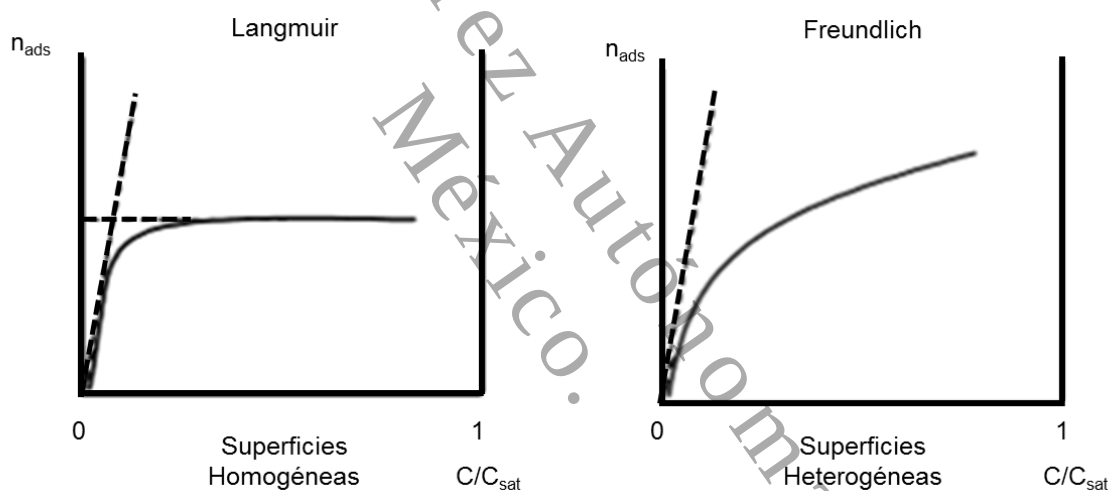


Fig. 2.7. Isotermas de adsorción en disoluciones.

### 2.3.2 Isotherma de Langmuir.

Uno de los modelos teóricos más simples de adsorción es el de Langmuir, que fue propuesto para describir la adsorción de gases en sólidos [18]. Se basa en la hipótesis que todos los centros activos de adsorción son equivalentes y que la capacidad de una molécula para unirse a la superficie es independiente de si hay o no posiciones próximas ocupadas. Además, la adsorción se restringe a una monocapa y no existen interacciones laterales entre las moléculas del adsorbato.

Una relación del tipo  $n_s = f_T(C)$  para la adsorción en monocapa supone que la superficie del sólido es homogénea y que la  $\Delta H_{ads}$  es constante sin variar con el grado de recubrimiento. En estas condiciones, un equilibrio de adsorción química puede tratarse de modo análogo a un equilibrio químico en un sistema homogéneo como sigue en la ecuación 2.4.



donde  $k_1$  y  $k_2$  son las constantes cinéticas de los procesos de adsorción y desorción, respectivamente, y  $C$  representa un centro activo o sitios libres en la superficie del sólido capaz de adsorber una molécula  $M$  de un compuesto en solución.

Suponiendo que:

- a) la velocidad de adsorción  $v_{ads}$  es proporcional a la concentración de soluto y al número de centros activos libres ( $n_{max} - n_{ads}$ ).
- b) la velocidad de desorción  $v_{des}$  es proporcional al número de moléculas adsorbidas  $n_{ads}$ .

Es posible plantear las siguientes ecuaciones cinéticas empíricas:

$$v_{ads} = k_1 C (n_{max} - n_{ads}) \quad (2.5)$$

$$v_{des} = k_2 n_{ads} \quad (2.6)$$

En estas ecuaciones cinéticas,  $C$  representa la concentración de soluto,  $n_{ads}$  es la cantidad de contaminante orgánico adsorbido y  $n_{max}$  es el valor máximo de cantidad adsorbida.

La condición de equilibrio  $v_{ads} = v_{des}$ , conduce a una expresión para el grado de recubrimiento  $\theta = \frac{n_{ads}}{n_{max}}$ , conocida como la isoterma de Langmuir.

$$\theta = \frac{n_{ads}}{n_{max}} = \frac{K_{eq}C_e}{1 + K_{eq}C_e} \quad (2.7)$$

Definiendo  $K_{eq} = \frac{k_1}{k_2}$ , interpretada como la constante de equilibrio del proceso de adsorción a una temperatura dada y  $C_e$  como la concentración del soluto en equilibrio.

### 2.3.3 Isoterma de Freundlich.

Asume que la superficie del adsorbente es energéticamente heterogénea, conformada por grupos de sitios de adsorción de energías características. También en esta isoterma se considera que no existen interacciones laterales entre las moléculas adsorbidas y que sólo se adsorbe una monocapa. Se define por la ecuación 2.8.

$$n_{ads} = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (2.8)$$

Donde  $K_F$  es un coeficiente que indica la capacidad de adsorción y  $1/n$ : es el coeficiente empírico que indica la intensidad de la adsorción.

## 2.4 Contaminantes orgánicos (hidrocarburos).

### 2.4.1 Aromáticos.

Los hidrocarburos aromáticos forman una gran familia de compuestos que tienen un núcleo común, el núcleo bencénico. El benceno contiene 92.3 % de carbono y 7.7 % de hidrogeno con la formula química  $C_6H_6$ . La molécula de benceno se representa mediante un hexágono formado por los seis conjuntos de átomos de carbono e hidrogeno unidos. Estos compuestos tienen por lo menos, un anillo de seis átomos de carbono, el cual presenta a su vez un sistema continuo de dobles enlaces conjugados.

Todos los hidrocarburos aromáticos son líquidos o sólidos a temperatura ambiente y sus puntos de ebullición están cercanos a los de los cicloalcanos correspondientes. Los hidrocarburos aromáticos son poco polares o no polares. Los enlaces polares de otras moléculas pueden tener una débil atracción hacia los electrones de los anillos aromáticos; por este motivo, algunos compuestos que no se disuelven en los alcanos son fácilmente solubles en los hidrocarburos aromáticos. De aquí el extensivo uso de estos como disolventes industriales y en el laboratorio. En la Tabla 2.3 se anotan las principales propiedades físicas del benceno, el más conocido y mejor estudiado de los hidrocarburos aromáticos, al cual se le considera como la base de los miembros de la familia de compuestos aromáticos [19].

Tabla 2.3. Propiedades fisicoquímicas del benceno.

| Nombre  | Fórmula                       | Punto de Fusión (°C) | Punto de Ebullición (°C) | Densidad (g/ml) | $\sigma$ (nm) | $d$ (nm) | $P$ (eV) | MM (g/mol) |
|---------|-------------------------------|----------------------|--------------------------|-----------------|---------------|----------|----------|------------|
| Benceno | C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> | 5.5                  | 80                       | 0.874           | 0.585         | 0.73     | 9.2-9.7  | 78.114     |

Donde  $d$  es la amplitud de la molécula,  $\sigma$  es el diámetro cinético de la molécula,  $P$  es el potencial de ionización y  $MM$  es la masa molecular.

#### 2.4.2 Alcanos.

En la Tabla 2.4 se muestran algunas generalidades del benceno, para una mayor claridad de este tipo de disolvente.

Tabla 2.4. Propiedades fisicoquímicas del n-hexano.

| Nombre   | Fórmula                                                         | Punto de Fusión (°C) | Punto de Ebullición (°C) | Densidad (g/ml) | $\sigma$ (nm) | $d$ (nm) | $P$ (eV)   | MM (g/mol) |
|----------|-----------------------------------------------------------------|----------------------|--------------------------|-----------------|---------------|----------|------------|------------|
| n-hexano | CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> | -95                  | 69                       | 0.659           | 0.43          | 1.030    | 9.97-10.29 | 86.178     |

Donde  $d$  es la amplitud de la molécula,  $\sigma$  es el diámetro cinético de la molécula,  $P$  es el potencial de ionización y  $MM$  es la masa molecular.

## 2.5 Técnicas de caracterización fisicoquímica.

En este apartado se describen las distintas técnicas y equipos empleados para la caracterización fisicoquímica de las zeolitas modificadas químicamente en este trabajo.

En la Tabla 2.5 se resumen las técnicas de caracterización utilizadas en función de su principio básico.

Tabla 2.5. Clasificación de las técnicas de caracterización fisicoquímicas empleadas.

| Caracterización        | Determinación                                                                                                                                                    | Técnica  |
|------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------|
| Estructural            | Fases cristalinas, tamaño de cristal, proporción de las fases detectadas, grado de cristalinidad, morfología cristalina, exposición de caras superficiales, etc. | DRX      |
| Morfológico y textural | Área superficial, porosidad.                                                                                                                                     | BET, SEM |
| Superficial            | Grupos funcionales.                                                                                                                                              | FTIR     |
| Adsorción              | Capacidad de adsorción/separación.                                                                                                                               | CGL      |

### 2.5.1 Adsorción física y determinación de la superficie específica.

El estudio de la adsorción de gases en un cuerpo sólido permite encontrar una información muy valiosa sobre su superficie específica y estructura porosa. En la actualidad son muchos los adsorbatos que pueden utilizarse para esos fines. El  $N_2$  es el gas que encontró mayor popularidad, siempre y cuando el proceso de adsorción se efectúe a su temperatura normal de ebullición. Si la isoterma experimental es del tipo II o IV se puede a partir de ellas calcular la superficie específica de la muestra sólida. La isoterma IV permite, asimismo, encontrar la distribución del volumen de poros respecto a sus radios, es decir determinar qué tamaño de poros son los que se encuentran en mayor proporción en la estructura del sólido.

La adsorción física de gases en adsorbentes no porosos en la mayoría de los casos se describe por isotermas de adsorción del tipo II. A partir de esta isoterma obtenida para un sistema adsorbato-adsorbente se puede encontrar la capacidad de

monocapa, la cual a su vez se utiliza para el cálculo de la superficie específica del adsorbente en cuestión. La superficie específica  $S$  ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ ) se encuentra en base al valor experimental de la capacidad de monocapa  $a_m$  ( $\text{mol g}^{-1}$  de adsorbente) aplicando la ecuación:

$$S = a_m N_A W_M 10^{-20} \quad (2.9)$$

Donde  $W_M$  es la superficie que ocupa una molécula en la monocapa ( $\text{\AA} \text{molécula}^{-1}$ ) y  $N_A$  es la constante de Avogadro ( $\text{moléculas mol}^{-1}$ ).

De la misma manera, si la capacidad de monocapa  $V_m$  se expresa en  $\text{ml g}^{-1}$  en condiciones normales de presión y temperatura (NTP), entonces la ecuación 2.9 se expresa como:

$$S = \frac{V_m}{22400 W_M N_A 10^{-20}} \quad (2.10)$$

### 2.5.2 Ecuación Brunauers, Emmet y Teller (BET).

La teoría de BET (adsorción polimolecular) fue estructurada en base al modelo cinético del proceso de adsorción propuesto por Langmuir en 1916 [17].

Para desarrollar el modelo BET se postuló una situación de equilibrio en la cual la velocidad a la que las moléculas que llegan de la fase gaseosa y se condensan en los sitios disponibles es igual a la velocidad a la que las moléculas se evaporan de los sitios ocupados. En el momento en que se obtiene un equilibrio entre la velocidad de condensación de moléculas de gas en una capa ya adsorbida y la velocidad de evaporación de esta capa, y considerando un número infinito de capas, se obtiene la siguiente expresión, conocida como la ecuación BET:

$$\frac{P/P_0}{n_a(1 - P/P_0)} = \frac{1}{n_m C} + \frac{C - 1}{n_m C} \quad (2.12)$$

Donde  $P/P_0$  es la presión relativa de equilibrio,  $n_a$  es el número de moles de gas adsorbido en un gramo de adsorbente (mol/gr),  $n_m$  es la capacidad específica de monocapa de adsorbato. La cantidad de adsorbato necesaria para cubrir la superficie con una monocapa completa de moléculas (mol gr<sup>-1</sup>) y  $C$  es un parámetro que en la práctica se considera como sigue en la ecuación 2.13.

$$C = e^{(q_i - q_L)/RT} \quad (2.13)$$

Donde  $q_i$  es el calor de adsorción de la primera capa,  $q_L$  es el calor de licuefacción del adsorbente,  $(q_i - q_L)$  es el calor neto de adsorción,  $R$  es la constante de los gases = 8,314 J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup> y  $T$  es la temperatura absoluta en K.

La ecuación BET permite la representación  $P/V_a(P_0 - P)$  respecto a  $P/P_0$  (Figura 2.8), siendo  $V_a$  el volumen de gas adsorbido y  $V_m$  la capacidad de monocapa expresada en términos de volumen, que debería asemejarse a una recta “ $y = a + bx$ ”, dentro del rango de presión relativa comprendido entre  $P/P_0 = 0.05 - 0.3$ . El valor de intersección en el eje de ordenadas “ $a$ ” debe ser positivo y tendría un valor  $1/V_m C$ . Tanto el punto de intersección “ $a$ ”, como la pendiente  $\tan \varphi = (C - 1)/V_m C$  pueden determinarse gráficamente o mediante regresión lineal.



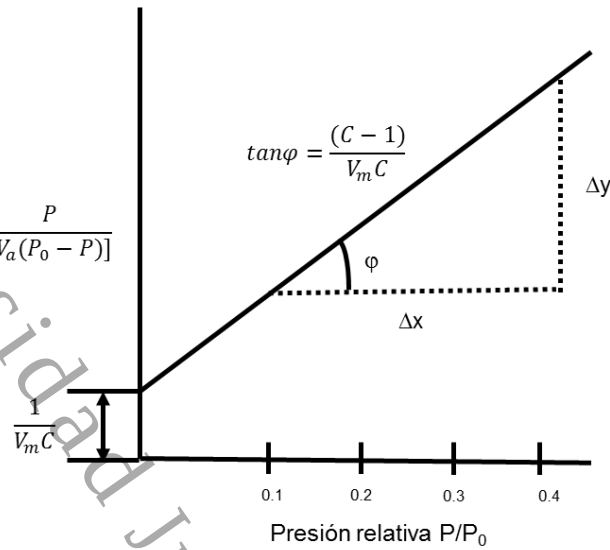


Fig. 2.8. Representación gráfica de la ecuación en su forma lineal.

$$\frac{P}{[V_a(P_0 - P)]} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C - 1}{V_m C} \cdot P/P_0 \quad (2.14)$$

A partir de ambos valores puede calcularse la capacidad de monocapa y el parámetro C del modelo BET.

Capacidad de monocapa.

$$V_m = \frac{1}{a + b} = \frac{1}{(V_m \cdot C) + \left(\frac{C - 1}{V_m \cdot C}\right)} \quad (2.15)$$

Parámetro C.

$$C = \frac{b}{a} + 1 = \left[ \frac{\frac{C - a}{V_m \cdot C}}{(V_m \cdot C)} \right] + 1 \quad (2.16)$$

El método BET no es válido si no se obtiene una recta o si hay una intersección negativa. Por otro lado, la conversión de nm en superficie específica ( $a_s$ ) asume que el gas adsorbato forma una capa no localizada de espesor “ $t$ ” constante sobre el total de la superficie del sólido. El resultado neto de estos dos requisitos opuestos para poder aplicar con fiabilidad el método BET es que  $C$  se encuentre entre 50 y 150. Los valores de  $C$  por encima de 200 pueden ser indicativos de la presencia de microporos.

2 Según los diferentes autores consultados, este diagrama puede representarse indistintamente en función de volúmenes (volumen de monocapa,  $V_m$  y adsorbido,  $V_a$ ), o de número de moles  $n_m$  y  $n_a$  respectivamente), siendo los parámetros resultantes exactamente iguales.

Finalmente, es posible determinar la superficie específica de la muestra a partir del área ocupada por una única molécula de adsorbato, suponiendo un empaquetado compacto en la superficie, mediante la ecuación 2.17:

$$a_s = n_m a_m L \quad (2.17)$$

15 Donde  $a_s$  es el área superficial específica ( $\text{m}^2/\text{g}$ ),  $n_m$  es la capacidad específica de monocapa de adsorbato: cantidad de adsorbato necesaria para cubrir la superficie con una monocapa completa de moléculas ( $\text{mol/g}$ ),  $a_m$  es el área transversal molecular ocupada por una molécula adsorbida en una monocapa completa ( $\text{nm}^2$ ) y  $L$  es la constante de Avogadro =  $6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ .

### 2 2.5.3 Método de comparación de isotermas.

Si el objetivo del análisis de fisisorción de nitrógeno es evaluar la microporosidad o la mesoporosidad, será necesario realizar una comparación previa de la isoterma experimental correspondiente a la muestra objeto de estudio con una isoterma de referencia obtenida en un sólido no poroso de características físicoquímicas similares.

Esta comparación entre la isoterma estándar de referencia y la isoterma experimental, se puede realizar según diferentes métodos, de los cuales el más conocido, aceptado y utilizado en la literatura científica es el diagrama-t.

Como primera aproximación, dos isotermas deberían poder ser comparables mediante una simple superposición ajustando las unidades de los ejes. Para ello, es necesario expresar las isotermas de adsorción en unidades normalizadas:

- $n/A$ , cantidad de nitrógeno adsorbida ( $n$ ) por unidad de área ( $A$ ).
- $n/n_m$ , monocapas estadísticas: cantidad de nitrógeno adsorbida ( $n$ ) dividido entre la capacidad de monocapa ( $n_m$ ).
- $t = \frac{n}{n_m} \sigma$ , espesor estadístico de la capa adsorbida, donde  $\sigma$  es el espesor de una monocapa.

En el procedimiento habitual recopilado de la norma ISO 15901-3: 2007, el diagrama-t constituye una función de la variación de la cantidad de gas adsorbida y en función del espesor estadístico de la capa adsorbida,  $t$ , calculada a partir de la isoterma estándar de un sólido no poroso (Figura 2.9).

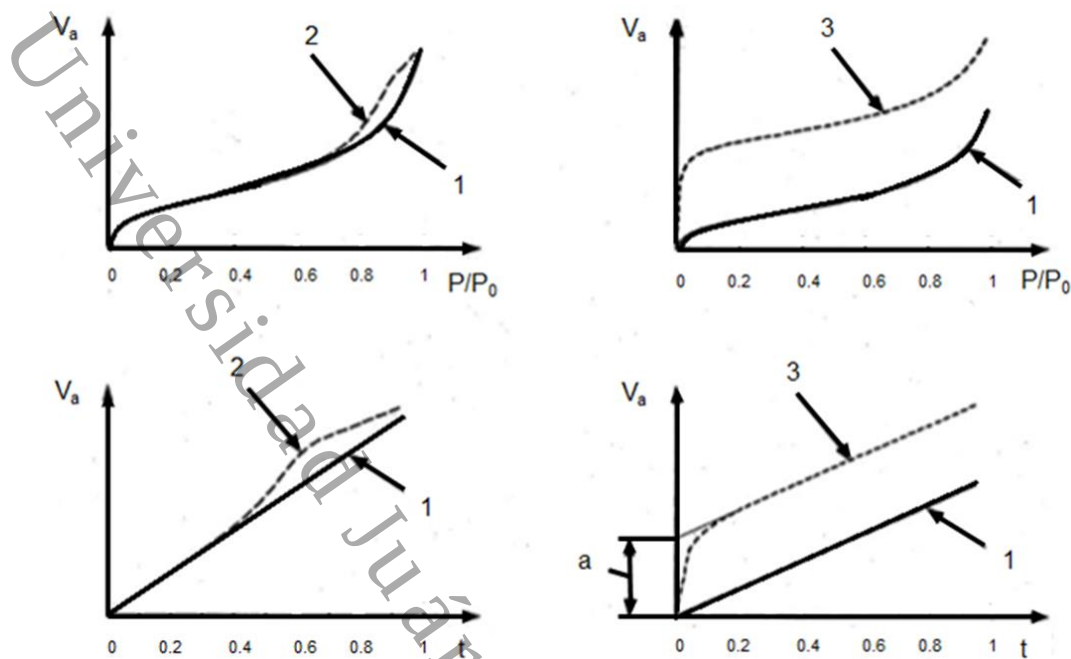


Fig. 2.9. a. Isothermas y b. Diagramas de comparación de materiales microporosos y mesoporosos. Isotherma 1: sólido no poroso, isoterma 2: sólido mesoporo, isoterma 3: sólido microporoso (ISO 15901-3:2007).

En resumen, la morfología del diagrama resultante depende de la naturaleza de la porosidad presente en la muestra estudiada:

- Si el diagrama-t es lineal y pasa por el origen, la muestra es no porosa o mesoporosa.
- Si la muestra contiene mesoporos, el diagrama muestra una tendencia ascendente a la presión relativa correspondiente al tamaño de poro mínimo donde a partir del cual comienza la condensación capilar.
- Si la muestra contiene microporos, el diagrama muestra una tendencia descendente, porque las multicapas no pueden desarrollarse completamente dentro del espacio limitado de los microporos.

Según las normas UNE-ISO 9277 (2009) e ISO 9277 (2010), las distribuciones de tamaño de poro pueden representarse de diferentes formas. La más habitual es la Curva diferencial de Adsorción (CDA), de volumen de poros frente a tamaño de

poro, 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 [20].

Las curvas diferenciales de adsorción, CDA, se pueden determinar de la explotación de los datos experimentales de las curvas de desorción. Es así como, a partir de la pendiente de la zona lineal del diagrama-t, es posible calcular la superficie específica externa ( $S_{Ext}$ ), por lo tanto, la superficie de microporos ( $S_{\mu p}$ ) por medio de la ecuación 2.18. El volumen adsorbido se expresa en  $\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$  en condiciones estándar y el espesor de la capa,  $t$ , en nm, y la pendiente  $dV_g/dt$ , tiene la dimensión de  $\text{cm}^3 \text{ g}^{-1} \cdot \text{nm}^{-1}$  [21].

$$S_{\mu p} = S_{TOTAL} - S_{Ext} \quad (2.18)$$

Donde  $S_{TOTAL}$  es la superficie BET total, dependiendo de la ecuación elegida  $S_{Ext}$  es la superficie externa determinada a partir de los cálculos del diagrama-t.

1 Existen numerosas variantes del procedimiento algebraico necesario para deducir la distribución de tamaños de poro, a partir de la isoterma de adsorción. De entre todos los métodos propuestos en la literatura, el método BJH es el más ampliamente aceptado y utilizado desde que en 1951 Barrett, Joyner y Halenda la propusieran por primera vez [22]. El método BJH introduce una corrección que considera el espesor de la capa adsorbida en el momento de la condensación o de la desorción capilar y se emplea para calcular la distribución de tamaño de poros bajo la suposición de una forma cilíndrica de los poros.

Para la evaluación de distribución de tamaño de poro, que relacione el tamaño de poro con la presión a la cual ocurre la condensación o la evaporación de sólidos

porosos se requiere comparar los resultados de obtenidos mediante el diagrama-t, con los relacionados al método BHJ [23].

#### 2.5.4 Difracción de Rayos X (DRX).

La difracción de rayos X (DRX), es una caracterización superficial estándar para materiales. Una aplicación típica de la técnica DRX es la determinación de la estructura cristalina de un material, esta proporciona información sobre la composición y fases cristalográficas, tamaño de grano, parámetros (tamaños) de red, tensión de red, fronteras de grano, entre otras.

La espectroscopia de rayos X, se basa en la medida de la absorción, dispersión, fluorescencia y difracción de la radiación electromagnética. En general en un experimento de difracción, un haz de rayos X incide sobre un sólido cristalino obteniéndose un conjunto de haces difractados producto de las interacciones con los átomos o moléculas de un material. Esto nos proporciona un patrón de difracción que permite hacer un estudio morfológico estructural de muestras de materiales sólidas monocristalinas y policristalinas.

Este estudio morfológico-estructural se hace comparando las posiciones e intensidades de los picos del espectro de difracción obtenido de la muestra con alguna referencia documentada o en bancos de datos. Este patrón de difracción está relacionado con la distribución de los átomos y su estructura cristalina (celda cristalina, familia de planos cristalinos).

Cuando los rayos X alcanzan la superficie de un cristal a un ángulo  $\theta$  (ángulo incidente), una parte de estos son dispersados por la primera interface de átomos, la porción que no es dispersada penetra en la segunda capa de átomos del material, donde ocurrirá lo mismo y así sucesivamente en cada capa de átomos del material. Por lo tanto, cuando un haz llega a un cristal, este será dispersado en todas direcciones dentro de él y por distribución regular de átomos habrá una interferencia constructiva o destructiva de estas ondas dispersadas. El efecto acumulativo de

esta dispersión desde los centros regularmente espaciados del cristal se le llama difracción del haz. La diferencia de caminos ópticos es determinada por el espacio entre capas de átomos, que debe ser aproximadamente del mismo orden que la longitud de onda de la radiación. En 1912, W.L. Bragg estudio la difracción de rayos X por cristales y realizó la siguiente propuesta; que los átomos en un cristal forman familias de planos paralelos, teniendo cada una separación “ $d$ ” (Figura 2.10). Una condición necesaria para el fenómeno de interferencia es que la longitud de onda del rayo incidente sea aproximadamente igual a la separación entre los planos cristalinos ( $\lambda < 2d$ ), estas condiciones son mostradas.

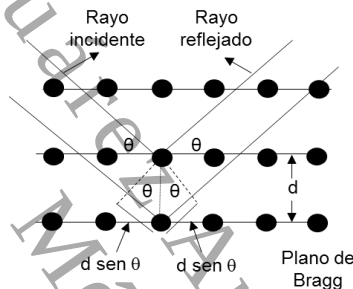


Fig. 2.10. Representación de la reflexión del haz de rayos X desde dos planos paralelos separados una distancia “ $d$ ”. (vista bidimensional).

Entonces, la interferencia constructiva solo tendrá lugar cuando la diferencia de camino entre los rayos incidentes y el dispersado difiera exactamente un número entero “ $n$ ”, de longitudes de onda  $\lambda$ . Lo cual se define de la manera siguiente donde A, B y C son los rayos incidentes y el reflejado respectivamente:

$$\begin{aligned} AB + BC &= n\lambda \\ AB = BC &= d \sin \theta \\ 2d \sin \theta &= n\lambda \end{aligned} \quad (2.19)$$

La ecuación anterior es conocida como la Ley de Bragg, permite calcular las distancias entre las familias de planos atómicos, “ $d$ ” que conforman la red cuando se conocen los ángulos  $\theta$ , del haz incidente donde ocurren la difracción y la longitud

de onda de los rayos X. Los ángulos de incidencia que no cumplan con la ecuación anterior tendrán una interferencia destructiva.

Por lo tanto, al someter a un material en forma de polvo fino a un experimento de difracción de rayos X, estos serán dispersados en diferentes direcciones por los diferentes planos cristalinos a los cuales Miller denominó índices de Miller y estableció un procedimiento para determinarlos geométricamente denotándolos por (h, k, l), quedando estos orientados en un ángulo adecuado para satisfacer la ley de Bragg. Se producirá un haz difractado a un ángulo en relación con el haz incidente. En el difractómetro un detector de rayos X detectará los ángulos en los cuales se difracta el haz dando un patrón característico de difracción. Conociendo la longitud de onda de los rayos X (1.5406 Å, línea K $\alpha$  del cobre) se determinan las distancias interplanares y la identidad de los planos que causan dicha difracción.

Para una estructura hexagonal la distancia entre planos en función de los índices de Miller y el parámetro de red serán dadas por:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4(h^2 + k^2 + hk)}{3a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (2.20)$$

Por otro lado, la difracción de rayos X permite estimar el tamaño del dominio cristalino. Cuando el tamaño de cristal es muy pequeño (orden nanométrico) los picos de un difractograma se ensanchan, y a medida que el cristal aumenta de tamaño se produce un estrechamiento paulatino de los picos del difractograma. La ecuación de Scherrer [24-25] permite estimar las dimensiones del cristal de acuerdo con la ecuación 2.21.

$$D = \frac{0.9\lambda}{FWHM \cos\theta} \quad (2.21)$$

Donde  $D$  es el tamaño medio de los dominios ordenados, que pueden ser más pequeños o igual que el tamaño de grano,  $K$  es un factor de forma adimensional,



con un valor próximo a la unidad. El factor de forma tiene un valor típico de aproximadamente 0.9, pero varía con la forma real del cristalito,  $\lambda$  es la longitud de onda de la radiación utilizada ( $\lambda_{Cu}$ ),  $FWHM$  es ampliación de la línea a la mitad del máximo de intensidad después de restar el ensanchamiento de la línea instrumental, en radianes y  $\theta$  es el ángulo de Bragg, en grados.

### 2.5.5 Microscopio electrónico de barrido (MEB).

1 En el microscopio electrónico de barrido (MEB), un haz electrónico atraviesa la columna y llega a la muestra. Un generador de barrido es el responsable de producir el movimiento del haz, de manera que escanee la muestra punto a punto. De la interacción entre los electrones incidentes con los átomos que componen la muestra se generan señales, las cuales pueden ser captadas con detectores específicos para cada una de ellas. El detector capta una señal y las convierte en una señal electrónica que es proyectada en una pantalla (CRT). El barrido del haz está sincronizado con el barrido del CRT y produce una relación uno a uno entre puntos de la muestra y puntos en el CRT.

El mecanismo por el cual la imagen es magnificada es simple. La zona barrida por el haz de electrones sobre la muestra es menor que la región mostrada en la pantalla. La magnificación lineal está dada por la relación entre la longitud barrida sobre la muestra y la longitud del barrido sobre el tubo de rayos catódicos. Un diagrama general del funcionamiento de un MEB se muestra en la Figura 2.11.

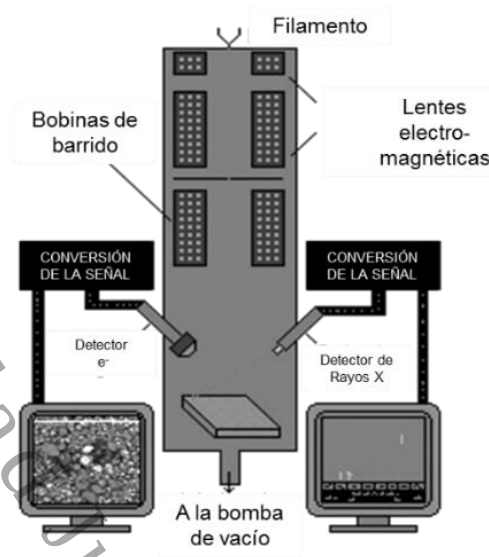


Fig. 2.11. Diagrama del funcionamiento de un Microscopio Electrónico de Barrido (MEB).

La interacción haz-muestra, arranca electrones de la muestra que son captados por detectores situados en la columna del microscopio.

A partir de la información proporcionada por los detectores, el sistema de control del microscopio elabora una imagen en escala de grises de la superficie de la muestra.

1 Un electrón interacciona con la materia de diversas formas. Los electrones incidentes, chocan con la superficie de la muestra e interaccionan elástica e inelásticamente con los átomos que la componen. Como consecuencia de esto, se producen rayos X, luz visible, electrones Auger, electrones retrodifundidos, electrones secundarios y si la muestra es delgada, electrones difractados, electrones transmitidos y electrones no dispersados. Cada uno de estos fenómenos se conoce como señal, es portador de una información característica de la muestra y es captado por detectores específicos. De acuerdo con el tipo de información que se desee obtener, seleccionaremos los detectores y equipos adecuados para ello [26] (Tabla 2.6).

Tabla 2.6. Información de la señal.

| Evento     | Incidencias           | Señal                                 | Información                          |
|------------|-----------------------|---------------------------------------|--------------------------------------|
| Elástico   | $e^-$ incid/núcleo    | E-retrodifundidos. Alta energía.      | Contraste por número atómico         |
| Inelástico | $e^-$ incid/muestra   | E-secundarios. Baja energía (>50 ev). | Morfología superficial de la muestra |
|            | $e^-$ incid/vacancias | Rayos X característicos               | Composición elemental                |
|            | $e^-$ incid/vacancias | E-Auger                               | Composición superficial              |
|            | $e^-$ incid/vacancias | Catodoluminiscencia                   | Composición de impurezas             |

### 2.5.6 Espectrometría infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).

El principio básico detrás de la espectrometría molecular es que las moléculas absorben energía de la luz en longitudes de ondas específicas, conocidas como sus frecuencias de resonancia (vibración).

El principio de trabajo del interferómetro de Michelson que es utilizado en los espectrofotómetros FTIR se muestra en la Figura 2.12.

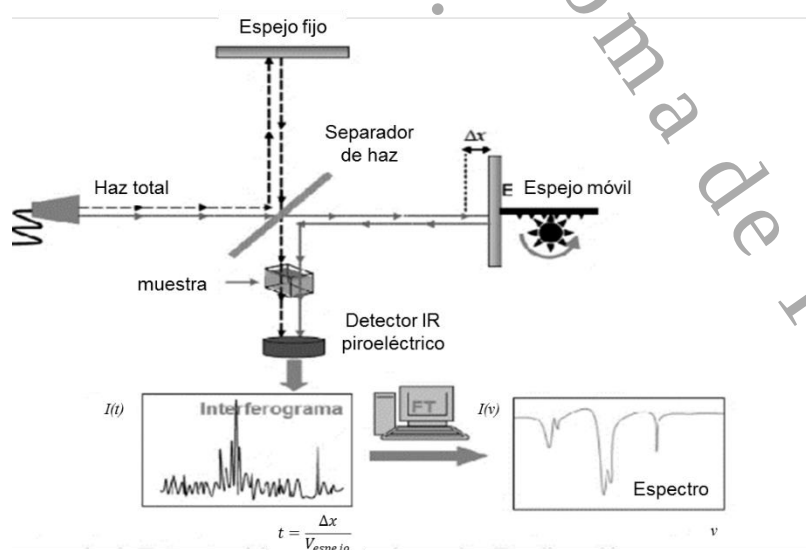


Fig. 2.12. Funcionamiento del interferómetro de Michelson.

La espectroscopia de infrarrojo (IR) analiza las interacciones entre la materia y la radiación infrarroja, generalmente en el intervalo de números de onda entre 200 y 4000  $\text{cm}^{-1}$ . Esta técnica se fundamenta en la absorción de fotones con energías correspondientes a la región del infrarrojo, que generan en las moléculas una transición a un estado vibracional de mayor energía. Ello permite la identificación de las especies químicas a través de la determinación de la frecuencia a la que los distintos grupos funcionales presentan bandas de absorción en el infrarrojo.

19 Existen modos vibracionales que inducen oscilaciones que pueden entrar en resonancia con un haz de IR. Esto produce un intercambio de energía entre el haz y las moléculas constituyentes. Existe un comportamiento característico para un enlace con un tipo atómico, un entorno químico y una concentración de enlaces determinadas. Se puede decir entonces, que en un espectro infrarrojo se pueden manifestar bandas asociadas a prácticamente todos los compuestos moleculares. Cada una de estas bandas correspondería a un movimiento de vibración de uno de los enlaces dentro de la molécula. Por lo que, el conjunto constituye la huella dactilar del compuesto. Cada compuesto tendrá entonces un comportamiento particular frente a un haz de infrarrojos, en esto se basa la eficacia de la IR [27].

### 2.5.7. Cromatografía de gas (CG).

8 La cromatografía es un método físico de separación en el cual los componentes a ser separados son distribuidos entre dos fases, una de las cuales es estacionaria mientras la otra se mueve en una dirección definida. Los componentes son separados por sus diferentes tasas de migración (IUPAC). La cromatografía puede ser clasificada por su utilidad y en base al material que se utilice como eluyente para separar los solutos.

8 El movimiento de las sustancias durante la cromatografía es el resultado de dos fuerzas oponibles, la fuerza de la fase móvil y la fuerza resistente o acción de retardo del adsorbente. Las sustancias se mueven de la columna y en dirección del flujo de la fase móvil. La acción de retardo impide el movimiento de las sustancias

arrastrándolas del flujo móvil y adhiriéndolas al adsorbente. Las moléculas se encuentran alternando entre estar pegadas al adsorbente o despegadas en el flujo, esto da como consecuencia que, pese a que el flujo es constante, solo una fracción de las moléculas se están moviendo.

Un componente se caracteriza por su tiempo de retención ( $t_r$ ), que representa el tiempo transcurrido entre el instante de la introducción de la muestra en la columna y el momento en que dicho constituyente alcanza el máximo de señal en el detector.

La cromatografía de gases (CG) es la técnica por elegir para la separación de compuestos orgánicos e inorgánicos térmicamente estables y volátiles como los hidrocarburos. En la cromatografía de gases los componentes de una muestra vaporizada se separan como consecuencia del reparto entre una fase gaseosa y una fase estacionaria contenida en una columna. Al efectuar una separación cromatográfica de gases, la muestra se vaporiza y se inyecta en la cabeza de la columna. La elución se lleva a cabo mediante el flujo de una fase móvil de gas inerte.

La Figura 2.13 muestra las partes básicas de un equipo de CG. El gas portador es almacenado a alta presión en un cilindro apropiado conectado al equipo mediante un regulador de presión. La muestra que contiene los hidrocarburos se introduce en el sistema mediante jeringas, utilizando los inyectores. El inyector está a una temperatura superior a la del punto de ebullición del disolvente de la muestra y normalmente, también superior al de los analitos; y es ahí donde se produce la necesaria volatilización. La muestra se diluye con gas portador y solo una fracción de la misma entra en la columna capilar. Esta es la misión del divisor de muestra. En la columna se realiza la separación. Tras atravesar la columna, los analitos llegan a los detectores, donde se produce una señal eléctrica que es amplificada y enviada a un sistema de almacenado de datos para ser analizada.

La cromatografía, en general es una técnica analítica de separación y con la cual, además se puede, cualificar y cuantificar los componentes de una mezcla. En teoría

los tiempos de retención de CG deberían servir para identificar los hidrocarburos alifáticos presentes en una mezcla. Sin embargo, la aplicabilidad de tales datos está limitada por el número de variables que debe controlarse para obtener resultados reproducibles. La altura del pico o el área bajo el pico de un producto de elución en una columna cromatográfica se utilizan ampliamente en los análisis cuantitativos. En condiciones muy bien controladas se puede alcanzar una exactitud con el método del patrón externo o interno. Como con la mayoría de las técnicas analíticas, la confiabilidad se relaciona directamente con el control de las variables; la exactitud también depende en parte de la naturaleza de la muestra. En los hidrocarburos hay que tener un especial cuidado en las condiciones de temperatura para realizar la extracción ya que son volátiles y esto podría disminuir la exactitud del método.

Los detectores son dispositivos que indican y miden los solutos en la corriente del gas acarreador, convirtiéndola en una señal, que es amplificada y registrada al momento de salir de la columna. Proceso de detección: ionización; óptico-espectroscópico; electroquímico. Los detectores más ampliamente utilizados son el detector de conductividad térmica (TCD) y el detector de ionización de flama (FID).

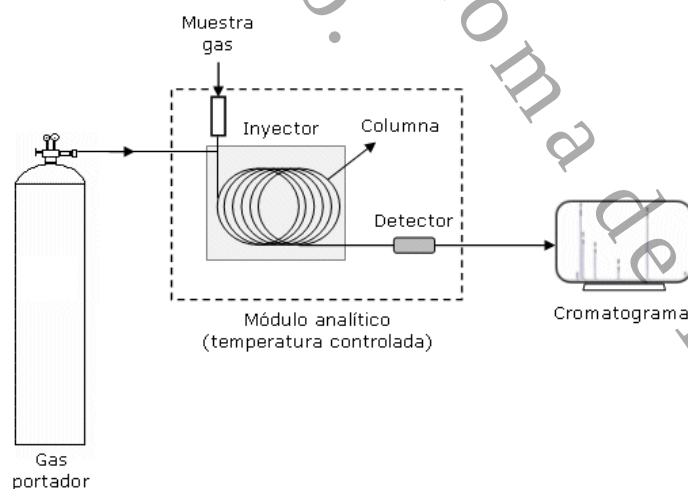


Fig. 2.13. Diagrama de partes básicas de un cromatógrafo de gases.

## CAPÍTULO III.

### DESARROLLO EXPERIMENTAL

Después de haber establecido en capítulos anteriores el contexto y los antecedentes del presente trabajo, así como los objetivos; en este capítulo se describe la metodología de preparación y modificación química de los materiales empleados como adsorbentes y su caracterización. También se describirá la metodología para el análisis del proceso de adsorción del hidrocarburo aromático ( $C_6H_6$ ).

#### 3.1 Materiales.

A continuación, se citan los reactivos comerciales utilizados en la preparación de las muestras, junto con su composición química, nombre del suministrador y pureza:

##### Muestra.

Zeolita natural, tipo chabasita calcica, denominada como chabasita #200, procedente de yacimientos naturales del estado de Sonora, México.

##### Reactivos para modificación del medio poroso.

Agua desionizada.

Cloruro de Amonio,  $NH_4Cl$ , Civeq, 99.5%

Ácido Clorhídrico,  $HCL$ , 99%

##### Reactivos para metodología de experimentación de adsorción de contaminantes.

n-hexano,  $C_6H_{14}$ , Aldrich, 99.0%.

Benceno,  $C_6H_6$ , Aldrich, 99.8%.

## 3.2 Metodología.

### 3.2.1 Preparación de muestras.

La preparación de las muestras consiste en hidratar a la zeolita natural utilizando una proporción de 25 ml de agua desionizada por cada 10 gramos de muestra durante 25 minutos, seguida de un reposo de 12 horas. Posteriormente se filtra al vacío y se coloca en el horno a una temperatura de 250°C por un periodo de cuatro horas. De esa manera la muestra queda en condiciones de ser modificada.

### 3.2.2 Modificación química de la zeolita.

La modificación de una zeolita natural consiste en la preparación de las muestras de acuerdo con la Tabla 3.1.

Tabla 3.1. Preparación de muestras para la modificación de una zeolita natural.

| Muestra<br>Zeolita No. | NH <sub>4</sub> Cl<br>(0.3M) | NH <sub>4</sub> Cl<br>(0.5M) | 1. Tratamiento<br>Térmico (350°C) | HCl<br>(0.3M) | HCl<br>(0.5M) | 2. Tratamiento<br>Térmico (350°C) |
|------------------------|------------------------------|------------------------------|-----------------------------------|---------------|---------------|-----------------------------------|
| 0 <sup>a</sup>         |                              |                              |                                   |               |               |                                   |
| 1 <sup>b</sup>         | x                            |                              |                                   |               |               |                                   |
| 2 <sup>c</sup>         | x                            |                              | x                                 |               |               |                                   |
| 3 <sup>e</sup>         | x                            |                              | x                                 | x             |               | x                                 |
| 9 <sup>d</sup>         | x                            |                              | x                                 | x             |               |                                   |
| 4 <sup>b</sup>         |                              | x                            |                                   |               |               |                                   |
| 5 <sup>c</sup>         |                              | x                            | x                                 |               |               |                                   |
| 6 <sup>e</sup>         |                              | x                            | x                                 |               | x             | x                                 |
| 8 <sup>d</sup>         |                              | x                            | x                                 |               | x             |                                   |

<sup>a</sup>. Zeolita natural.

<sup>b</sup>. Intercambio de cationes.

<sup>c</sup>. Intercambio de cationes más calcinado.

<sup>d</sup>. Intercambio de cationes más calcinado + intercambio ácido.

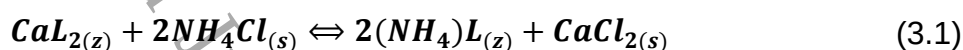
<sup>e</sup>. Intercambio de cationes más calcinado + intercambio ácido más calcinado.

### 3.2.3 Intercambio de cationes.

La activación de la zeolita mediante este procedimiento tiene la función de liberar los espacios dentro de sus cavidades al intercambiar los cationes (Na, Ca, K y Mg) que posee de forma natural por otros de menor tamaño. La proporción para la preparación de cada muestra es de 10 g de zeolita por cada 25 mL de solución.



Este proceso de activación [28] consiste en hacer interactuar a la zeolita natural con una solución de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  a diferentes concentraciones (0.3 y 0.5 M), durante 25 minutos bajo agitación magnética. Este procedimiento se repite en tres ocasiones para poder despojar al máximo a la zeolita de sus iones intercambiables. Posteriormente la muestra se filtra, se lava con agua desionizada, se recoge y se coloca en el horno a una temperatura de  $125^\circ\text{C}$  por 4 horas. Mediante este proceso ocurre un intercambio iónico entre los cationes (Na, Ca, K, Mg) de la zeolita con el ion  $\text{NH}_4^+$ , de acuerdo con el mecanismo de reacción de la ecuación 3.1.



Los subíndices (z) y (s) son los cationes en la zeolita de estudio o en la solución respectivamente. L= Zeolita con mayor contenido de calcio (Ca) en su estructura.

### 3.2.4 Intercambio de cationes más calcinado.

Por medio de un tratamiento térmico a partir de los  $350^\circ\text{C}$ , el ion  $\text{NH}_4^+$  sufre una descomposición de acuerdo con la ecuación 3.2.



El  $\text{NH}_3^+$  es un gas se difunde fácilmente entre las cavidades de la zeolita, para dar lugar a la zeolita con protones  $\text{H}^+$ , y así producir el intercambio de los cationes por el  $\text{H}^+$ . De esta forma al asociarse un protón ( $\text{H}^+$ ) sobre los sitios básicos, traerá consigo la formación de un sitio ácido de Brönsted, obteniendo una zeolita en su forma decationizada [28], de acuerdo con la ecuación 3.3.

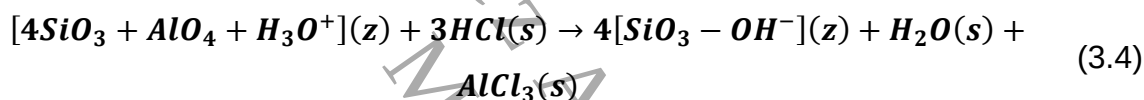


El tratamiento térmico consiste en someter la muestra a una temperatura de  $100^\circ\text{C}$  por un tiempo de 10 min, seguido por otro período de 10 min a  $200^\circ\text{C}$ , y finalmente por un período de 4 horas a una temperatura de  $350^\circ\text{C}$ .

### 3.2.5 Intercambio de iones directo, a través de soluciones diluidas de ácidos.

El procedimiento de activación también denominado como dealuminación con ácidos, es acompañado por intercambio iónico de cationes por protones, por lo que la zeolita en su forma decationizada interactuó con diferentes soluciones de HCl (0.3 y 0.5 M), siguiendo una metodología de preparación similar a la realizada en el apartado 3.2.3 incluyendo el tratamiento térmico descrito en el apartado 3.2.4 aportando con esta última estabilidad a la estructura cristalina de la zeolita.

El proceso general sugirió proceder de acuerdo con la ecuación 3.4, bajo la formación de sitios con defectos, más tarde generalmente denotados por el término "*hydroxyl nest*".



Al comienzo del proceso, la dealuminación con ácido genera, de acuerdo con la estequiometría de la ecuación 3.4, alrededor de cuatro grupos  $\equiv\text{Si-OH}$  (*hydroxyl nest*) por un Al extraído y su estrecha proximidad entre sí, permite su identificación experimental [29-31].

De manera esquemática la Figura 3.1 muestra los mecanismos de reacción involucrados en el proceso de modificación química de una zeolita natural orientado al desarrollo del proceso de adsorción.

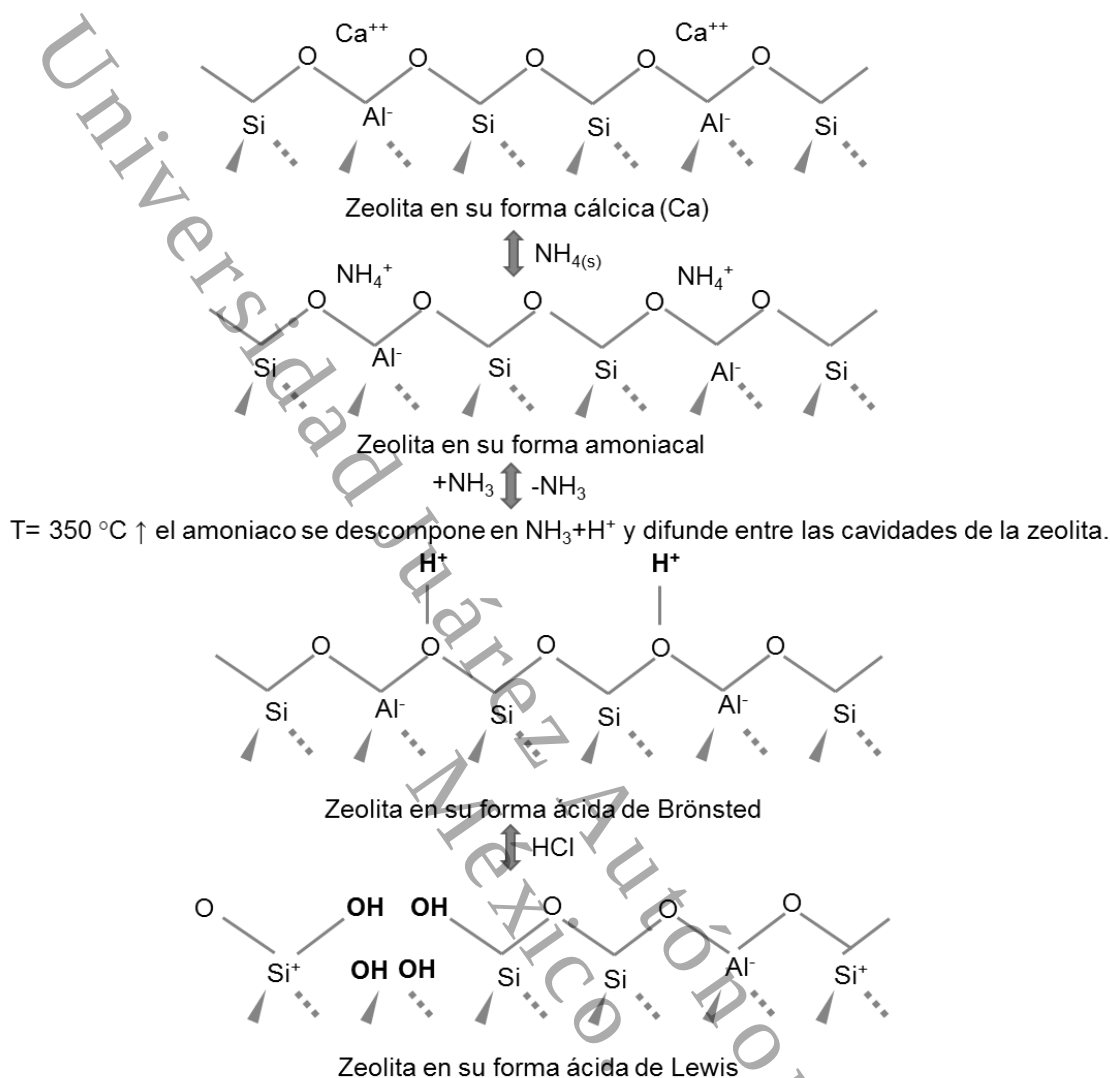


Fig. 3.1. Mecanismo completo de intercambio iónico.

### 3.3 Proceso de adsorción.

El análisis del proceso de adsorción del benceno en una zeolita natural y de sus respectivas modificaciones químicas se llevó a cabo mediante la técnica analítica de cromatografía de gases (CG), por lo que fue necesario diseñar un procedimiento para la cuantificación de los compuestos de interés presentes en las muestras, el procedimiento propuesto, es el método del patrón externo y los pasos a seguir fueron los siguientes:

1. Se preparó una serie de disoluciones de concentraciones crecientes (1-3% v/v), a partir de una solución madre de 5% v/v. El intervalo de concentraciones fue similar a la concentración del analito (benceno) en la muestra problema (2.5% v/v).
2. Se inyectó el mismo volumen (1  $\mu$ L) de cada una de las disoluciones patrón en el cromatógrafo, así como del extracto de la muestra problema. De esta forma se obtuvieron los distintos cromatogramas de los patrones (un cromatograma para cada disolución patrón) y el cromatograma de la muestra.

### 3.3.1 Generación de una curva de calibración.

Se desarrolló un procedimiento para obtener la curva de calibración del hidrocarburo aromático generándose un coeficiente de correlación ( $R^2$ ). Lo que indica que la estandarización del método fue viable siguiendo este procedimiento. En el cromatograma de cada disolución patrón y de la muestra se obtuvo el pico correspondiente al analito (benceno). El tiempo de retención del pico del analito fue el mismo en todos los cromatogramas; sin embargo, el área obtenida fue diferente y dependiente de su concentración. Por lo que se generó una tabla con la concentración de analito y el área correspondiente a cada concentración. Con estos datos se construyó la recta de calibrado, mediante la representación del área del pico frente a la concentración del compuesto. Con la ecuación de la recta fue posible calcular la concentración de analito relativo a la muestra problema, sustituyendo “y” por el área del pico del analito en el cromatograma de la muestra y despejando “x” que corresponde a la concentración de analito.

### 3.3.2 Obtención de parámetros de adsorción.

Una adecuación a la metodología reportada por Talebi et al. 2014 [32], una técnica por lotes es empleada para determinar la competitividad de adsorción de benceno y alcanos en equilibrio en fase.

En este método, las muestras de la zeolita natural (0.1 y 0.5 g) se colocan en viales de vidrio de 10 ml y son calentadas lentamente (0,5  $^{\circ}$ C/min) hasta que la

temperatura alcance los 350 °C y se mantiene constante durante la noche. Toda el agua y las impurezas presentes en el interior de los poros de la zeolita serán capaces de eliminarse en estas condiciones, posteriormente los viales son sellados a fin de evitar la absorción de agua después de la regeneración. Después de pesar la zeolita regenerada, 20 ml de una solución 2.5% v/v de benceno son añadidos en la zeolita contenida en los viales. Las muestras son agitadas continuamente a la temperatura ambiente durante 24 horas, y luego se analizan en un cromatógrafo de gases (GC) con detector FID.

La capacidad de adsorción de la zeolita en el equilibrio,  $q_e$  fue calculada a partir de un balance de masa mostrado en la ecuación 3.5 [33-35].

$$q_e = \frac{V(C_o - C_e)}{m} \quad (3.5)$$

Donde:

$q_e$  = capacidad de adsorción en el equilibrio ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ).

$V$  = volumen de la solución (L).

$m$  = masa de la zeolita (g).

$C_o$  = concentración inicial del benceno ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ).

$C_e$  = concentración en el equilibrio del benceno ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ).

El porcentaje del benceno removido fue calculado por la ecuación 3.6 [36].

$$\% \text{ ads} = \frac{C_o - C_e}{C_o} * 100 \quad (3.6)$$

El coeficiente de adsorción se obtuvo a partir de la ecuación 3.7.

$$k_d = \frac{q_e}{C_e} \quad (3.7)$$

Como método de comparación, la cantidad de hidrocarburos que es adsorbido por la zeolita es calculada de acuerdo con la ecuación 3.8.

$$q_e = \frac{(\%wt_{blanco} \times M_{L,O}) - \%wt_{muestra} \times M_{L,A}}{m_{zeolita} \times 100} \quad (3.8)$$

Donde

$q_e$  = concentración máxima de contaminante adsorbido (mg g<sup>-1</sup>).

$\%wt_{blanco, muestra}$  = la concentración del contaminante en la fase líquida no adsorbida antes y después de la adsorción respectivamente.

$$M_{L,A} = M_{L,O} - Factor * m_{zeolita} * \rho_{AV} \quad (3.9)$$

$M_{L,O}$  = total de masa del líquido agregado a la zeolita antes de la adsorción (mg).

$M_{L,A}$  = masa del líquido no adsorbido después de la adsorción (mg).

$M_{zeolita}$  = masa de zeolita regenerada (g).

$\rho_{AV}$  = densidad promedio del adsorbato en poros a T. amb.

El cambio en la masa de la fase líquida no adsorbida debido a su captación parcial dentro de los poros de la zeolita se corrige con la ecuación 3.9. El parámetro *Factor* es el volumen por unidad de masa de zeolita [6].

### 3.4 Técnicas de caracterización.

#### 3.4.1 Difracción de rayos X.

La difracción de rayos X (DRX) fue empleada para determinar la estructura, grado de pureza y cristalinidad de los materiales modificados. Los datos de difracción de rayos X sobre muestra se obtuvieron usando un difractómetro Rigaku Marca Smart Lab, equipado con un ánodo de cobre CuK $\alpha$  a 40 kV y 44 mA ( $\lambda=1.5406$  nm).

La muestra fue iluminada por el haz de rayos X y la intensidad de los rayos emergentes recogida como función del ángulo de barrido ( $2\theta$ ). Para las medidas

rutinarias se empleó un ángulo de barrido entre 5 y 70°, a una velocidad de 4 °/s, lo que permite obtener los picos característicos de las muestras para su identificación. Los difractogramas obtenidos se compararon con patrones existentes en la base de datos y con tarjetas de identificación conocidas, con el fin de confirmar que las zeolitas empleadas poseían la estructura deseada.

### 3.4.2 Microscopía electrónica de barrido (MEB).

Las muestras de la zeolita se analizaron por microscopía electrónica de barrido (MEB). Para el análisis morfológico, las muestras se montaron sobre cinta conductora de carbón de doble cara en un portamuestra de aluminio. Posteriormente se observaron en un microscopio electrónico de barrido (SEM, Scanning Electron Microscope en inglés) modelo JSM-7100F que utiliza un filamento de wolframio como fuente de emisión de electrones, funcionando a una intensidad de 10 kV de voltaje de aceleración en condiciones de alto vacío a una magnificación de 3000x, 4000x y 5000x.

### 3.4.3 Composición química (EDS).

Se utilizó un detector de energía dispersiva (EDS) acoplado al MEB modelo: JEOL JSM-6010LA para realizar el análisis semicuantitativo y de distribución de elementos en la superficie de las muestras y estudiar el comportamiento de los iones presente en la zeolita, en función del tipo de modificación. Las imágenes se procesaron en el Software InTouchScope™, con una concentración aproximadamente mayor o igual a 1%.

### 3.4.4 Determinación de las propiedades texturales.

El estudio de volúmenes totales de poros y área específica se calcularon a partir de la cantidad de nitrógeno adsorbido a la presión relativa  $P/P_0$  de 0.99, usando un equipo volumétrico automatizado, empleando el método Brunauer-Emmett-Teller (BET) mediante la medición de isothermas de adsorción/desorción de  $N_2$  a su temperatura de ebullición, -196 ° C (77 K); y la distribución de tamaño de poros por

el método de Barrett-Joyner-Halenda (BJH). El área superficial de microporos fue estimada mediante el método t.

### 3.4.5 Espectroscopia de infrarrojo.

Las zeolitas de estudio se caracterizaron estructuralmente mediante espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) para verificar la absorción características involucradas en el proceso de modificación química y adsorción de las mismas. Las muestras se mezclaron con KBr (Sigma Aldrich grado FTIR) a una concentración de 10% p/p y se prensaron para la obtención de pastillas. Posteriormente se analizaron en un espectrómetro FT-IR Shimadzu Mod. IRAffinity-1, en un rango de 340-4700  $\text{cm}^{-1}$ , a una resolución de 2  $\text{cm}^{-1}$  y 40 escaneos. Los datos fueron procesados en el Software IRsolutionTM.

### 3.5 Cromatografía de gases.

Se empleó un cromatógrafo de gases con detector de ionización de llama (FID) marca BRUKER 430-GC. Inyector manual, con jeringa 701N 10  $\mu\text{l}$  SYR (26 s/2" /2). Inyección Split y columna BR-1ms serie 1073324 (15m de longitud x 0.25 mm de ID x 0,25  $\mu\text{m}$  df).

Se preparó un patrón de 5% v/v utilizando como solvente de elución el n-hexano. Éste se inyectó en el cromatógrafo de gases donde se realizaron las diferentes corridas, y se hicieron diferentes variaciones de temperatura, columna, volumen de inyección y el flujo con el fin de obtener el procedimiento más adecuado.

Las condiciones de operación que se lograron obtener para análisis de hidrocarburos aromáticos son las siguientes:



**Columna:** BR-1ms. Longitud: 15 m. Diámetro interno: 0.25 mm. Espesor de película: 0.5

**Gas portador:** Helio

**Velocidad lineal:** 30.1 cm/s

**Temperatura de inyector:** 250°C

**Volumen de inyección:** 1 µL

**Modo de inyección:** Split Ratio de Split: 130,0

**Temperatura del detector:** 200°C Tipo de detector: FID

**Programa de temperatura:** 50 °C, durante 2 min e incrementos de 20 °C/min hasta 150 °C durante 5.5 min.

Con la finalidad de obtener los cromatogramas de los patrones e identificar tiempos de retención para su posterior representación de área de cada pico en función de la concentración.

Después de estandarizar el método se planteó realizar el análisis cromatográfico a las mismas condiciones a las que se analizan los patrones externos. Se recomienda hacer la identificación de cada compuesto mediante comparación de tiempos de retención de los picos obtenidos en los cromatogramas de la muestra con los obtenidos en el estándar; y la cuantificación a partir de la curva de calibración obtenida al graficar el área del pico de cada patrón en función de la concentración.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.  
México.

## CAPÍTULO IV.

### RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se exponen los resultados experimentales obtenidos a partir de los ensayos de caracterización de la zeolita natural y la zeolita modificada químicamente mediante las técnicas descritas a lo largo de los apartados precedentes. También se revelan los resultados obtenidos en los experimentos de adsorción de un contaminante orgánico (benceno) sobre la zeolita. Estos resultados se utilizaron posteriormente en la obtención de la capacidad de adsorción y selectividad del contaminante hacia la zeolita como adsorbente.

#### 4.1. Caracterización.

Las nomenclaturas de cada muestra fueron asignadas en función de su modificación química establecidas en los mecanismos de reacción y son reportadas en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1. Nomenclatura de muestras de estudio.

| No. de muestra. | a. Modificación química asignada.                                   | No. de muestra. | b. Modificación química asignada.                                    |
|-----------------|---------------------------------------------------------------------|-----------------|----------------------------------------------------------------------|
| 0               | Zeolita Natural sin modificación                                    | 4               | NH <sub>4</sub> Cl 0.5 M                                             |
| 1               | NH <sub>4</sub> Cl 0.3 M                                            | 5               | NH <sub>4</sub> Cl 0.5 M + T. T. 350 °C                              |
| 2               | NH <sub>4</sub> Cl 0.3 M+ T. T. 350 °C                              | 6               | NH <sub>4</sub> Cl 0.5 M + T. T. 350 °C +<br>HCl 0.5 M + T.T. 350 °C |
| 3               | NH <sub>4</sub> Cl 0.3 M+ T. T. 350 °C +<br>HCl 0.3 M + T.T. 350 °C | 9               | NH <sub>4</sub> Cl 0.3 M+ T. T. 350 °C +<br>HCl 0.3 M                |

##### 4.1.1 Difracción de Rayos X (DRX).

El análisis DRX revela que la chabasita (Cha) es la especie predominante presente [33], como se observa en la Figura 4.1. Las especies cristalinas del material se reconocen principalmente por los picos con planos (101), (211) y (401) que aparecen en la posición 9.6 °, 20.6 ° y 30.6 ° en 2 $\theta$  respectivamente, obtenidos de

la tarjeta de una chabasita cálcica (JCPDS 86-2226), identificando a la erionita (Er), heulandita (Hu) y al cuarzo (Qz) en concentraciones bajas [32].

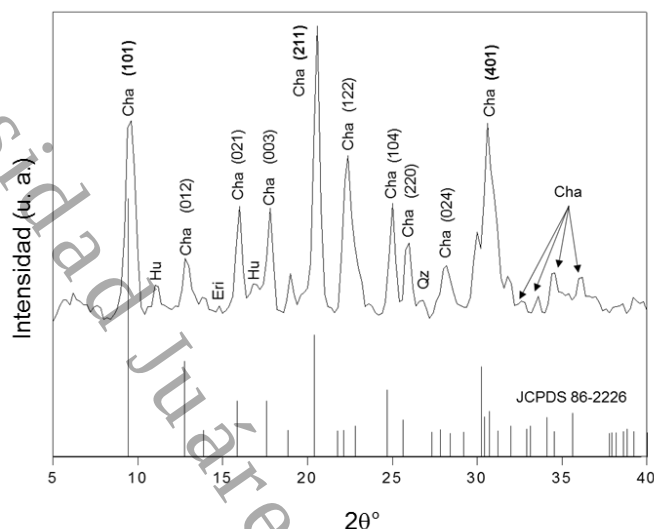


Fig. 4.1. Difractograma de una chabasita natural.

Los resultados de los difractogramas de la zeolita natural (chabasita) con respecto a la zeolita modificada con soluciones 0.3 M (Figura 4.2) y soluciones 0.5 M (Figura 4.3) muestran una notable cristalinidad, lo que implica que el proceso de modificación propuesto en la sección 2.2 no afecta aparentemente a la estructura cristalina de la chabasita, las diferencias son debidas exclusivamente a las dimensiones del cristal, las cuales son presentadas en la Tabla 4.2.

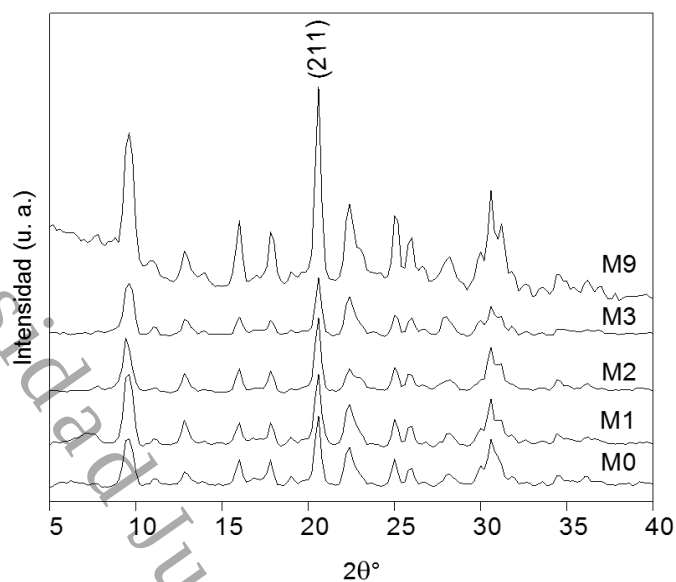


Fig. 4.2. Difractograma de comparación de una chabasita natural (M0) y modificadas con  $\text{NH}_4\text{Cl}$  0.3 M (M1),  $\text{NH}_4\text{Cl}$  0.3 M + T.T.  $350^\circ\text{C}$  (M2),  $\text{NH}_4\text{Cl}$  0.3 M + T.T.  $350^\circ\text{C}$  +  $\text{HCl}$  0.3 M + T.T.  $350^\circ\text{C}$  (M3) y  $\text{NH}_4\text{Cl}$  0.3 M + T.T.  $350^\circ\text{C}$  +  $\text{HCl}$  0.3 M (M9).

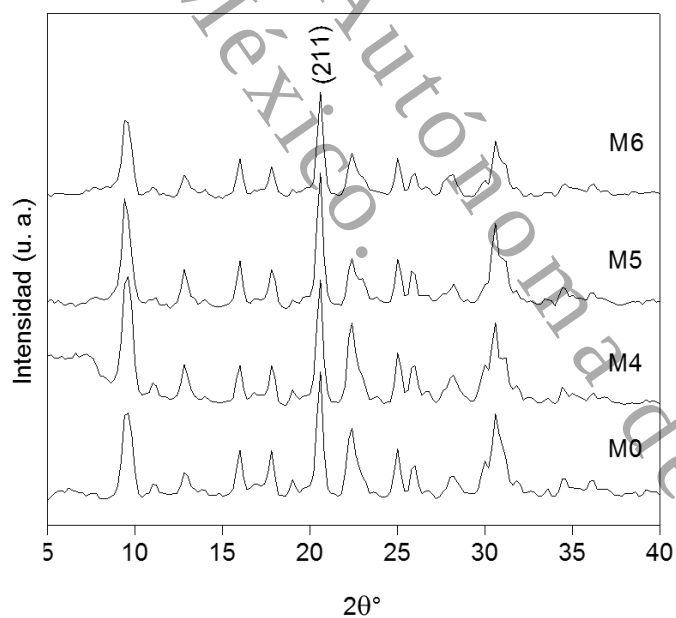


Fig. 4.3. Difractograma de comparación de una chabasita natural (M0) y modificadas con  $\text{NH}_4\text{Cl}$  0.5 M (M4),  $\text{NH}_4\text{Cl}$  0.5 M + T.T.  $350^\circ\text{C}$  (M5),  $\text{NH}_4\text{Cl}$  0.5 M + T.T.  $350^\circ\text{C}$  +  $\text{HCl}$  0.5 M + T.T.  $350^\circ\text{C}$  (M6).

Tabla 4.2. Dimensiones de cristal de una chabasita natural y modificada.

| No. de muestra | Dimensiones de cristal (Å) |
|----------------|----------------------------|
| 0              | 186.5142                   |
| 1              | 220.5298                   |
| 2              | 187.9915                   |
| 3              | 173.5353                   |
| 4              | 210.2714                   |
| 5              | 205.3664                   |
| 6              | 183.1021                   |
| 9              | 196.2086                   |

Las dimensiones del cristal fueron estimadas por la ecuación de Scherrer a partir de del pico característico de la chabasita, correspondiente al (211), donde se puede apreciar en la Figura 4.4 que, a medida que el cristal disminuye de tamaño como producto del proceso de modificación química al que fue sometida la chabasita se produce un ensanchamiento paulatino de los picos, distinguiéndose de manera significativa en los picos de las muestras M (3 y 6), y que son atribuidos a la modificación en donde el proceso de cicatrización conlleva a la deshidratación de la zeolita, aumento de su cristalinidad y a la disminución aparente del cristal debido al ensanchamiento del pico característico [25, 32].

La muestra M9 en la Figura 4.2 como en la Figura 4.4 presenta una variación en la intensidad del patrón de difracción (211), indicando la destrucción de estructuras de fase cristalina de la zeolita y la formación de algunas estructuras amorfas como resultado del tratamiento con soluciones ácidas diluidas [29].

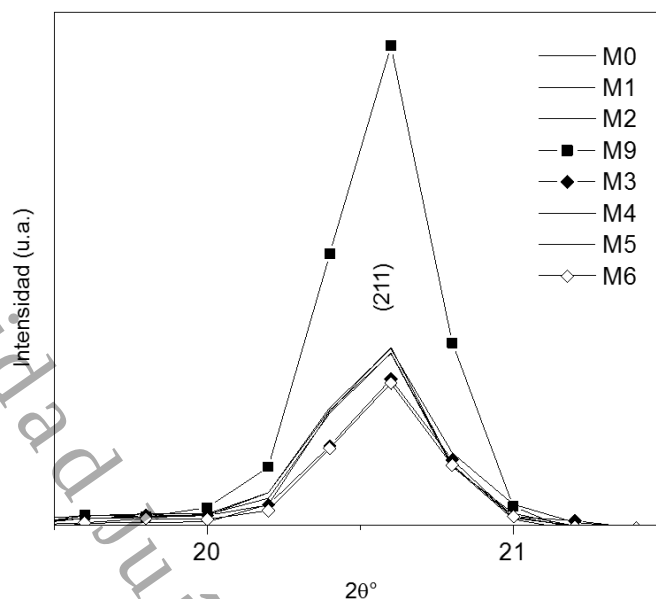


Fig. 4.4. Patrón de difracción característico (211), de una chabasita natural (M0) y modificada (M1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 y 9).

#### 4.1.2 Análisis texturales.

La Figura 4.5 muestra las isotermas de adsorción de nitrógeno (presión relativa,  $P/P_0$  versus volumen adsorbido,  $V_a$  en  $\text{cm}^3$  STP) por gramo de zeolita a 77 K, para una zeolita natural (M0) con respecto a la zeolita modificada con soluciones 0.3 M (Figura 4.5a) y soluciones 0.5 M (Figura 4.5b). Se observa que todas las isotermas son claramente de tipo I (IUPAC), típicas de adsorción en monocapa, donde la alta energía de adsorción de los microporos produce que el gas se adsorba a bajas presiones y donde es evidenciada la ausencia de adsorción en multicapas sobre la superficie de las partículas sólidas.

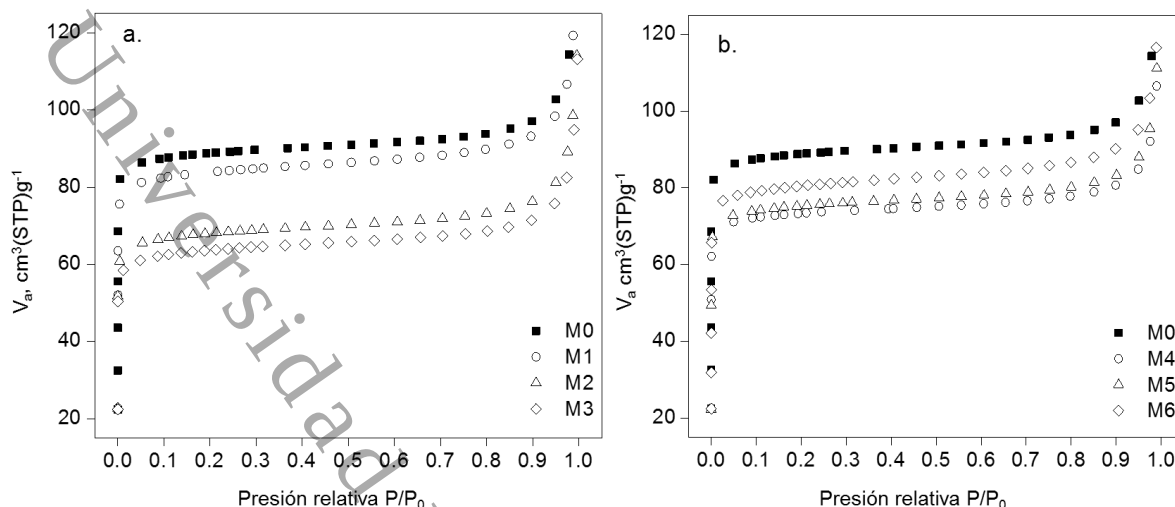


Fig. 4.5. Isothermas de adsorción de nitrógeno de una chabasita natural (M0) y modificadas con a.  $\text{NH}_4\text{Cl}$  0.3 M (M1),  $\text{NH}_4\text{Cl}$  0.3 M + T.T.  $350^\circ\text{C}$  (M2),  $\text{NH}_4\text{Cl}$  0.3 M + T.T.  $350^\circ\text{C}$  +  $\text{HCl}$  0.3 M + T.T.  $350^\circ\text{C}$  (M3) y b.  $\text{NH}_4\text{Cl}$  0.5 M (M4),  $\text{NH}_4\text{Cl}$  0.5 M + T.T.  $350^\circ\text{C}$  (M5),  $\text{NH}_4\text{Cl}$  0.5 M + T.T.  $350^\circ\text{C}$  +  $\text{HCl}$  0.5 M + T.T.  $350^\circ\text{C}$  (M6).

La ausencia de histéresis significativa presente en las isothermas de adsorción y desorción de todas las zeolitas de estudio en la Figura 4.6 indica menor resistencia a la tracción y una adsorción reversible y física, es decir, el potencial de reutilización de una chabasita natural [33].



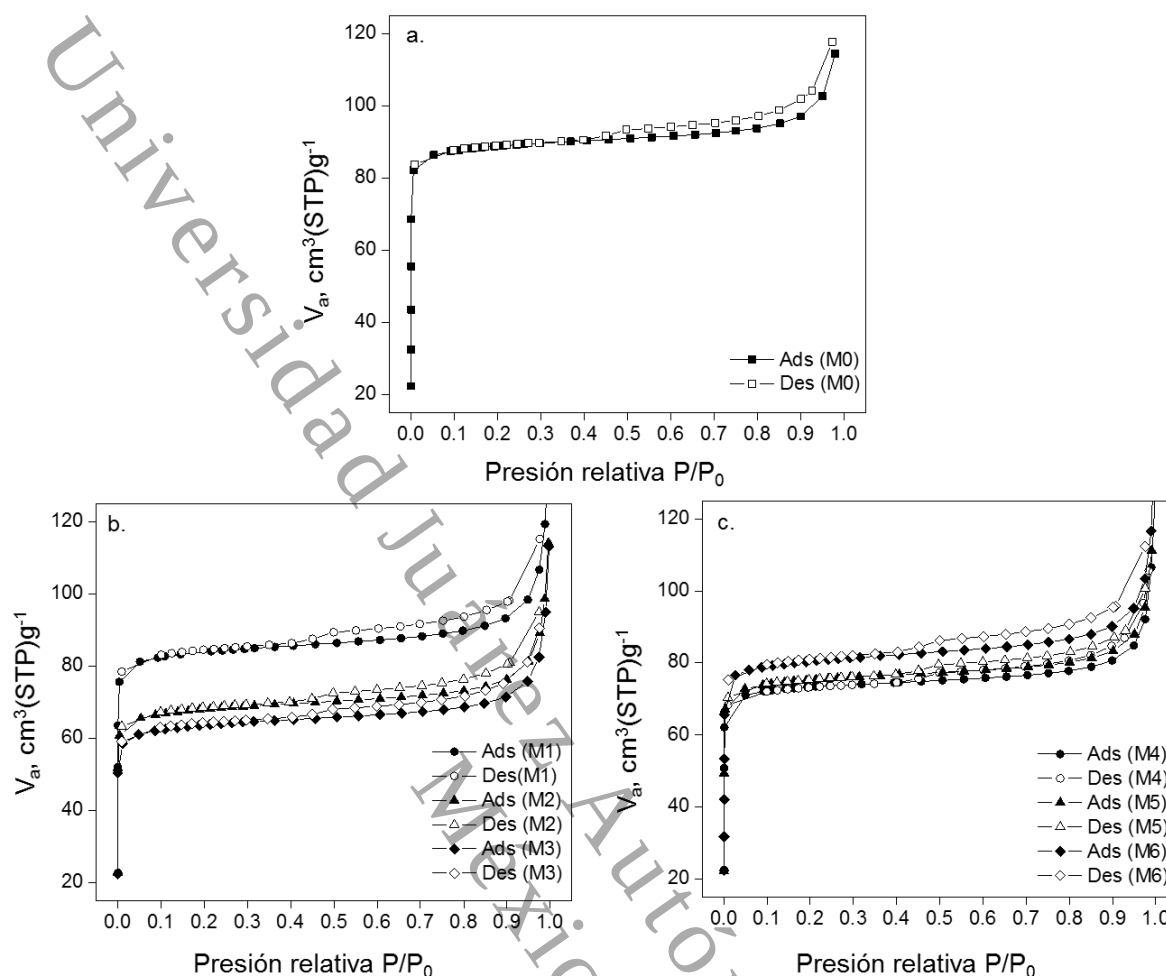


Fig. 4.6. Isothermas de adsorción y desorción de nitrógeno de a. una chabasita natural (M0) y modificadas con b.  $\text{NH}_4\text{Cl}$  0.3 M (M1),  $\text{NH}_4\text{Cl}$  0.3 M + T.T. 350 °C (M2),  $\text{NH}_4\text{Cl}$  0.3 M + T.T. 350 °C + HCl 0.3 M + T.T. 350 °C (M3) y c.  $\text{NH}_4\text{Cl}$  0.5 M (M4),  $\text{NH}_4\text{Cl}$  0.5 M + T.T. 350 °C (M5),  $\text{NH}_4\text{Cl}$  0.5 M + T.T. 350 °C + HCl 0.5 M + T.T. 350 °C (M6).

La Tabla 4.3 recopila las principales propiedades texturales de las zeolitas de estudio, se observan valores de la constante C significativamente elevados, 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 de tamaño microporoso. Por otro lado, se obtuvieron áreas similares al material de partida, exhibiendo a la chabasita natural (M0) con un área específica lo suficientemente grande para el proceso de intercambio iónico y, por el contrario, a las muestras modificadas con un decremento atribuido a los tratamientos de

intercambio iónico. La presencia de ión  $H^+$  en la estructura de la zeolita aumenta su capacidad de adsorción haciendo accesible el área externa microporosa, y se observa de manera significativa en la muestra M6.

Tabla 4.3. Parámetros de textura de la zeolita natural tipo chabasita y de sus diferentes modificaciones químicas, determinadas a partir de las isotermas de adsorción de  $N_2$ .

| Zeolitas | $A_{SBET}$ , [ $m^2 g^{-1}$ ] | $A_{SExt}$ , [ $m^2 g^{-1}$ ] | $A_{Smp}$ , [ $m^2 g^{-1}$ ] | $V_T$ ( $P/P_0=0.990$ ), [ $cm^3 g^{-1}$ ] | C        |
|----------|-------------------------------|-------------------------------|------------------------------|--------------------------------------------|----------|
| M0       | 343.96                        | 16.06                         | 327.9040                     | 0.2058                                     | 9526.00  |
| M1       | 324.21                        | 17.57                         | 306.6430                     | 0.1927                                     | 9231.70  |
| M2       | 270.13                        | 15.34                         | 254.7910                     | 0.1599                                     | 27379.00 |
| M3       | 252.73                        | 14.66                         | 238.0670                     | 0.1599                                     | 50583.00 |
| M4       | 283.60                        | 13.94                         | 269.6620                     | 0.1649                                     | 49829.00 |
| M5       | 295.08                        | 14.82                         | 280.2590                     | 0.1715                                     | 5860.30  |
| M6       | 311.72                        | 17.72                         | 293.9970                     | 0.1846                                     | 3302.00  |

$A_{SBET}$  = Determinación del área superficial específica (ASE) mediante adsorción de  $N_2$  utilizando el método BET.  $A_{SExt}$  = ASE de superficie externa. c.  $A_{Smp}$  = Área superficial microporosa determinada utilizando método-t. d.  $V_T$  = Volumen total de poros. e. C = Constante de la ecuación BET.

El método comparativo para evaluar la microporosidad incluyó la elaboración de un diagrama-t (Figura 4.7) [37-38], el cual exhibe un comportamiento lineal, similar al manifestado para este tipo de zeolitas; la explicación de cada zona se describe como sigue.

- Etapa inicial de llenado ( $t < 0.4$  nm), que representa el desarrollo de una capa adsorbida dentro de los grandes microporos, así como el llenado total de los pequeños microporos.
- Una etapa intermedia de llenado ( $0.4$  nm  $< t < 1.4$  nm), que representa el crecimiento progresivo del espesor  $t$  de la capa adsorbida de todos los poros (excepto en los microporos, los cuales han sido llenados previamente) lo que ocasionará a valores más altos de  $t$ , el proceso de condensación capilar en los microporos grandes presentes en las muestras.
- La etapa final ( $t > 1.4$  nm), representa la adsorción en la superficie externa de la zeolita.

En estos diagramas se presentan a ciertos valores de  $t$ , rompimientos discontinuos en las zonas de comportamientos lineales, manifestándose de esta forma el llenado de los poros de menor tamaño (microporos) en la parte inicial del diagrama o un fenómeno de transición de fase (condensación o evaporación capilar) debido a poros de mayor tamaño (mesoporos), en la parte final del mismo y área externa de la zeolita.

Los resultados confirman la idoneidad del uso del diagrama- $t$  de Harkins-Jura et. al. 1943 [21], para aluminosilicatos microporosos y permiten linealizar el diagrama- $t$  desde 0.4 nm hasta 1.4 nm.

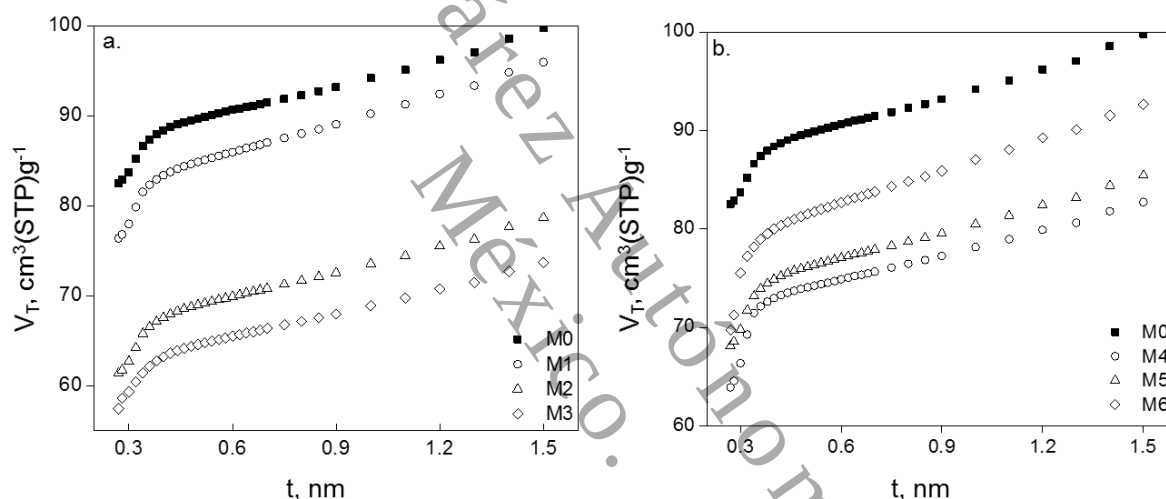


Fig. 4.7. Diagrama- $t$  de una chabazita natural (M0) con respecto a las modificadas con a.  $\text{NH}_4\text{Cl}$  0.3 M (M1),  $\text{NH}_4\text{Cl}$  0.3 M + T.T. 350 °C (M2),  $\text{NH}_4\text{Cl}$  0.3 M + T.T. 350 °C +  $\text{HCl}$  0.3 M + T.T. 350 °C (M3) y b.  $\text{NH}_4\text{Cl}$  0.5 M (M4),  $\text{NH}_4\text{Cl}$  0.5 M + T.T. 350 °C (M5),  $\text{NH}_4\text{Cl}$  0.5 M + T.T. 350 °C +  $\text{HCl}$  0.5 M + T.T. 350 °C (M6).

Las CDA ilustran las variaciones de  $V$  con respecto a  $t$ , espesor de la capa adsorbida ( $dV_T/dt$  vs  $t$ ) y se obtuvieron a partir de la derivación de los diagramas- $t$ , por lo que la superficie específica se puede calcular directamente de la pendiente del mismo diagrama. Y variaciones de  $V$  con respecto a  $d_p$ , diámetro de poro ( $dV_T/dd_p$  vs  $d_p$ ) a partir de la aplicación del método BJH. En las CDA de la Figura 4.8 se observa que se producen distribuciones con máximos que ocurren en valores específicos de  $t$ ,

estos picos son notables en valores de  $t$  alrededor de 0.32 nm. Esta agudeza está relacionada con la presencia de microporos de tamaño uniforme en la zeolita. En la parte final de las curvas las distribuciones son amplias, es decir, no se presentan picos muy agudos, lo cual indica la escasa presencia de mesoporos. Las transiciones de las distribuciones entre las diferentes zeolitas mostradas son relacionadas con el desalojo de agua de los poros debido a los distintos tratamientos para cada una de ellas.

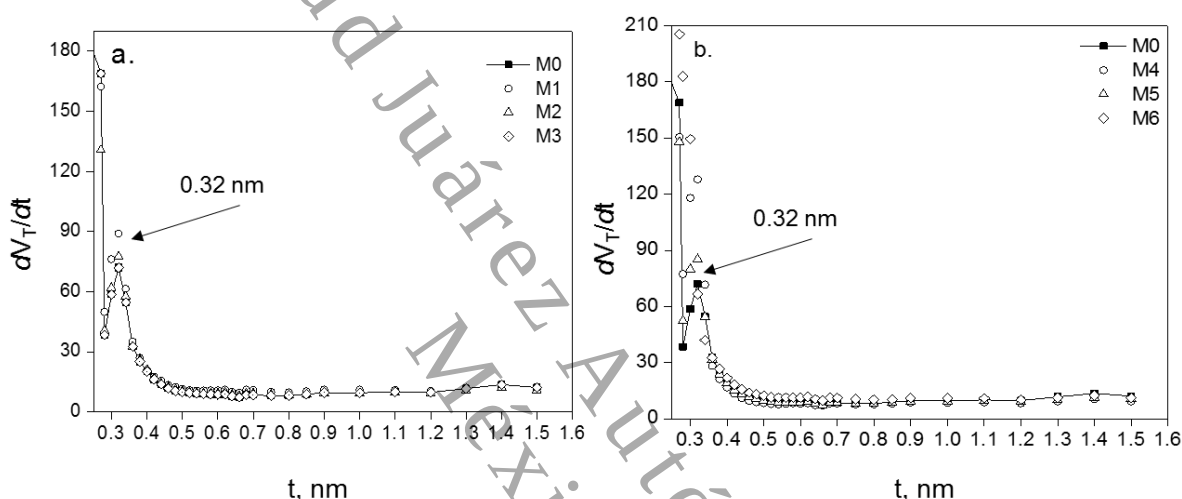


Fig. 4.8. Curvas diferenciales de adsorción derivadas del diagrama- $t$  en una chabasita natural (M0) con respecto a las modificadas con a.  $\text{NH}_4\text{Cl}$  0.3 M (M1),  $\text{NH}_4\text{Cl}$  0.3 M + T.T. 350 °C (M2),  $\text{NH}_4\text{Cl}$  0.3 M + T.T. 350 °C +  $\text{HCl}$  0.3 M + T.T. 350 °C (M3) y b.  $\text{NH}_4\text{Cl}$  0.5 M (M4),  $\text{NH}_4\text{Cl}$  0.5 M + T.T. 350 °C (M5),  $\text{NH}_4\text{Cl}$  0.5 M + T.T. 350 °C +  $\text{HCl}$  0.5 M + T.T. 350 °C (M6).

Los resultados al aplicar el método BJH se observan en la Figura 4.9 y muestran máximos de distribución de tamaño de poros presentes en la zona de diámetro de poro  $d_p = 0.6$  nm, lo cual corresponde a la presencia de microporos. Este dato revela que las moléculas de nitrógeno fueron poco accesibles a la estructura microporosa, por lo que el área de microporos disponible debió ser determinada a través del diagrama- $t$  (ver sección 2.5.3).

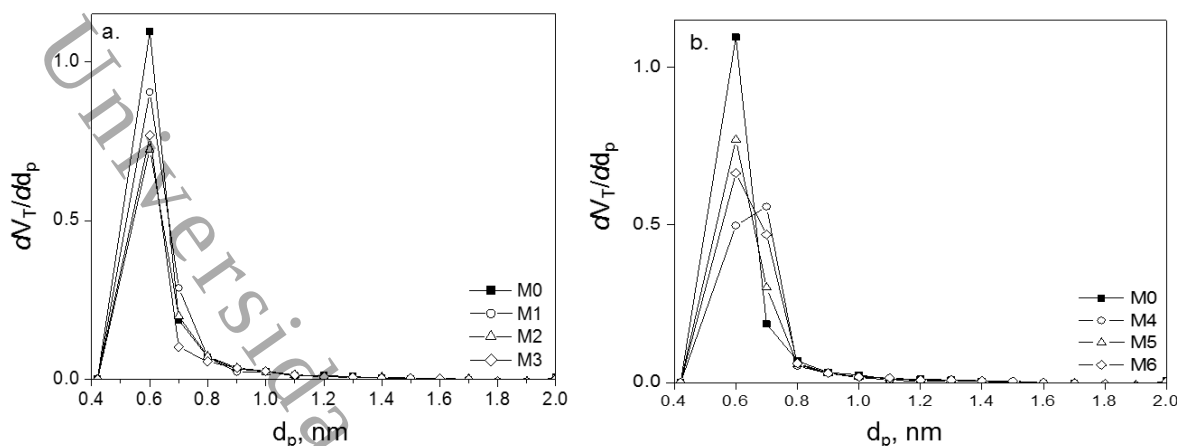


Fig. 4.9. Distribución de tamaño de poro por BJH, de una chabasita natural (M0) con respecto a las modificadas con a.  $\text{NH}_4\text{Cl}$  0.3 M (M1),  $\text{NH}_4\text{Cl}$  0.3 M + T.T. 350 °C (M2),  $\text{NH}_4\text{Cl}$  0.3 M + T.T. 350 °C +  $\text{HCl}$  0.3 M + T.T. 350 °C (M3) y b.  $\text{NH}_4\text{Cl}$  0.5 M (M4),  $\text{NH}_4\text{Cl}$  0.5 M + T.T. 350 °C (M5),  $\text{NH}_4\text{Cl}$  0.5 M + T.T. 350 °C +  $\text{HCl}$  0.5 M + T.T. 350 °C (M6).

Por lo anterior, se puede deducir la existencia de una estructura microporosa uniforme presente en la estructura de la chabasita de estudio y la escasa creación de mesoporos esperado por la modificación química propuesta.

#### 4.1.3 Análisis de FTIR.

En el espectro de IR obtenido para una zeolita natural y modificada (Figura 4.10), se observan las bandas características de una zeolita natural tipo chabasita (M0), en la que una zona de vibración estructural comprendida entre 500-4000  $\text{cm}^{-1}$  se divide en dos grupos de vibración, la vibración interna y externa. Las bandas de 730 a 530  $\text{cm}^{-1}$  se asignaron a los modos de vibración de estiramiento de los grupos O-T-O (T= Si, Al). La banda centrada en 1041  $\text{cm}^{-1}$  se refiere a modos de vibración asimétrica de estiramiento externa de T-O en tetraedros  $\text{TO}_4$ , mientras que la vibración interna relacionada con la banda a 1160  $\text{cm}^{-1}$  corresponde a las vibraciones de estiramiento asimétrico entre tetraedros  $\text{TO}_4$ . La banda 1600  $\text{cm}^{-1}$  provee evidencia de existencia de moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  en la estructura cristalina. Las bandas a 3600 y 3400  $\text{cm}^{-1}$  se relacionan con el estiramiento aislado de O-H y con enlaces H, respectivamente, indicando con este último el número posible de sitios de hidrógeno [39-41].

En las zeolitas modificadas químicamente, existen señales prominentes que dan origen a una banda alrededor de  $1400\text{ cm}^{-1}$ , la cual es atribuida al tratamiento de intercambio iónico con el ion  $\text{NH}_4^+$  (ecuación 3.1) y se observan en las muestras M (1 y 4), lo cual, concuerda con lo reportado [20, 42-43]. Debido al tratamiento térmico de  $350\text{ }^\circ\text{C}$  que sufre la zeolita natural después del intercambio con el ion  $\text{NH}_4^+$  (ecuación 3.2), ésta sufre una descomposición para dar lugar a la zeolita con  $\text{H}^+$ . De esta forma al asociarse un protón ( $\text{H}^+$ ) es posible observar una banda vibracional correspondiente al enlace  $\text{Si-O(H)-Al}$  alrededor de  $3550\text{ cm}^{-1}$ , observadas en las muestras M (2 y 5). Posteriormente las muestras M (8 y 9), correspondientes al tratamiento ácido con  $\text{HCl}$  a diferentes concentraciones, así como las muestras M (3 y 6) con un tratamiento ácido similar seguido de una reestructuración cristalina debida a un tratamiento térmico a  $350^\circ\text{C}$  se observan señales que corresponden a la banda vibracional alrededor de  $3650\text{ cm}^{-1}$ , atribuidas al enlace que forma los grupos silanol, (ecuación 3.4) de acuerdo con lo reportado [32].

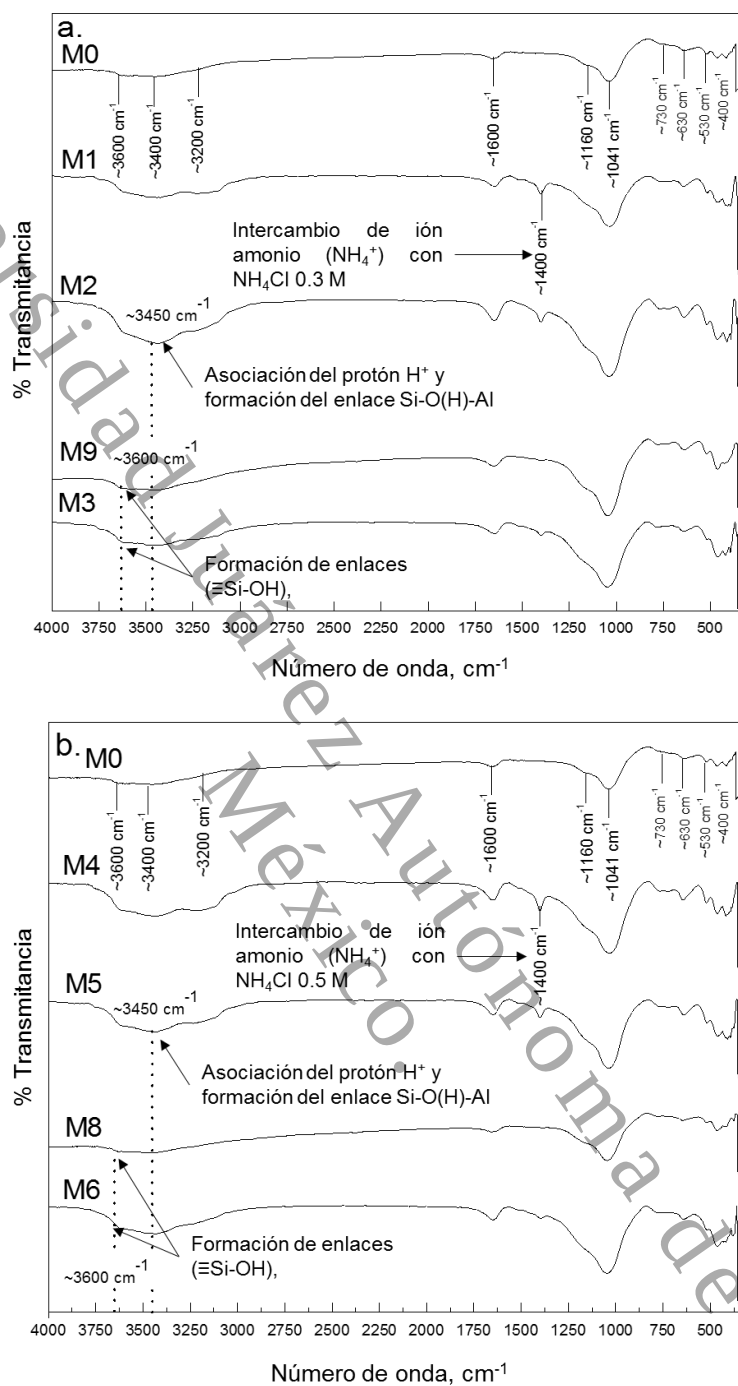


Fig. 4.10. Espectro FTIR de una chabasita natural (M0) con respecto a las modificadas con a. NH<sub>4</sub>Cl 0.3 M (M1), NH<sub>4</sub>Cl 0.3 M + T.T. 350 °C (M2), NH<sub>4</sub>Cl 0.3 M + T.T. 350 °C + HCl 0.3 M + T.T. 350 °C (M3) y b. NH<sub>4</sub>Cl 0.5 M (M4), NH<sub>4</sub>Cl 0.5 M + T.T. 350 °C (M5), NH<sub>4</sub>Cl 0.5 M + T.T. 350 °C + HCl 0.5 M + T.T. 350 °C (M6).

#### 4.1.4 Análisis de microscopía electrónica de barrido.

Una imagen en MEB de la zeolita proporciona información de la morfología de la superficie, forma, y presencia de material amorfo [44]. En la Figura 4.11 se observa la chabasita natural a diferentes escalas con respecto a las chabasitas con modificaciones debidas a tratamientos con soluciones 0.3 M (Figura 4.11a) y 0.5 M (Figura 4.11b); en general, presentan una variación de tamaño de partículas con forma estructural porosa y diferentes cavidades en su estructura cristalina.

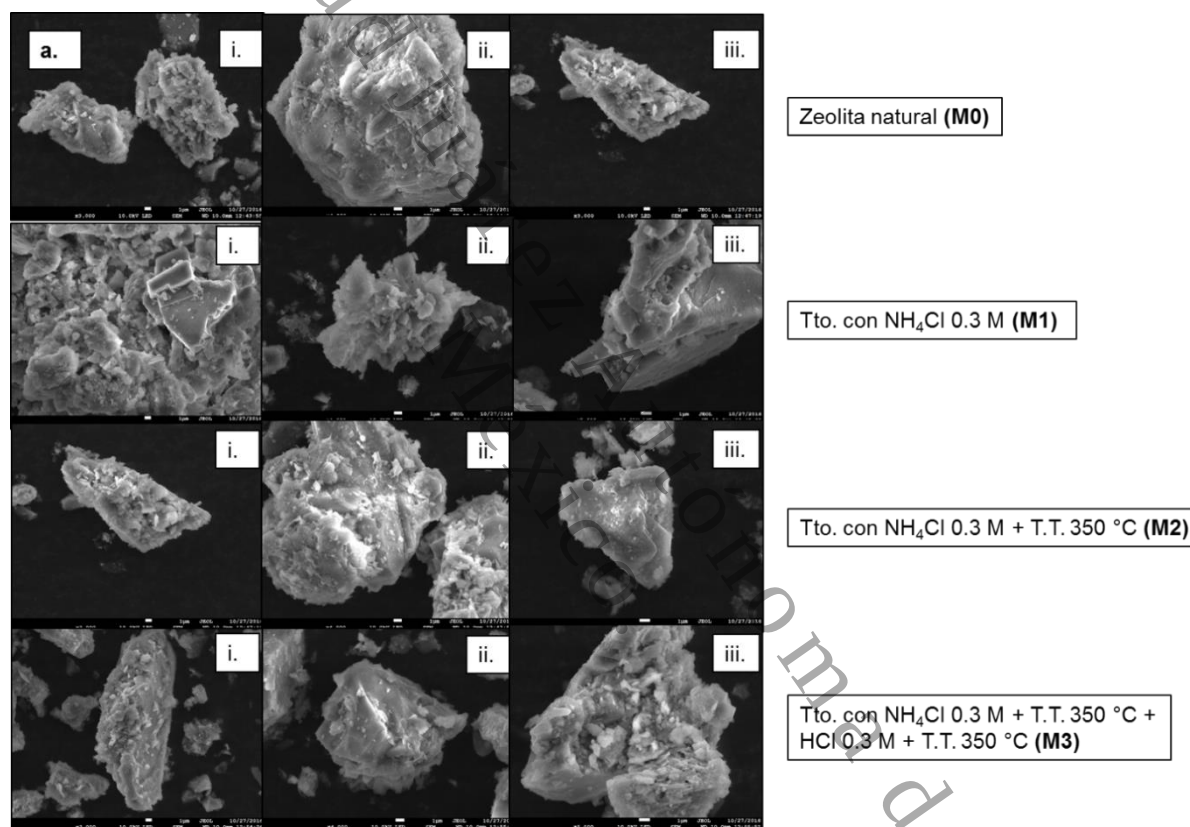


Fig. 4.11a. Micrografía (MEB) de una chabasita natural y modificada con soluciones 0.3 M y magnificaciones i. 3000x, ii. 4000x y iii. 5000x.



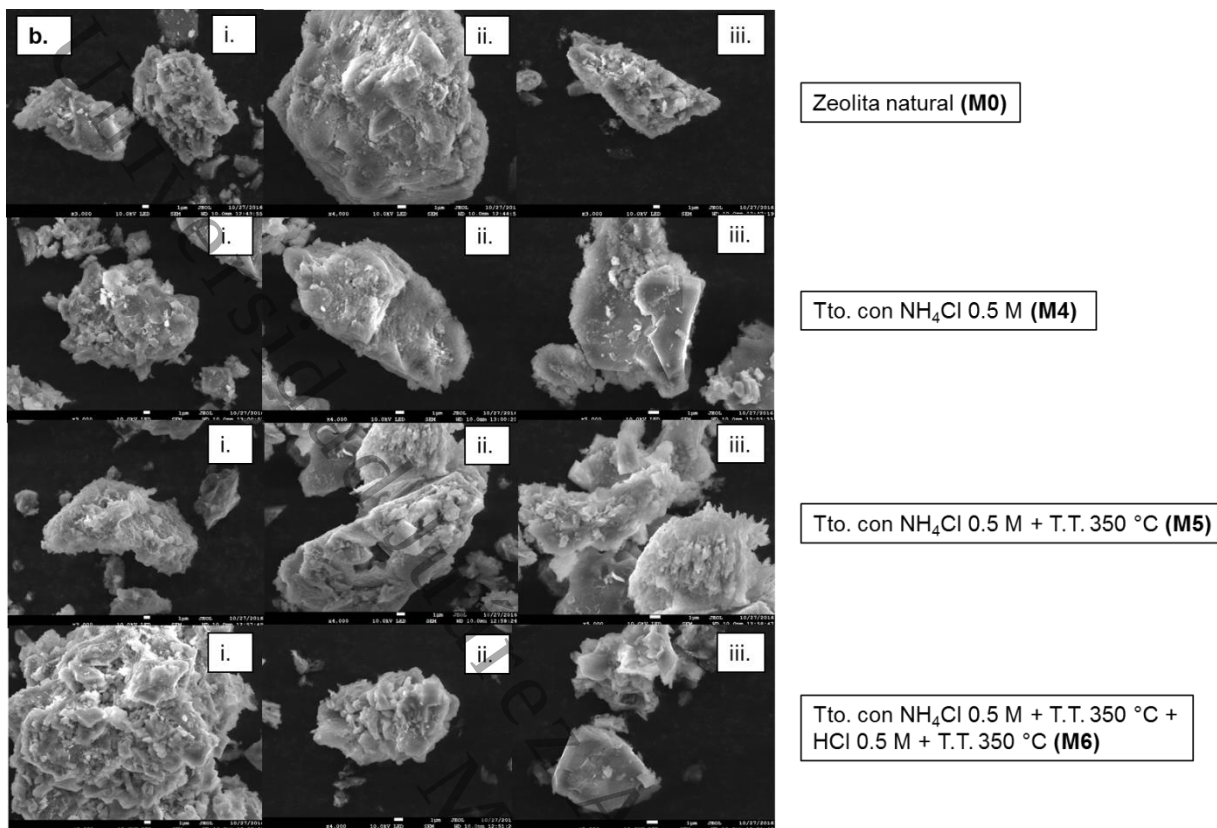


Fig. 4.11b. Micrografía (MEB) de una chabasita natural y modificada con soluciones 0.5 M y magnificaciones i. 3000x, ii. 4000x y iii. 5000x.

Los componentes obtenidos por Espectroscopia de Rayos X por Dispersión de Energía (EDX) de una chabasita natural, muestra señales correspondientes a los elementos químicos Si, Al, O, K, Na, Ca, Mg y Fe observados en la Figura 4.12.

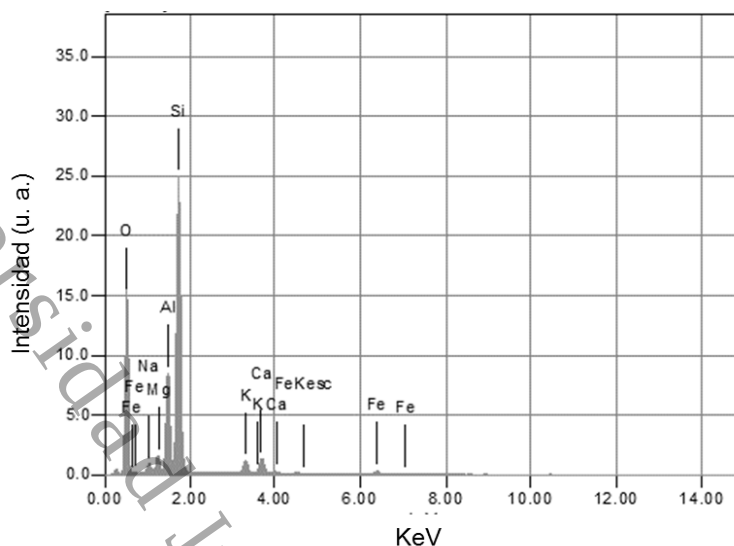


Fig. 4.12. EDX de electrones de una chabasita natural.

De acuerdo con la ecuación 3.1, la cual representa el mecanismo de intercambio de cationes de una zeolita natural, se ha mencionado que se encuentran presentes cationes intercambiables de origen alcalino o alcalinotérreos, como K, Ca, etc. Sin embargo, al revisar la composición química de algunas zeolitas naturales de México y otras ciudades del mundo, presentan hierro en una proporción muy similar a las de los elementos alcalinos y alcalinotérreos, normalmente representados por más del 1%. Sin embargo, se ha demostrado que el hierro presente no se encuentra formando parte de la estructura de la zeolita como catión intercambiable. En realidad, corresponden a minerales que se presentan como impurezas de manera intersticial como óxidos de hierro [34]. Los resultados obtenidos del análisis EDX se resumen en la Tabla 4.4 para cada una de las zeolitas, indicando que no existe una variación significativa en la relación Si/Al, la cuál es del orden de 3. Los valores obtenidos son similares a los reportados para una chabasita natural mexicana con una relación Si/Al de 4.11 [34] y 3.2 [33] y de una chabasita natural de origen italiano con una relación de Si/Al de 2.6 [30]. El grado de dealuminación es directamente proporcional al tipo de muestra, en donde se ha reportado hasta un 80% de Al removidos para relaciones de Si/Al de 7.0 y 10% para relaciones de Si/Al de 5.0 [45], la zeolita natural en este trabajo presenta alrededor de un 6% atribuido a la

modificación química con HCl en las muestras M (3 y 6), lo cual concuerda con lo establecido en la ecuación 3.4.

Tabla 4.4. Composición química (% masa) de una chabasita natural y modificada.

| M             | Si    | Al    | O     | Na   | Mg   | K    | Ca   | Si/Al |
|---------------|-------|-------|-------|------|------|------|------|-------|
| Composición % |       |       |       |      |      |      |      |       |
| 0             | 30.92 | 9.23  | 50.9  | 1.25 | 1.70 | 2.04 | 2.51 | 3.35  |
| 1             | 33.68 | 10.01 | 51.98 | 0.21 | 1.51 | 1.36 | 1.25 | 3.36  |
| 2             | 33.10 | 9.68  | 52.22 | 0.30 | 1.63 | 1.61 | 1.45 | 3.42  |
| 3             | 34.65 | 8.64  | 53.49 | 0.09 | 1.49 | 1.01 | 0.63 | 4.01  |
| 4             | 32.99 | 9.68  | 52.43 | 0.49 | 1.58 | 1.38 | 1.44 | 3.41  |
| 5             | 33.58 | 9.86  | 51.68 | 0.35 | 1.72 | 1.46 | 1.35 | 3.41  |
| 6             | 34.82 | 8.61  | 52.58 | 0.15 | 1.46 | 1.16 | 1.21 | 4.04  |

El proceso de intercambio de cationes que se presenta en la chabasita natural a medida que se realiza la modificación química debida a tratamiento con soluciones 0.3 M en la muestra M3 (Figura 4.13a) y con soluciones 0.5 M en la muestra M6 (Figura 4.13b) con un 92 y 88% de disminución del Na respectivamente, seguido por el Ca, K y Mg. Por lo tanto, la selectividad de la chabasita natural hacia el intercambio de cationes es denotada como  $\text{Na} > \text{Ca} > \text{K} > \text{Mg}$ , lo que ajusta con lo reportado [33-34, 46].

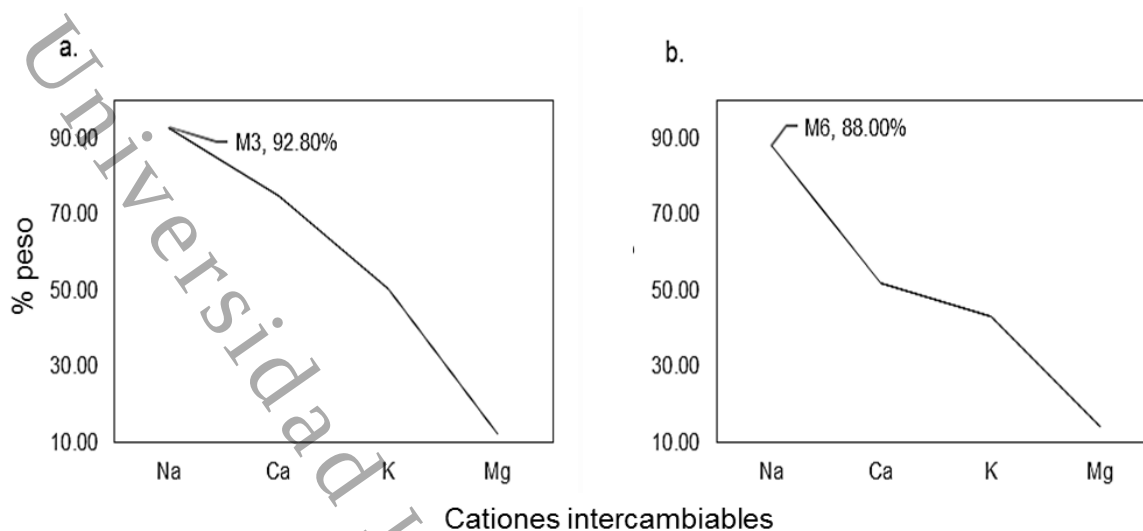


Fig. 4.13. Comportamiento en la pérdida de cationes intercambiables Na, Ca, K y Mg de una chabasita natural con respecto a modificaciones con tratamientos con a. soluciones 0.3 M y b. soluciones 0.5 M.

#### 4.1.5 Análisis de selección de muestras para estudio de adsorción.

A partir de los resultados de caracterización de una zeolita natural y sus respectivas modificaciones, se propone seleccionar las muestras M0 (chabasita natural) y M6 (chabasita natural con modificación química debida a tratamientos de intercambio de amonio e intercambio de iones directos a través de soluciones ácidas diluidas 0.5M).

La Tabla 4.5 presenta las principales consideraciones establecidas para la selección de las muestras, de las cuales, su capacidad de adsorción será evaluada.

Tabla 4.5. Principales consideraciones para la selección de las muestras problema.

| Muestra | Análisis DRX                                                                                        | Análisis textural                                                                                | Análisis composición química                                                                                                         | Análisis de absorción                                                                      |
|---------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------|
| M0      | Estructura cristalina con alta pureza                                                               | Área superficial con alto potencial para intercambio iónico                                      | Estudio del proceso de adsorción sobre una zeolita natural                                                                           | Estudio del proceso de adsorción sobre una zeolita natural                                 |
| M6      | Cristalinidad e indicadora de disminución de tamaño de partícula con respecto a la zeolita natural. | Aumento significativo de área superficial externa, orientada a la creación de microporos grandes | Aumento del 20% en la relación Si/Al con respecto a la zeolita natural, orientado hacia el mejoramiento de la capacidad de adsorción | Formación de grupos silanol prominentes, relacionado con la creación de microporos grandes |

Se estudió el efecto de la dosis del adsorbente sobre una concentración conocida del contaminante orgánico, la Tabla 4.6 muestra la disposición de las zeolitas de estudio.

Tabla 4.6. Sistema de adsorción.

| Muestra | Dosis adsorbente (g) | Concentración contaminante (% v/v) | Tiempo de contacto (hrs) |
|---------|----------------------|------------------------------------|--------------------------|
| MO_1    | 0.1                  | 2.5                                | 24                       |
| MO_2    | 0.5                  | 2.5                                | 24                       |
| M6_1    | 0.1                  | 2.5                                | 24                       |
| M6_2    | 0.5                  | 2.5                                | 24                       |

## 4.2. Estudio del proceso de adsorción.

Una vez seleccionadas las muestras, se hicieron interactuar con el hidrocarburo aromático, se identificaron los tiempos de retención característicos del benceno (analito) utilizado para la elución y del solvente (n-hexano), posteriormente se obtuvo la curva de calibración, por medio de la técnica de cromatografía de gases, por último, se realizaron los cálculos de parámetros involucrados en el proceso de adsorción.

#### 4.2.1. Cromatogramas (analito y solvente).

En la Figura 4.14 se muestra el cromatograma del analito (benceno) y del solvente (n-hexano) en una relación 1:1 v/v, la Tabla 4.7 presenta los tiempos de retención característicos para los mismos componentes, los cuales fueron requeridos para estandarizar la curva de calibración y coincide con lo reportado [35].

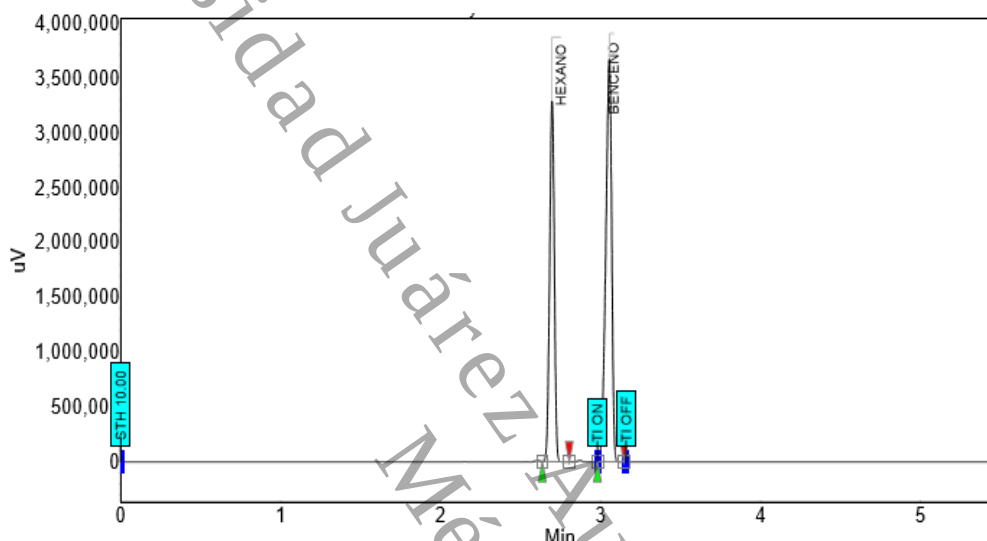


Fig. 4.14. Cromatograma de hidrocarburos patrón 1:1 v/v.

Tabla 4.7. Tiempos de retención de hidrocarburos, patrón 1:1 v/v.

| Hidrocarburo | Tiempo de retención ( $T_r$ , min) |
|--------------|------------------------------------|
| Benceno      | 2.70                               |
| n-hexano     | 3.06                               |

#### 4.2.2. Curva de calibración.

La curva realizada para cada hidrocarburo está comprendida entre los valores de 1-3% v/v, estos valores se seleccionaron debido a que son los que mejor correlacionaron con una línea recta. Con el fin de estandarizar la técnica se inyectó cada patrón 10 veces, logrando que el modelo evaluado fuera suficientemente confiable en el rango de concentración trabajado. El coeficiente de correlación  $R^2$  fue de 0.9931, lo que indica que la estandarización del método es viable. La ecuación correspondiente de la recta es mostrada en la Figura 4.15.

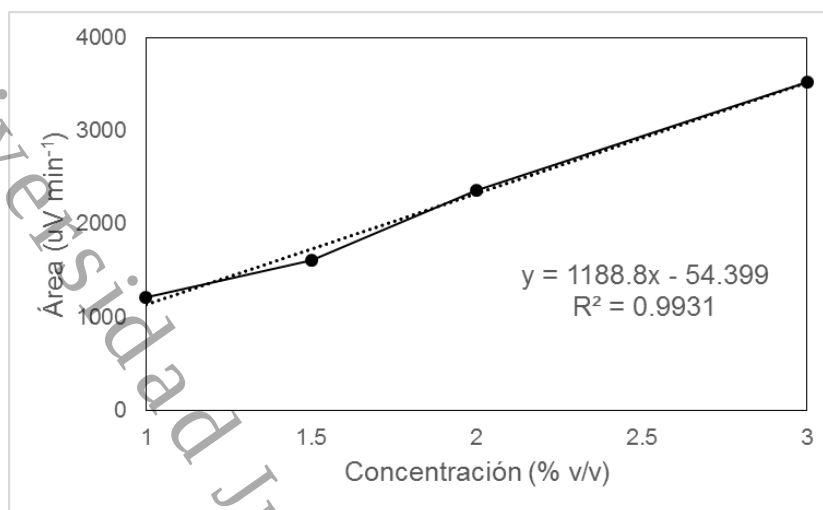


Fig. 4.15. Curva de calibración del benceno.

De acuerdo con la ecuación de la recta fue posible obtener la concentración del analito de las muestras problema. Los datos de área vs concentración son los mostrados en la Tabla 4.8, se observa que la concentración de la muestra M6\_1 no manifestó una adsorción aparente, ya que se obtuvo una concentración similar a la concentración inicial de 2.5 % v/v, por lo que se descartó del estudio.

Tabla 4.8. Áreas de los picos del analito obtenidas en los cromatogramas de los patrones y de las muestras problema.

|          | Concentración (% v/v) | Área (uV min <sup>-1</sup> ) |
|----------|-----------------------|------------------------------|
| Patrón 1 | 1                     | 1206.68                      |
| Patrón 2 | 1.5                   | 1607.35                      |
| Patrón 3 | 2                     | 2360.55                      |
| Patrón 4 | 3                     | 3523.50                      |
| M0_1     | 2.05                  | 2381.60                      |
| M0_2     | 2.37                  | 2769.82                      |
| M6_1     | 2.50                  | 2933.60                      |
| M6_2     | 2.36                  | 2754.15                      |

#### 4.2.3. Parámetros de adsorción.

Una vez que se adquirieron los datos de concentración del analito después interactuar con la zeolita se obtuvieron los parámetros de adsorción reportados en la Tabla 4.9, de acuerdo con los cálculos de la sección 3.3.2. Se puede observar un porcentaje de adsorción similar en el cálculo a partir de la ecuación de balance de masa, así como en el cálculo mediante la ecuación corregida por Talebi, et. al. 2014 [32]. Por lo que se considera este último para el análisis de la capacidad de adsorción, mostrando una capacidad de adsorción en el orden de  $M0\_1 > M6\_2 > M0\_2$ . El coeficiente de selectividad  $k_d$ , corresponde físicamente a la situación en la que la fase adsorbida es tan diluida que no existe competencia por sitios de adsorción ni interacción entre moléculas adsorbidas [47]. A cargas de adsorbente mayores ambos efectos se vuelven significativos.

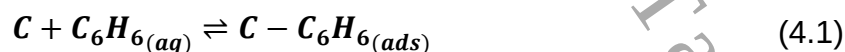
Tabla 4.9. Parámetros de equilibrio para la remoción de benceno en una zeolita natural y modificada.

| Muestra | $q_e (mg\ g^{-1})^1$ | ads (%) <sup>1</sup> | $k_d (L\ Kg^{-1})^1$ | $q_e (mg\ g^{-1})^2$ | ads (%) <sup>2</sup> | $k_d (L\ Kg^{-1})^2$ |
|---------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| M0_1    | 900.41               | 18.08                | 43.97                | 28.11                | 18.08                | 1.37                 |
| M0_2    | 51.04                | 5.11                 | 2.15                 | 5.86                 | 5.11                 | 0.25                 |
| M6_2    | 56.18                | 5.63                 | 2.38                 | 23.52                | 5.63                 | 0.99                 |

<sup>1</sup>Capacidad de adsorción a partir del balance de masas, ecuación 3.5.

<sup>2</sup>Capacidad de adsorción corregida de acuerdo con la ecuación 3.8.

De acuerdo con los resultados presentados en el análisis textural de las zeolitas de estudio (sección 4.1.2); la zeolita presenta una superficie homogénea, por lo que, en estas condiciones la adsorción del benceno en disoluciones acuosas por una zeolita ( $HL_{(Z)}$ ) implica el siguiente equilibrio.



Donde C representa un centro activo en la superficie de la zeolita capaz de adsorber a una molécula de benceno.

A partir de los resultados del diámetro de la zeolita de estudio, de 6 Å y bajo la consideración de un diámetro cinético requerido de 7.3 Å; una molécula de benceno



tuvo acceso al área superficial externa accesible de la chabasita (Figura 4.16), lo que proporciona la base para el porcentaje de adsorción relativamente bajo pero significativo de una chabasita natural de 18.08%, comparado a lo reportado en estructuras microporosas (Tabla 4.10).

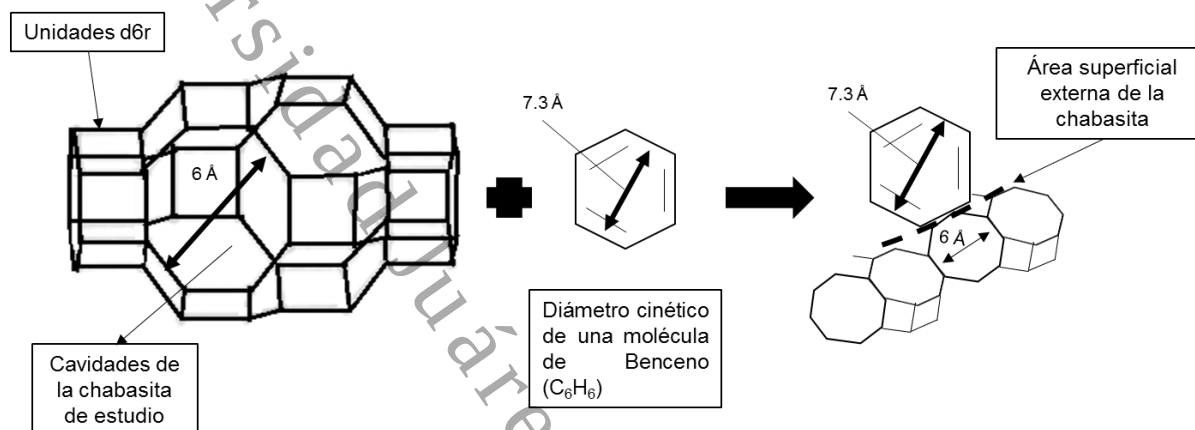


Fig. 4.16. Diagrama de mecanismo de adsorción de una molécula de benceno en una chabasita natural.

Tabla 4.10. Resultados comparativos.

| Material | Tamaño de poro (Å) | $q_{eBenceno}$ (mg g <sup>-1</sup> ) | Referencia   |
|----------|--------------------|--------------------------------------|--------------|
| HKUST-1  | 9                  | 778.78                               | [48]         |
| CHA      | 6                  | 28.11                                | Este estudio |

#### 4.2.4 Análisis de adsorción por espectroscopía IR.

El espectro FTIR de una chabasita natural (M0) y modificada (M6), antes y después del contacto con el benceno se presenta en la Figura 4.17.

Las vibraciones de estiramiento simétricas y asimétricas de los enlaces C - H de los grupos  $CH_3$  ligados al Si aparecen entre las bandas 2800 y 3000  $cm^{-1}$  predominando la vibración simétrica (pico en 2900  $cm^{-1}$ ). La vibración de estiramiento de los enlaces Si - C se observa en la frecuencia 770  $cm^{-1}$ , las vibraciones de deformación simétricas y asimétricas de los enlaces C - H de los grupos  $CH_3$  unidos a Si se ubican entre las bandas 1171 y 1400  $cm^{-1}$  respectivamente [36], por último, el estiramiento C = C del anillo aromático se asignó a la región entre 1450 y 1600.

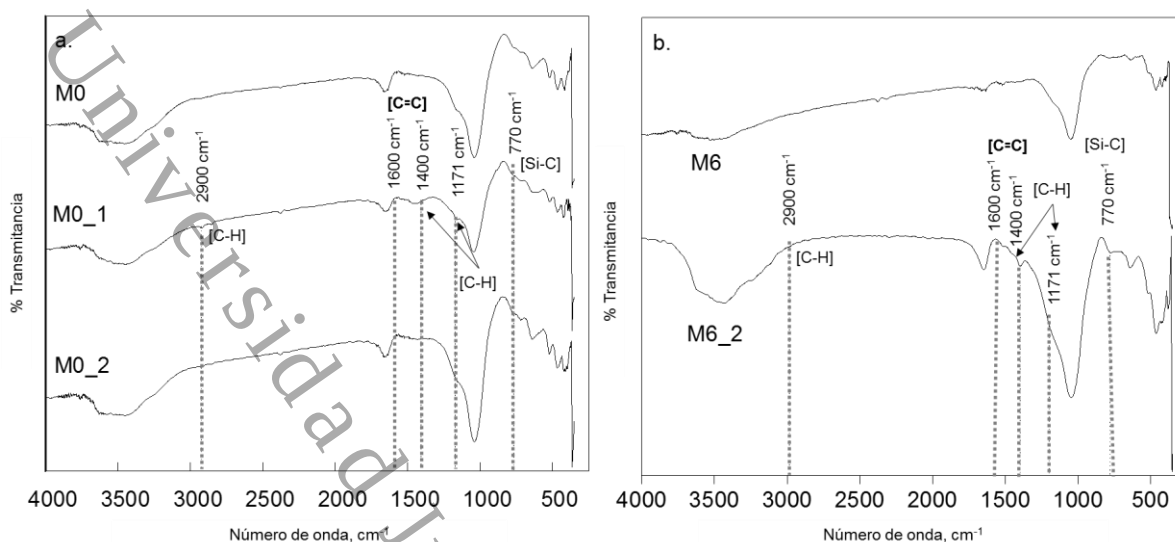


Fig. 4.17. Espectro FTIR de a. chabasita natural (M0) y b. chabasita modificada (M6); antes y después del contacto con benceno a diferentes concentraciones de adsorbente.

Los grupos hidroxilo y silanol en las zeolitas son detectados como bandas de absorción a  $3400$  y  $3650\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. La energía de absorción baja de los grupos silanol es atribuido al decremento de la densidad de electrones de la banda O - H debido a la donación de electrones de oxígeno del grupo hidroxilo a los átomos de Al [47, 49].

Estas bandas son debidas a los puentes de grupos O - H con las pequeñas cavidades de la chabasita. De acuerdo con esta asignación se puede observar en la Figura 4.18a una notable disminución de ambas bandas posterior a la adsorción, en la muestra M6\_2, indicando que las especies de hidrógeno unidas desaparecen, y el consumo de grupos hidroxilo en la reacción de la adsorción del benceno, a su vez en la región asignada a la banda de absorción C= C no se observa incremento que sea atribuido a la adsorción del benceno (Figura 4.18b).

Para una zeolita natural (M0\_1 y M0\_2), no se observa un decremento significativo en la banda alrededor de los  $3400\text{ cm}^{-1}$  (Figura 4.19a), debido a que las moléculas de benceno son voluminosas para ser adsorbidas en las reducidas cavidades de la zeolita, no obstante, el pico en  $1498\text{ cm}^{-1}$  ubicado en la región de la banda de

absorción C=C, se observó un incremento significativo en la intensidad, atribuible al producto de la reacción de adsorción (Figura 4.19b).

La adsorción de compuestos aromáticos no conduce a ningún desplazamiento de los enlaces vibratorios o a la aparición de nuevos y que coincide con lo reportado [39].

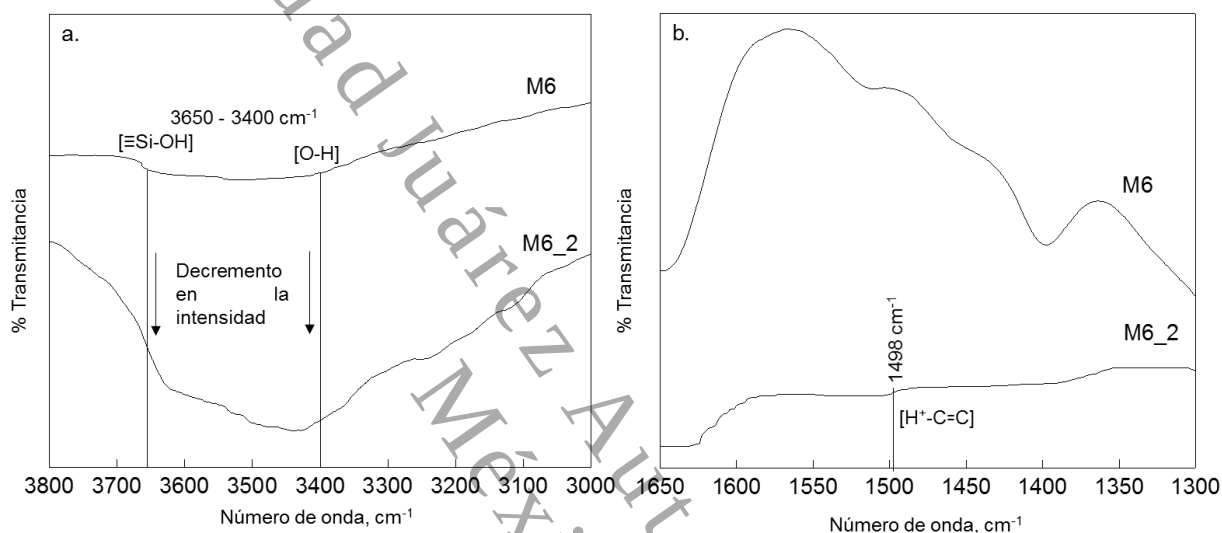


Fig. 4.18. Espectro FTIR de una chabasita modificada (M6), antes y después de la adsorción de benceno; a. región de absorción de enlaces [O-H], b. región de banda de adsorción de enlaces [H<sup>+</sup>-C=C].

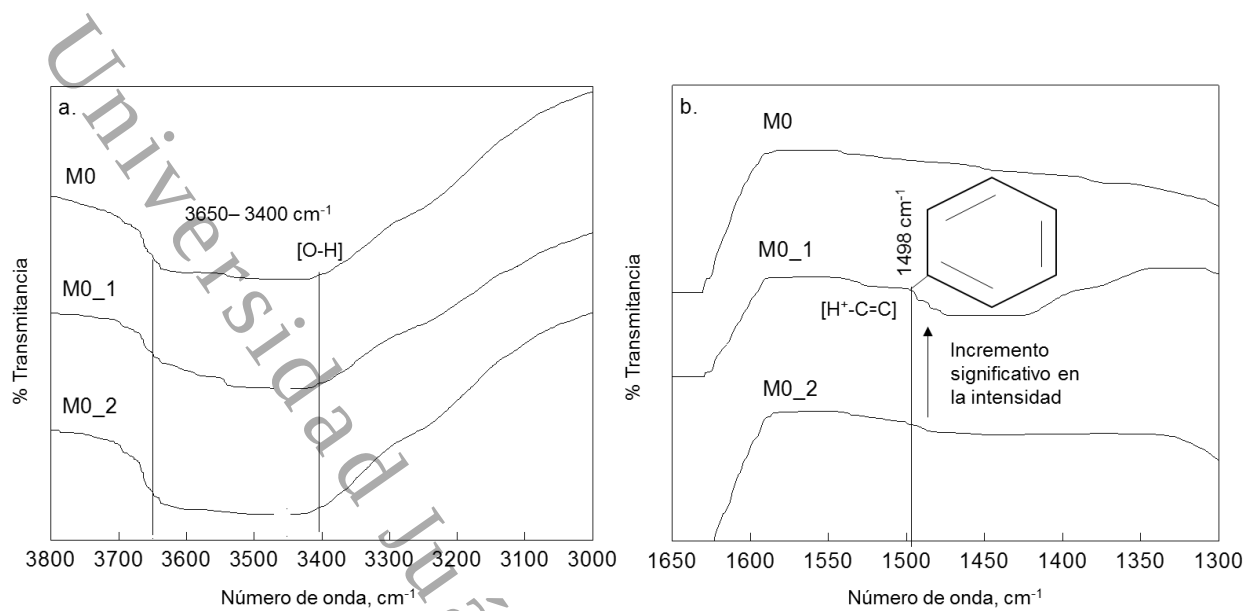


Fig. 4.19. Espectro FTIR de una chabasita natural (M0), antes y después de la adsorción de benceno a diferentes concentraciones de adsorbente; a. región de absorción de enlaces [O-H], b. región de banda de adsorción de enlaces [H<sup>+</sup>-C=C].

## CAPÍTULO IV. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Con el fin de investigar el efecto de la capacidad de adsorción del benceno en una zeolita natural, se realizaron modificaciones químicas que incluyen intercambio de amonio e intercambio de iones a través de soluciones ácidas diluidas a diferentes concentraciones.

Los análisis estructurales confirmaron que la zeolita original estaba compuesta principalmente por Ca-Chabasita. Los difractogramas de una chabasita natural y modificadas muestran evidencias de cambios atribuidos al tamaño de cristal del sólido, debido a los mecanismos de reacción propuestos. De manera transcendental, la modificación imputada a la dealuminación de la zeolita, presente en las muestras M3 y 6, considera la disminución del cristal, la cual sugiere un aumento en su capacidad de adsorción relacionado con una mejor área superficial específica.

Los resultados texturales exponen un diámetro promedio de poro obtenido a través del método BJH alrededor de 0.6 nm, revelando que las moléculas de nitrógeno fueron poco accesibles a la estructura microporosa, por lo que fue necesario determinar el área de microporos disponible por medio del diagrama-t. La chabasita natural (M0) presentó un área específica lo suficientemente grande para el proceso de intercambio iónico y las muestras modificadas presentan un decremento significativo, observándose distribuciones con diferentes intensidades, en función de la modificación química a la que fue sometida este tipo de zeolitas. Por lo anterior, se puede deducir la existencia de una estructura microporosa uniforme presente en la estructura de la chabasita de estudio y la escasa creación de mesoporos esperadas por las modificaciones químicas. La evaluación de la porosidad de esta zeolita por los métodos CDA y BJH alude un efecto hacia la adsorción de componentes específicos definidos.

La relación Si/Al de la zeolita en su forma natural es de 3.35, el cual es un valor que se encuentra en el intervalo de lo reportado por otros autores. La selectividad de la chabasita natural hacia el intercambio de cationes es denotada como  $\text{Na} > \text{Ca} > \text{K} > \text{Mg}$ , presentando un máximo porcentaje global de intercambio atribuido al proceso de modificación con soluciones ácidas diluidas M (3 y 6).

El espectro FTIR de la zeolita natural y modificadas mostraron espectros característicos en relación con los mecanismos de reacción sugeridos en este estudio, presentándose las bandas correspondientes a los grupos funcionales formados y que fueron sugeridos en cada etapa del mismo.

Por lo anterior, se concluyó que no existe la necesidad de modificar químicamente la chabasita natural para utilizarla en el proceso de adsorción. Sin embargo, se investigó la capacidad de adsorción de la zeolita original (M0) y una zeolita modificada (M6), debida al mecanismo de reacción de la ecuación 2.4, con la finalidad de estudiar su selectividad. El aumento de la dosis de la zeolita en solución no reveló una relación directa en la adsorción de benceno, obteniendo un máximo porcentaje de adsorción en una zeolita natural con una dosis de 0.1g. Determinando la preferencia de adsorción del benceno sobre la zeolita modificada en el orden de M0\_1 (18.08%), M6\_2 (5.63%) y M0\_2 (5.11%) en condiciones experimentales optimizadas.

Los resultados obtenidos indican la potencialidad para la zeolita natural mexicana tipo chabasita como un material adsorbente/intercambiador iónico para tratar agua residual contaminada y utilizarla para aplicaciones de re-uso de agua. No obstante, se recomienda incrementar el número de repeticiones en el proceso de activación, con el fin de despojar al máximo a la zeolita de sus iones intercambiables y que beneficie sus propiedades texturales, que son base para resultados óptimos.

Por otra parte, con el fin de mejorar el conocimiento del mecanismo de interacción en el proceso de adsorción del benceno en una chabasita natural, se propone realizar un análisis adicional de equilibrio y cinético de adsorción y desorción.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.  
México.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.  
México.



## REFERENCIAS

- [1] PROFEPA, CENAPRED. (2014, Noviembre). Recuperado de [http://www.cenapred.gob.mx:8080/SeminarioInternacional2014/documentos/mesa3\\_emergencias.pdf](http://www.cenapred.gob.mx:8080/SeminarioInternacional2014/documentos/mesa3_emergencias.pdf).
- [2] PEMEX. (2016, 5 de diciembre). Recuperado de <http://www.pemex.com/responsabilidad/sustentable/informes/Paginas/informes.aspx>.
- [3] Kemmer, F. N. (1989). *Manual del agua. Su naturaleza, tratamiento y aplicaciones*. Edo. de México, McGRAW-HILL.
- [4] Jones, D. S. J. (2008). *Handbook of petroleum processing*. Dordrecht, Springer.
- [5] Hernández, M. A. (2003). Adsorción de compuestos orgánicos volátiles en arcillas del estado de Puebla, México. *Rev. Int. Contam. Ambient*, 191-196.
- [6] Torabian, A. (2010). Removal of petroleum aromatic hydrocarbons by surfactant-modified natural zeolite: The effect of surfactant. *Clean journal*, 77-83.
- [7] Fernández-Alba, A. R. (2006). *Tratamientos avanzados de aguas residuales industriales*. Madrid, Círculo de innovación en tecnologías medioambientales y energía.
- [8] Karge, H. G. (2008). *Molecular sieves*. Berlin, Springer.
- [9] Babel, S. (2003). Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review. *Journal of hazardous materials*, 219-243.
- [10] Cordova, A. M. (2014). *Estudio sobre la incorporación y retención de plomo en zeolita natural*. Sonora, Universidad de Sonora.
- [11] Widiastuti, N. (2007). The potential application of natural zeolite for greywater treatment. *Science Direct*, 2007, 271-280.
- [12] Ostrooumov, M. (2014, 9 de Mayo). Recuperado de [https://www.researchgate.net/publication/235924910\\_Zeolitas\\_de\\_Mexico\\_diversidad\\_mineralogica\\_y\\_aplicaciones](https://www.researchgate.net/publication/235924910_Zeolitas_de_Mexico_diversidad_mineralogica_y_aplicaciones).
- [13] Silaghi, M. C. (2015, 6 de marzo). Ab initio molecular modelling of the dealumination and desilication mechanisms of relevant zeolite frameworks. Recuperado de <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01126877>.
- [14] Baerlocher, C (2007). *Atlas of zeolite framework types*. Zurich, Elsevier.
- [15] Durán, C. O. (2015, 2 de julio). Diseño e investigación de centros alcalinos en chabazitas. Recuperado de <http://hdl.handle.net/11201/1150>.
- [16] E. Worch. (2012). *Adsorption technology in water treatment*. Germany, De Gruyter.
- [17] Brunauer, S. (1938). Adsorption of gases in multimolecular layers. *J. Amer. Chem. Soc*, 309-319.
- [18] Langmuir, I. (1916). The constitution and fundamental properties of solids. part I: Solids. *J. Amer. Chem. Soc*, 2221-2295.
- [19] Botello. A. V. (2005). *Golfo de México, contaminación e impacto ambiental: Diagnóstico y Tendencias*. Campeche, Universidad Autónoma de Campeche.
- [20] Hernandez, M. (2005). Evaluacion de la porosidad de zeolitas naturales por medio de curvas diferenciales de adsorción. *Revista internacional de contaminacion ambiental*, 71-81.
- [21] Harkins, W. D. (1943). An adsorption method for the determination of the area of a solid without the assumption of a molecular area and the area occupied by nitrogen molecules on the surface of solids. *J. Chem. Phys*, 431.
- [22] Barrett, E. P. (1951). *J. Amer. Chem. Soc*, 73, 373-380.
- [23] Hudee, P. (2002). Determination of microporous structure of zeolites by t-plot method. *Studies in surface science and catalysis*, 142.

- [24] Izadyar, S. (2013). Fabrication of X zeolite based modified nano TiO<sub>2</sub> photocatalytic paper for removal of VOC pollutants under visible light. *Industrial & engineering chemistry research*, 10961-10968.
- [25] Tiago, F. (2016). The Scherrer equation and the dynamical theory of X-ray diffraction. *Foundations advances*, 385-390.
- [26] Echlin, P. (2009). *Handbook of sample preparation for scanning electron microscopy and X-Ray microanalysis*. Cambridge, Springer.
- [27] Settle, F. (1997). *Handbook of instrumental techniques for analytical chemistry*. New Jersey, Prentice Hall, Inc.
- [28] Wang, S. (2010). Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment,» *Chemical Engineering Journal*, 156, 11-24.
- [29] Sokol, A. A. (2004). Transformation of hydroxyl nests in microporous aluminosilicates upon annealing,» *Journal of physics condensed matter*, 2781-2794.
- [30] Figueiredo, S. d T. (2001). Hierarchically structured zeolites. *Quim. Nova*, 131-142.
- [31] Luna, F. J. (2001). Modifying zeolites for use in catalysis. *Quim. Nova*, 885-892.
- [32] Talebi, G. (2014). Adsorption of benzene from benzene/n-C<sub>6</sub> and n-C<sub>7</sub> mixture by nano Beta zeolite with different Si/Al ratios. *Arabian journal of chemistry*.
- [33] Shikuku, V. O. (2015). A comparison of adsorption equilibrium, kinetics and thermodynamics of aqueous phase clomazone between faujasite X and a natural zeolite from Kenya,» *S. Afr. J. Chem*, v245-252.
- [34] Aysan, H. (2016). Use of chabazite, a naturally abundant zeolite, for the investigation of the adsorption kinetics and mechanism of methylene blue dye. *Microporous and mesoporous materials*, 78-86.
- [35] Alvarado, J. (2013). Evaluación de la potencialidad de una chabasita natural mexicana en la remoción de plomo en agua. *Revista internacional de contaminación ambiental*, 201-210.
- [36] Filho C. M. (2017). Efficient simultaneous removal of petroleum hydrocarbon pollutants by a hydrophobic silica aerogel-like material. *Colloids and surfaces A: Physicochemical and engineering aspects*, 550-560.
- [37] Wolfgang, L. (2004). *Investigations of the mechanism of dealumination of zeolite Y by steam: tuned mesopore formation versus the Si/Al ratio*. 14th International zeolite conference, Cape Town.
- [38] Yosefi, L. (2014). The beneficial use of HCl-activated natural zeolite in ultrasound assisted synthesis of Cu/clinoptilolite-CeO<sub>2</sub> nanocatalyst used for catalytic oxidation of diluted toluene in air at low temperature. *J Chem. Technol. Biotechnol*, 765-774.
- [39] Nomura, J. (2008). Adsorption of hydrocarbons and formation of carbocations over zeolites studied by IR spectroscopy. *Journal of the Japan petroleum institute*, 274-286.
- [40] Vogt, E. T. C. (2015). Fluid catalytic cracking: recent developments on the gran old lady zeolite catalysis,» *Chem. Soc. Rev*, 42, 7342.
- [41] Kong, M. (2016). Chabazite structures with Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, Ag<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup> and Cs<sup>+</sup> as extra-framework cations. *Microporous and mesoporous materials*, 253-263.
- [42] Li, J. (2000). Studies on natural STI zeolite: modification, structure, adsorption and catalysis,» *Microporous and mesoporous materials*, 365-378.
- [43] Mendoza, A. (2014). Estudio sobre la incorporación y retención de plomo en zeolita natural,» *Epistemos*, 16-22.
- [44] Zamudio, F. M. (2009). Adsorción de arsénico en zeolita natural pretratada con óxidos de magnesio. *Revista internacional de contaminación ambiental*, (4), 25, 217-227.
- [45] Ates, A. (2012). The effect of various treatment conditions on natural zeolites: Ion exchange. *Journal of colloid and interface science*, 130-140.

- [46] Montes-Luna, A. d J. (2015). Caracterización de clinoptilolita y modificada con  $\text{Ca}^{2+}$  por distintos métodos físico-químicos para su posible aplicación en procesos de separación de gases. *Superficies y vacío*, 5-11.
- [47] Leyva, R. (2010). Removal of ammonium from aqueous solution by ion exchange on natural and modified chabazite. *Journal of environmental management*, 91, 2662-2668.
- [48] Zhenxia, Z. (2015). Competitive adsorption and selectivity of benzene and water vapor on the microporous metal organic frameworks (HKUST-1). *Chemical engineering journal*, 79-89.
- [49] Elaiopoulous, T. (2010). Monitoring the effect of hydrothermal treatments on the structure of a natural zeolite through a combined XRD, FTIR, XRF, SEM and NRM. *Microporous and mesoporous materials*, 29-43.
- [50] Abbas, M. (2015). Kinetic, equilibrium and thermodynamic study on removal of congo red from aqueous solutions by adsorption onto apricot stone. *Process safety and environmental protection*, 98, 424-436.
- [51] Ahmad, M. (2012). Eggshell and coral wastes as low cost sorbents for the removal of  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  and  $\text{Cu}^{2+}$  from aqueous solutions. *Journal of industrial and engineering chemistry*, 18, 198-204.
- [52] Asano, H. (2015). Visualization and measurement of adsorption/desorption process of ethanol in activated carbon adsorber. *Science Direct*, 69, 503-508.
- [53] Yu, X. (2013). Adsorption of heavy metal ions from aqueous solution by carboxylated cellulose nanocrystals. *J. Environ*, 25, 933-943.
- [54] Xie, J. (2012). Removal of organic pollutants by surfactant modified zeolite: comparison between ionizable phenolic compounds and non-ionizable organic compounds. *Journal of hazardous materials*, 231-232, 57-63.
- [55] Xie, J. (2013). Chitosan modified zeolite as versatile adsorbent for the removal of different pollutants from water. *Fuel*, 103, 480-485.
- [56] Worathanakul, T. (2015). Kinetic model of nitric oxide reduction on CuFe/SUZ-4 catalyst in packed bed column. *International journal of chemical engineering and applications*, 6-528.
- [57] Nguyen, T. C. (2015). Simultaneous adsorption of Cd, Cr, Cu, Pb and Zn on iron-coated zeolite in batch and fixed-bed column studies. *Chemical engineering journal*, 270, 393-404.
- [58] Munthali, M. W. (2015).  $\text{Cs}^+$  and  $\text{Sr}^{2+}$  adsorption selectivity of zeolites in relation to radioactive decontamination. *Journal of Asian ceramic societies*, 245-250.
- [59] Mahmoud, A. M. (2015). Adsorption of heavy metal ion from aqueous solution by nickel nano catalyst prepared by different methods. *Egyptian journal of petroleum*, 27-35.
- [60] Ltaief, O. O. (2015). Synthesis of faujasite, type zeolite from grade tunisian clay for the removal of heavy metals from aqueous waste by batch process: kinetic and equilibrium study. *Comptes rendus chimie*.
- [61] Javadian, H. (2015). Study of the adsorption of Cd (II) from aqueous solution using zeolite-based geopolymer, synthesized from coal fly ash; kinetic, isotherm and thermodynamic studies. *Arabian journal of chemistry*, 8, 837-849.
- [62] Hu, M. (2012). Heavy metal removal from water/wastewater by nanosized metal oxides: A review. *Journal of hazardous materials*, 211-212.
- [63] Henini, G. (2011). Study of adsorption of copper on biomass pleurotus mutilos and the possibility of its regeneration by desorption. *Science direct*, 6, 441-448.
- [64] Ghorbel-Abid, I. (2015). Competitive adsorption of heavy metals on local landfill clay. *Arabian Journal Chemistry*, 8, 25-31.
- [65] Földner, G. (2008). *Non-Isothermal kinetics of water adsorption in compact adsorbent layers on a metal support*. Excerpt from proceedings of the COMSOL Conference, Friburg.
- [66] Elsayed, A. (2014). Experimental and numerical investigation of the effect of pellet on the adsorption characteristics of activated carbon/ethanol. *Science direct*, 61, 2327-2330.

- [67] Egashira, R. (2012). Adsorption of heavy metals in mine wastewater by mongolian natural zeolite. *Acie verse science direct*, 42, 49-57.
- [68] Deravanesiyan, M. (2015). The removal of Cr (III) and Co (II) ions from aqueous solution by two mechanisms using a new adsorbent (alumina nanoparticles immobilized zeolite) - Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Science direct*, 209, 246-257.
- [69] Chen, H. Y. (2015). A comparative study of N<sub>2</sub>O formation during the selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> with NH<sub>3</sub> on zeolite supported Cu catalyst. *Journal of catalyst*, 329, 490-498.
- [70] Cañizares, R. O. (2000). Biosorción de metales pesados mediante el uso de biomasa microbiana. *Revista latinoamericana de microbiología*, 131-143.
- [71] Chong, M. N. (2015). Synthesis, characterisation and application of TiO<sub>2</sub>-zeolite nanocomposites for the advanced treatment of industrial dye wastewater. *Journal of the Taiwan institute of chemical engineers*, 50, 288-296.
- [72] Kamegawa, T. (2012). Design of TiO<sub>2</sub>-zeolite composites with enhanced photocatalytic performances under irradiation of UV and visible light. *Microporous and mesoporous materials*, 65, 142-147.
- [73] Garces Giraldo, F. (2010). La fotocatalisis como alternativa para el tratamiento de aguas residuales. *Revista lasallista de investigación*, (1) 1.
- [74] Sorribas de Lozano, V. (2014). *Principios y práctica de la microscopía electrónica*. Buenos Aires, UAT-CONICET.
- [75] Shin, H. (2011). Dealumination and characterization of chabazite for catalytic application. *Res chem intermed*, 1239-1246.
- [76] Venter, A. (1999). Analysis of alkane, alkene, aromatic and oxygenated groups in petrochemical mixtures by supercritical fluid chromatography on silica gel. *Journal of chromatography*, 309-321.
- [77] Weitkamp, J. (2000). Zeolite and catalysis. *Solid state ionics*. 175-188.
- [78] Cazes, J. (2005). *Analytical Instrumentation Handbook*. New York, Marcel Dekker.

# Judit Torres Díaz.pdf

 Universidad Juárez Autónoma de Tabasco

## Detalles del documento

Identificador de la entrega

trn:oid:::3117:621918706

Fecha de entrega

8 sep 2026, 4:00 p.m. GMT-6

Fecha de descarga

8 sep 2026, 4:03 p.m. GMT-6

Nombre del archivo

Judit Torres Díaz.pdf

Tamaño del archivo

5.0 MB

94 páginas

16.706 palabras

109.272 caracteres

# 18% Similitud general

El total combinado de todas las coincidencias, incluidas las fuentes superpuestas, para ca...

## Filtrado desde el informe

- Bibliografía
- Texto citado
- Coincidencias menores (menos de 35 palabras)
- Abstract

## Fuentes principales

- 18%  Fuentes de Internet
- 2%  Publicaciones
- 0%  Trabajos entregados (trabajos del estudiante)

## Marcas de integridad

### N.º de alerta de integridad para revisión

-  **Caracteres reemplazados**  
153 caracteres sospechosos en N.º de páginas  
Las letras son intercambiadas por caracteres similares de otro alfabeto.

Los algoritmos de nuestro sistema analizan un documento en profundidad para buscar inconsistencias que permitirían distinguirlo de una entrega normal. Si advertimos algo extraño, lo marcamos como una alerta para que pueda revisarlo.

Una marca de alerta no es necesariamente un indicador de problemas. Sin embargo, recomendamos que preste atención y la revise.

## Fuentes principales

|     |                                                                                                                                 |
|-----|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 18% |  Fuentes de Internet                           |
| 2%  |  Publicaciones                                 |
| 0%  |  Trabajos entregados (trabajos del estudiante) |

## Fuentes principales

Las fuentes con el mayor número de coincidencias dentro de la entrega. Las fuentes superpuestas no se mostrarán.

|                                  |          |     |
|----------------------------------|----------|-----|
| 1                                | Internet |     |
| docplayer.es                     |          | 3%  |
| 2                                | Internet |     |
| idoc.pub                         |          | 3%  |
| 3                                | Internet |     |
| core.ac.uk                       |          | 2%  |
| 4                                | Internet |     |
| vdocumento.com                   |          | 1%  |
| 5                                | Internet |     |
| vsip.info                        |          | 1%  |
| 6                                | Internet |     |
| repositorioinstitucional.uson.mx |          | 1%  |
| 7                                | Internet |     |
| ia800608.us.archive.org          |          | <1% |
| 8                                | Internet |     |
| es.slideshare.net                |          | <1% |
| 9                                | Internet |     |
| cybertesis.unmsm.edu.pe          |          | <1% |
| 10                               | Internet |     |
| hdl.handle.net                   |          | <1% |
| 11                               | Internet |     |
| www.redalyc.org                  |          | <1% |

|    |          |                         |     |
|----|----------|-------------------------|-----|
| 12 | Internet | ri.ujat.mx              | <1% |
| 13 | Internet | www.slideshare.net      | <1% |
| 14 | Internet | repositorio.uptc.edu.co | <1% |
| 15 | Internet | tesisdigitales.umich.mx | <1% |
| 16 | Internet | dspace.esPOCH.edu.ec    | <1% |
| 17 | Internet | pure.udem.edu.mx        | <1% |
| 18 | Internet | repositorio.unac.edu.pe | <1% |
| 19 | Internet | www.coursehero.com      | <1% |
| 20 | Internet | doi.org                 | <1% |
| 21 | Internet | silO.tips               | <1% |
| 22 | Internet | www.uttab.edu.mx        | <1% |
| 23 | Internet | riunet.upv.es           | <1% |
| 24 | Internet | repositorio.uis.edu.co  | <1% |