



Ciencia e Ingeniería
ISSN: 1316-7081
ISSN: 2244-8780
revecien@ula.ve
Universidad de los Andes
Venezuela

Síntesis de Zeolita LTA modificada (iones Ca^{2+} y NH_4^+) empleando el método hidrotérmico para la captura de gases de invernadero (CH_4 y CO_2)

Briceño, Juan; Lugo, Claudio; Rodríguez, Pedro; Pérez, Patricia; Rondón, Jairo; Del Castillo, Héctor; Imbert, Freddy

Síntesis de Zeolita LTA modificada (iones Ca^{2+} y NH_4^+) empleando el método hidrotérmico para la captura de gases de invernadero (CH_4 y CO_2)

Ciencia e Ingeniería, vol. 40, núm. 2, 2019

Universidad de los Andes, Venezuela

Disponible en: <https://www.redalyc.org/articulo.oa?id=507567825008>



Esta obra está bajo una Licencia Creative Commons Atribución-NoComercial-CompartirIgual 3.0 Internacional.

Síntesis de Zeolita LTA modificada (iones Ca^{2+} y NH_4^+) empleando el método hidrotérmico para la captura de gases de invernadero (CH_4 y CO_2)

Synthesis of modified LTA Zeolite (ions Ca^{2+} and NH_4^+) using the hydrothermal method for the capture of greenhouse gases (CH_4 and CO_2)

Briceño, Juan ¹
Universidad de Los Andes, Venezuela
juanbricas@gmail.com

Redalyc: <https://www.redalyc.org/articulo.oa?id=507567825008>

Lugo, Claudio ²
Universidad de Los Andes, Venezuela
claudiolugo@ula.ve

Rodríguez, Pedro ³
Universidad de Los Andes, Venezuela
pedrojrs@ula.ve

Pérez, Patricia ⁴
Universidad de Los Andes, Venezuela
patriciap@ula.ve

Jairo Rondón ⁵
Gerencia Producción, PDVSA-Gas, Venezuela
rondonjx@pdvsa.com

Del Castillo, Héctor ⁶
Universidad de Los Andes, Venezuela

Imbert, Freddy ⁷

NOTAS DE AUTOR

- ¹ Briceño, Juan: Licenciado en Química, 2015, Universidad de Los Andes, Facultad de Ciencias, Laboratorio de Cinética y Catálisis. Correo electrónico: juanbricas@gmail.com
- ² Lugo Claudio: Doctor en Química Aplicada, mención Estudio de Materiales, 2017, ULA. Docente de la Universidad de los Andes, Facultad de Ciencias, Laboratorio de Cinética y Catálisis.
- ³ Rodríguez, Pedro: Doctor en Química Aplicada, mención Estudio de Materiales, 2016, ULA. Docente de la Universidad de los Andes, Facultad de Ciencias, Laboratorio de Cinética y Catálisis. Correo electrónico: pedrojrs@ula.ve
- ⁴ Pérez, Patricia: Doctora en Química de Medicamentos, 2017, Facultad de Farmacia y Bioanálisis, ULA. Docente de la Universidad de los Andes, Facultad de Ciencias, Laboratorio de Polímeros. Correo electrónico: patriciap@ula.ve
- ⁵ Rondón, Jairo: Doctor en Química Aplicada, mención Estudio de Materiales, 2015, Universidad de Los Andes. Gerencia de Producción, PDVSA-Gas, Maracaibo 4002, Venezuela. Correo electrónico: rondonjx@pdvsa.com
- ⁶ Del Castillo Héctor: Doctor en Química, Docente (Jubilado) de la Universidad de los Andes, Facultad de Ciencias, Laboratorio de Cinética y Catálisis. Correo electrónico: delcasti@ula.ve
- ⁷ Imbert Freddy: Post-Doctorado en Química, 1993, Université de Poitiers, Francia. Docente (Jubilado) de la Universidad de los Andes, Facultad de Ciencias, Laboratorio de Cinética y Catálisis, Correo electrónico: freddy.imbert@gmail.com
claudiolugo@ula.ve

Universidad de Los Andes, Venezuela
 freddy.imbert@gmail.com

Recepción: 10 Noviembre 2018

Aprobación: 15 Marzo 2019

RESUMEN:

Este trabajo estudia el efecto de la variación del tiempo de cristalización durante la síntesis de la zeolita LTA, en la adsorción de gases de invernadero como el metano y el dióxido de carbono, controlando el sistema a diferentes temperaturas 40° y 60°C. Esta síntesis se llevó a cabo empleando el método hidrotérmico, basado en precursores zeolíticos presentes en medio acuoso sometidos a altas temperaturas durante un tiempo determinado. A los sólidos sintetizados se les realizó un intercambio iónico en un reflujo con soluciones de 1M de CaCl_2 y de NH_4Cl respectivamente, provocando la modificación en el tamaño de los poros y por consiguiente en sus propiedades de adsorción. Los sólidos se caracterizaron mediante difracción de rayos-X (DRX), espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR), fisisorción de nitrógeno (para la determinación del área superficial) y microscopia de barrido electrónico (MEB). Se logró determinar que las estructuras obtenidas son cristalinas y corresponden a la zeolita LTA, son microporosas y sus cristales presentan geometría cúbica. Las pruebas de adsorción mostraron que las zeolitas modificadas con iones Ca^{2+} a 60°C son las únicas que adsorben CO_2 , mientras que la gran mayoría de las zeolitas LTA modificadas con intercambios iónicos amoniacal y cálcico adsorbieron el 100% de CH_4 a las diferentes temperaturas de trabajo (40 y 60°C).

PALABRAS CLAVE: Zeolita, cristalización, adsorción.

ABSTRACT:

This work studies the effect of the crystallization time variation during the synthesis of the LTA zeolite, in the adsorption of greenhouse gases such as methane and carbon dioxide, controlling the system at different temperatures 40° and 60°C. This synthesis was carried out using the hydrothermal method, based on zeolitic precursors present in aqueous medium subjected to high temperatures for a determined time. The solids synthesized were subjected to an ion exchange at a reflux with 1M solutions of CaCl_2 and NH_4Cl respectively, causing the modification in the size of the pores and therefore in their adsorption properties. The solids were characterized by X-ray diffraction (XRD), infrared spectroscopy with Fourier transform (FTIR), nitrogen fisisorción (for the determination of the surface area) and electron scanning microscopy (SEM). It was determined that the structures obtained are crystalline and correspond to the LTA zeolite, they are microporous and their crystals have cubic geometry. The adsorption tests showed that zeolites modified with Ca^{2+} ions at 60°C are the only ones that adsorb CO_2 , while the great majority of LTA zeolites modified with ammoniacal and calcium ion exchanges adsorbed 100% of CH_4 at different working temperatures (40 and 60°C).

KEYWORDS: Zeolite, crystallization, adsorption.

1 INTRODUCCIÓN

La alteración negativa del estado natural del medio que, por lo general, se genera como consecuencia de la actividad humana se conoce con el nombre de contaminación, y ésta puede ser de varios tipos, tales como: contaminación del agua, suelo, aire, visual, sonora y térmica (Solís y col., 2003).

Entre las distintas formas en las que el hombre por su accionar dañino o negligente deteriora el medio ambiente, una de las más preocupantes y que es objeto de análisis constante es la conocida como efecto invernadero, que consiste básicamente en la generación de un incremento en la temperatura del planeta debido fundamentalmente a la aparición de gases en la atmósfera terrestre que en lugar de permitir la transferencia e intercambio de la radiación solar (que como forma de energía conocida por todos, es capaz de generar calor) ocasiona una retención del mismo evitando que se expida.

Los principales gases contaminantes causantes de este efecto son el dióxido de carbono, que suele provenir en la mayoría de la quema de combustibles fósiles para su aprovechamiento como energía, y el metano que proviene como un subproducto de la descomposición de especies vegetales en putrefacción, sólo que en este caso la contaminación natural se da en muy baja concentración, elevándose nuevamente por el accionar del hombre y su utilización en industrias o bien como gas natural que se emplea en la combustión (Aguilar 2003).

El problema del cambio climático está relacionado al crecimiento económico social ya que las emisiones de gases de efecto invernadero son una de las consecuencias del desarrollo industrial a nivel mundial, la cual es responsable de cerca del 55 % del incremento actual del CO_2 atmosférico, mientras el porcentaje restante tendría un origen natural (Olivo y col., 2010).

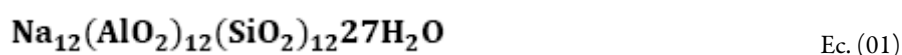
Sin embargo, a través de estudios sistemáticos se han encontrado alrededor de 100.000 estructuras nanoporosas que son tecnológicamente prometedoras. Estas estructuras se conocen con el nombre de zeolitas (Kim y col., 2013).

Las zeolitas son un tipo de adsorbentes que se caracterizan por presentar un tamaño de poro único. Por esta razón, son capaces de separar eficazmente tomando en cuenta la base del tamaño del canal, por lo que también son conocidas como tamices moleculares. Esta propiedad selectiva depende de la forma que la zeolita presente ya que es la base para su uso en la adsorción de moléculas. La naturaleza iónica de la mayoría de las zeolitas las hace también adsorbentes potenciales de moléculas polares, tales como CO (Serafín 1989).

En este tipo de aluminosilicatos con ordenamiento cristalino, el tamaño de los poros es tan pequeño, que impiden o dificultan el acceso de moléculas voluminosas a los centros activos situados dentro de los mismos (efecto estérico), limitando su aplicación en reacciones con sustratos voluminosos. Por esta razón en los últimos años se han venido realizando numerosos trabajos de síntesis de zeolitas que permita un mayor número de centros activos accesibles cerca de la superficie, aumentando el área externa del material. Así pues, la síntesis más utilizada en la preparación de zeolitas es la síntesis hidrotermal descrita por R.W Thompson (Robson 2001).

La síntesis hidrotermal de las zeolitas es un procedimiento que consiste en tener los precursores en un medio acuoso que posteriormente serán sometidos a altas temperaturas durante un tiempo determinado. Para tener condiciones óptimas de trabajo es necesario regular el pH entre 8 y 12, en algunos casos este parámetro ha llegado a alcanzar un valor de 13. También se han obtenido zeolitas a pH menor a 8 (pH neutro) pero incorporando al medio el ion F- como agente movilizante. El rango de temperatura de síntesis suele estar entre los 60-200°C y la presión que se crea dentro de los sistemas herméticos es autógena, es decir, es generada por los mismos sistemas.

En especial, la zeolita LTA presenta estructura interna de simetría cúbica, en la que el tamaño de sus poros oscila alrededor de 4 Å, dependiendo del tipo de catión alojado en su interior. Se sintetiza de forma sódica con una relación Si/Al entre 0,7 y 1,2. La fórmula más general de la zeolita tipo A viene dada por (Ec. 01) (Giannetto y col., 2000):



Por todo lo antes mencionado, el presente trabajo tiene como finalidad sintetizar y caracterizar zeolitas LTA para evaluar su capacidad de adsorción de dióxido de carbono y de metano, y así contribuir al estudio en la disminución de dichos gases de efecto invernadero y en consecuencia a la mejora de la situación climática actual.

2 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1 Ruta de síntesis hidrotermal

La metodología de preparación de la zeolita LTA utilizada en este trabajo, siguió la ruta de síntesis hidrotermal descrita por R.W Thompson (Robson 2001).

2.1.1 Síntesis de la zeolita LTA

En un crisol de porcelana se pesa una cierta cantidad de Caolín serie I (venezolano) utilizando una balanza analítica. Luego se procede a la calcinación de caolín llevándolo a una mufla a 900°C durante 3 horas, con un gradiente de temperatura de 10°C por minuto. Una vez transcurrido el período de calcinación del caolín se saca de la mufla y se deja enfriar hasta que alcance temperatura ambiente. Esta calcinación garantiza la transformación del caolín en *m*-caolín.

Por otra parte, se pesan $(5,7120 \pm 0,0001)$ g de hidróxido de sodio y se disuelven en un vaso de polipropileno con 52mL de agua ultra pura (18mΩ). El sólido debe estar completamente disuelto, para ello se utiliza una plancha para agitación y un agitador magnético a 350 revoluciones por minuto. Una vez frío, se pesan cinco gramos $(5,0000 \pm 0,0001)$ g de *m*-caolín y se agregan a la solución cáustica, y se homogeniza bien la mezcla. Luego, se trasvasa cuantitativamente a un reactor de teflón y se deja envejecer durante 3 horas. Una vez transcurrido el tiempo de envejecimiento, se introduce el reactor de acero que contiene la muestra en la estufa a una temperatura de 80°C (vía I) y 100°C (vía II) y se deja que cristalice durante 6, 12 y 24 horas por la vía I y, durante 4 y 8 horas por la vía II. Finalmente se saca el reactor de la estufa, se deja enfriar a temperatura ambiente y el sólido obtenido se lava con agua destilada hasta que el pH del lavado este alrededor de 8-9 y se dejan secar durante 12 horas a una temperatura de 120°C.

2.1.1.1 Intercambio de iones sodio por iones calcio

Se pesan 2 g de zeolita A sódica (LTA-Na), se añaden a 60mL de una solución de cloruro de calcio (CaCl_2) 1,0 M y se hace reflujo durante 4 horas a 80°C; luego se filtra, se lava con suficiente agua destilada hasta eliminar el ion cloruro (Cl^-). Para ello se agrega al lavado unas gotas de nitrato de plata (AgNO_3) 1,0 M; si el lavado se torna blanquecino se continúa lavando hasta eliminar todo el cloruro presente en el sólido. Por último, se seca en una estufa durante una noche a 120°C.

2.1.1.2 Intercambio de iones sodio por iones amonio

Se realiza el reflujo en un balón de 3 bocas, a 78°C durante 24 horas, con una solución 1,0 M de NH_4Cl y la zeolita LTA correspondiente, en una relación de 2 gramos de zeolita con 20mL de solución de cloruro de amonio. Se filtra y se lava con agua 18mΩ y se deja secar durante 24 horas.

2.1.2 Estequiometría de las zeolitas LTA

Las zeolitas LTA obtenidas a partir de la síntesis hidrotermal descrita por R.W Thompson (Robson H., 2001), se describen en la tabla 1.

TABLA 1
Estequiometría y codificación de los diferentes adsorbentes sintetizados (zeolita LTA).

Estequiometría	Método aplicado	Codificación
3,165 $\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:1,926\text{SiO}_2:128\text{H}_2\text{O}$	Vía I (80°C)	LTA-Na-24
		LTA-Na-12
		LTA-Na-6
	Vía II (100°C)	LTA-Na-8 LTA-Na-4
3,165 $\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:1,926\text{SiO}_2:128\text{H}_2\text{O}$ con iones Ca^{2+} como catión de compensación.	Intercambio iónico con iones Ca^{2+} .	LTA-Ca-COM
		LTA-Ca-24
		LTA-Ca-12
		LTA-Ca-6
		LTA-Ca-8 LTA-Ca-4
3,165 $\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:1,926\text{SiO}_2:128\text{H}_2\text{O}$ con iones NH_4^+ como catión de compensación.	Intercambio iónico con iones NH_4^+ .	LTA- NH_4 -COM
		LTA- NH_4 -24
		LTA- NH_4 -12
		LTA- NH_4 -6
		LTA- NH_4 -8 LTA- NH_4 -4

2.2 Caracterización Fisicoquímica

Para este estudio se empleó un espectrofotómetro de FTIR, marca Perkin Elmer, modelo Frontier, un difractómetro de rayos X, Philips PW 1050/25 (polvo cristalino), con radiación $\text{K}\alpha$ Cu ($\lambda = 1,54184$) y una energía de excitación de 1,6 KW. Para las mediciones texturales fue usado un Quanta Chrome, marca QuantaSorb® Jr., modelo Sorption system.QSJR-2 (método punto único), un analizador de área superficial, marca Micromeritics, modelo TriStar 3000 (isotermas de adsorción) y un microscopio de barrido electrónico.

3 DISCUSIÓN Y RESULTADOS

3.1 Espectroscopia Infrarroja, FTIR

La figura 1 muestra los espectros infrarrojos de las zeolitas LTA-Na comercial y las sintetizadas empleando el método hidrotermal, con diferentes temperaturas y tiempos de cristalización, es decir, a 80°C ($t_c = 6, 12$ y 24h) y a 100°C ($t_c = 8$ y 4h). En todos los espectros se puede observar las señales características de este tipo de estructura (tablas 2 y 3). La banda ancha localizada en $3437,7\text{cm}^{-1}$ se debe a la vibración de tensión (estiramiento) de los grupos hidroxilos pertenecientes al agua físicamente adsorbida que se encuentra en las cavidades de la estructura (Alkan y col., 2005). Las vibraciones de tensión (estiramiento) y de deformación de los H-O-H correspondientes al agua molecular adsorbida se relacionan a la señal ubicada en $1657,6\text{cm}^{-1}$ (Briceño 2015). Las bandas fuertes que se observan a los $1098,6$ y $1002,1\text{cm}^{-1}$ son asignadas a las vibraciones de estiramiento asimétrico de los Si-O y Al-O enlazados al tetraedro (Frostm y col., 2002), mientras que la banda que aparece en $669,4\text{cm}^{-1}$ se debe al estiramiento simétrico de los grupos anteriormente mencionados (Frostm y col., 2002).

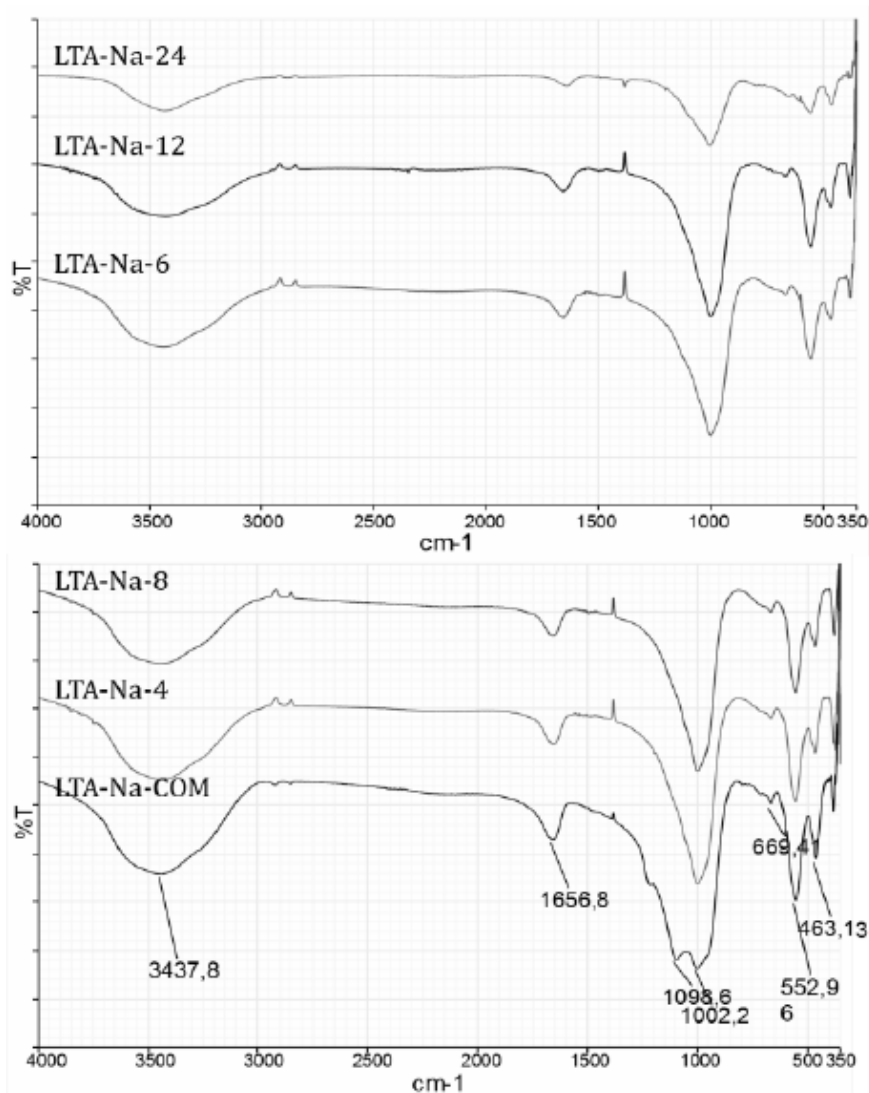


FIG. 1

Superposición de los espectros infrarrojos de la zeolita LTA-Na comercial y las sintetizadas a) vía I (80°C), b) vía II (100°C).

TABLA 2

Asignación de bandas del espectro infrarrojo de la zeolita LTA comercial.

Zeolitas LTA-COM (comercial)		
ν (cm⁻¹)	Enlace	Asignación
3437,7	O-H	Vibración de tensión OH/agua fisisorbida
1657,6	H-O-H	Estiramiento y deformación H-O-H; agua fisisorbida
1098,6	Si-O/Al-O	Estiramiento asimétrico Si-O y Al-O enlazados al tetraedro
1002,1	Si-O/Al-O	Estiramiento asimétrico Si-O y Al-O enlazados al tetraedro
669,4	Si-O/Al-O	Estiramiento simétrico Si-O y Al-O enlazados al tetraedro
552,9	T-O	Dobles anillos de cuatro miembros (DR4) TO ₄
463,1	Si-O/Al-O	Modo de flexión de Si-O y Al-O en el tetraedro

TABLA 3
Asignación de bandas del espectro infrarrojo de las
zeolitas LTA sintetizadas a 80°C (vía I) y 100°C (vía II).

Asignación de la banda	Zeolitas LTA sintetizadas. $\nu(\text{cm}^{-1})$				
	LTA- Na-24	LTA- Na-12	LTA- Na-6	LTA- Na-8	LTA- Na-4
Vibración de tensión OH/agua fisisorbida	3437,7	3444,4	3437,7	3444,4	3437,7
Estiramiento y deformación H-O-H; agua fisisorbida	1644,3	1660,9	1657,6	1657,6	1657,6
Estiramiento asimétrico Si-O y Al-O enlazados al tetraedro	1088,7	1082,0	1085,3	1088,7	1088,7
Estiramiento asimétrico Si-O y Al-O enlazados al tetraedro	1005,5	1002,1	1005,5	1002,1	1002,1
Estiramiento simétrico Si-O y Al-O enlazados al tetraedro	668,5	668,5	668,5	668,5	668,5
Dobles anillos de cuatro miembros (DR4)	552,4	552,4	552,4	552,4	552,4
Modo de flexión de Si-O y Al-O en el tetraedro	462,8	462,8	462,8	462,8	462,8

Finalmente se tienen las vibraciones de deformación que originan las bandas de cristalización siendo esta zona particularmente sensible en la estructura zeolítica. La banda en $552,9\text{cm}^{-1}$ corresponde a los dobles anillos de cuatro miembros (DR4) (Ríos y col., 2010) y la banda a $463,1\text{cm}^{-1}$ es asignada al modo de flexión de Si-O y Al-O en el tetraedro (Ríos y col., 2010).

Estas dos últimas señales son poco menos intensas en las zeolitas LTA sintetizadas, en comparación con la zeolita LTA comercial, sin embargo, es un indicio en la presencia de cristalinidad de los sólidos obtenidos por ambas vías de síntesis. En los espectros infrarrojos de la figura 2 se pueden apreciar la superposición de la zeolita LTA comercial cálcica (LTA-Ca-COM) y amoniacal (LTA-NH₄-COM) respecto de las zeolitas LTA sintetizadas (por ambas vías) con sus intercambios iónicos cálcicos y amoniacales. Al comparar el espectro de la zeolita LTA-Ca-COM con respecto a su forma sódica (figura 2), es posible notar que no hubo ningún cambio significativo en las bandas características de la estructura, sólo se presenta un ensanchamiento de la mayoría de las bandas debido a que la frecuencia en la espectroscopia infrarroja varía con el radio iónico de cationes octaédricos (Corona y col., 2009).

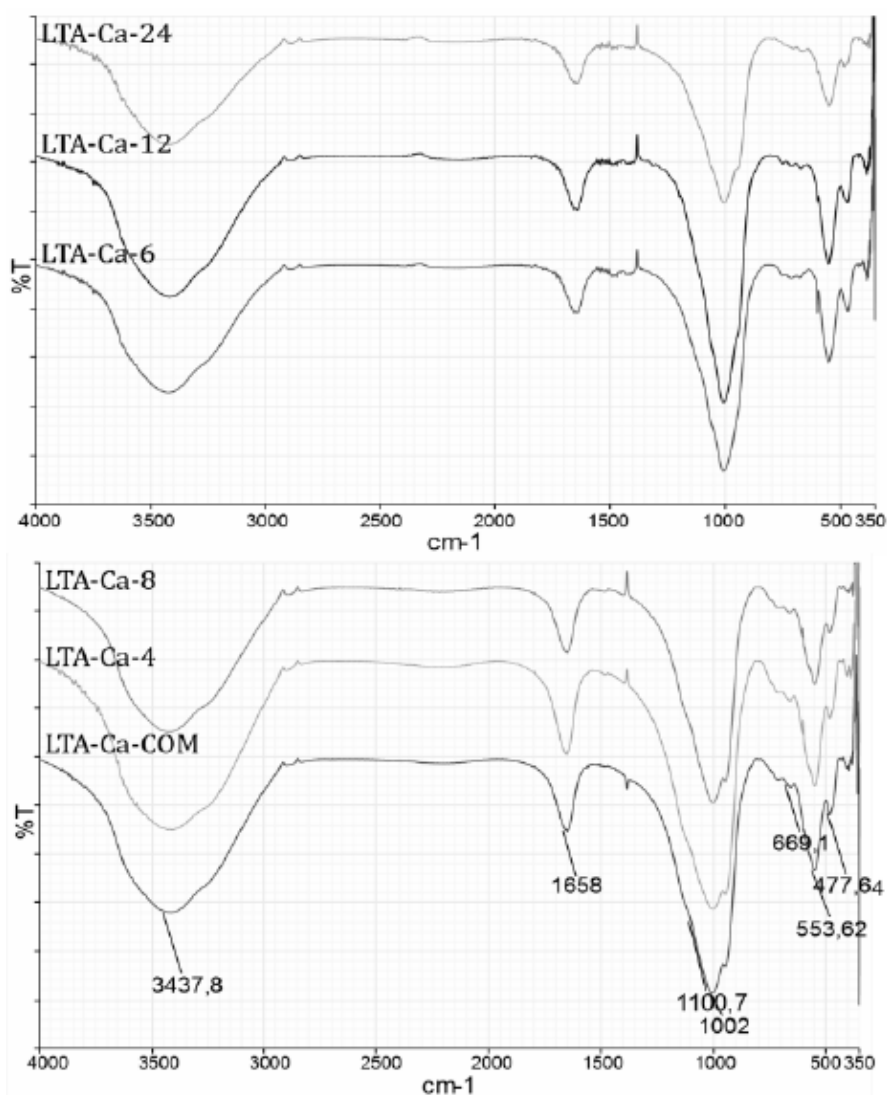


FIG. 2

Superposición de los espectros infrarrojos de la zeolita LTA-Ca comercial y las sintetizadas a) vía I (80°C), b) vía II (100°C) con intercambio iónico cálcico.

Por otro lado, el cambio más notable en el espectro infrarrojo obtenido de la zeolita LTA comercial intercambiada con iones NH_4^+ , LTA-NH₄-COM (ver figura 3), es la aparición de la banda ubicada en $1464,2 \text{ cm}^{-1}$ que se debe a vibraciones internas de los iones NH_4^+ (Núñez 2009).

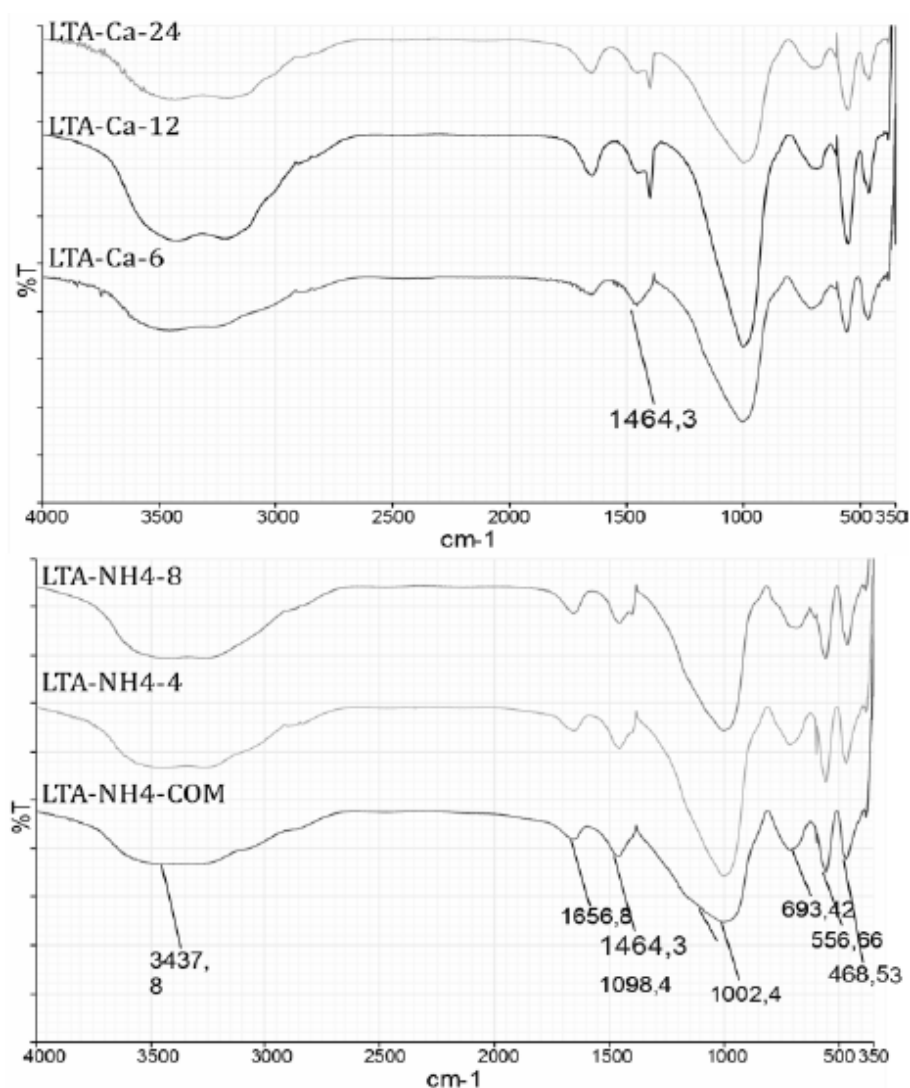


FIG. 3

Superposición de los espectros infrarrojos de la zeolita LTA-NH₄ comercial y sintetizadas a) vía I (80°C), b) vía II

De manera análoga se presentan los espectros de infrarrojos de los productos zeolíticos intercambiados con iones Ca^{2+} y NH_4^+ por ambas vías (figuras 3 y 4), cuyo comportamiento es comparable al presentado por la zeolita LTA-COM (ver figura 2).

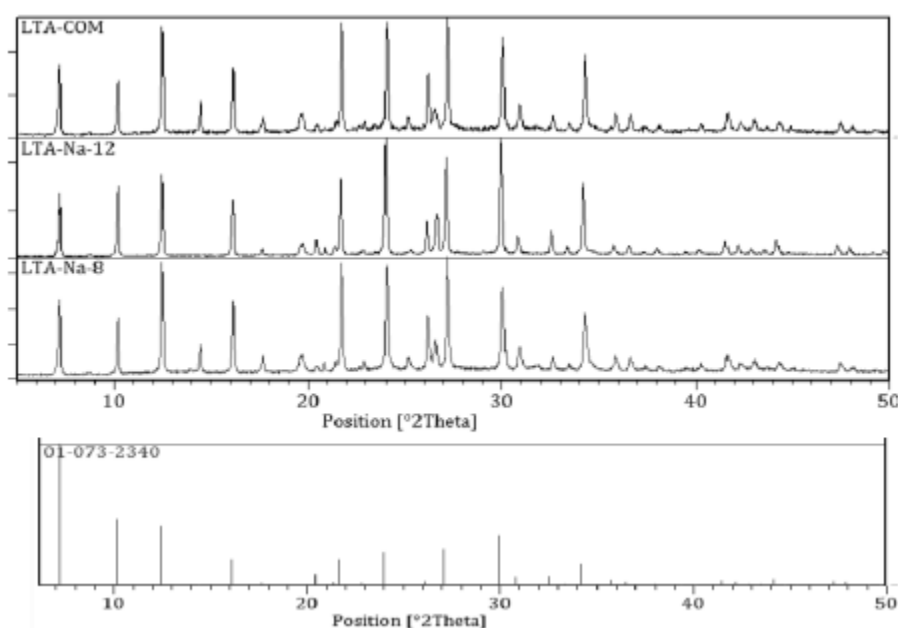


FIG. 4

Patrones de difracción de la zeolita LTA-Na comercial y sintetizadas a) con 12 h (tc) vía I (80°C), b) con 8 h (tc) vía II (100°C), respecto del DRX reportado en la base de datos ICDD, cuyo código es 01-073-2340.

3.2 Difracción de Rayos-X, DRX

La figura 4 muestra los patrones de difracción de las zeolitas LTA-Na comercial y las sintetizadas empleando el método hidrotermal, a 80°C (tc= 12 horas) y a 100°C (tc= 8 horas). Se observa la presencia de una única fase característica de la zeolita LTA, cuyos patrones coinciden casi en su totalidad con el que se encuentra reportado en la base de datos PDF-2 de la International Center for Diffraction Data (ICDD) cuyo código es 01-073-2340 y que fue identificado utilizando el software X'Pert Highscore Plus 2.1. De esta manera se confirma que las bandas de cristalización obtenidas por espectroscopia de infrarrojo, son indicativo de la cristalinidad de los sólidos sintetizados.

La figura 5 muestra los patrones de difracción de las zeolitas LTA comercial cálcica y las sintetizadas empleando el método hidrotermal, a 80°C (tc= 6, 12 y 24h) y a 100°C (tc= 8 y 4h) con sus respectivos intercambios iónicos cálcicos. En estos difractogramas es posible observar la gran similitud que existe entre los máximos de difracción obtenidos por ambas vías de síntesis de las zeolitas LTA cálcicas con los máximos de difracción correspondiente a la zeolita LTA-Ca-COM. En todos los casos se presentaron picos bien definidos lo que infiere una buena cristalinidad de los sólidos sintetizados.

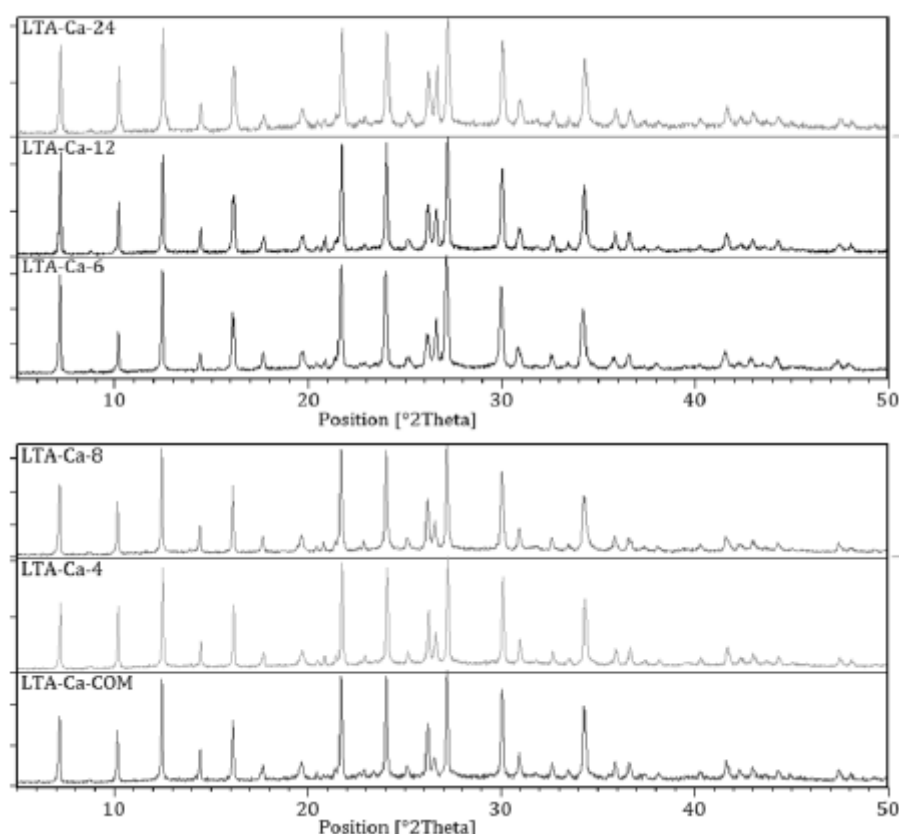


FIG. 5

Patrones de difracción de la zeolita LTA comercial cálcica y las sintetizadas a) vía I (80°C), b) vía II (100°C), con sus respectivos intercambios iónicos cálcicos.

La figura 6 muestra los patrones de difracción de las zeolitas LTA comercial amoniacal y las sintetizadas empleando el método hidrotermal, a 80°C ($t_c = 6, 12$ y 24h) y a 100°C ($t_c = 8$ y 4h) con sus respectivos intercambios iónicos amoniacales. En este caso, es posible observar la presencia de una sola fase correspondiente a la zeolita LTA y picos bien definidos indicativo de una buena cristalinidad. Además, la gran similitud de los difractogramas obtenidos de las zeolitas sintetizadas por ambas vías con respecto al obtenido para la zeolita LTA comercial amoniacal, corrobora la efectividad de las vías de síntesis para la obtención de dichas estructuras.

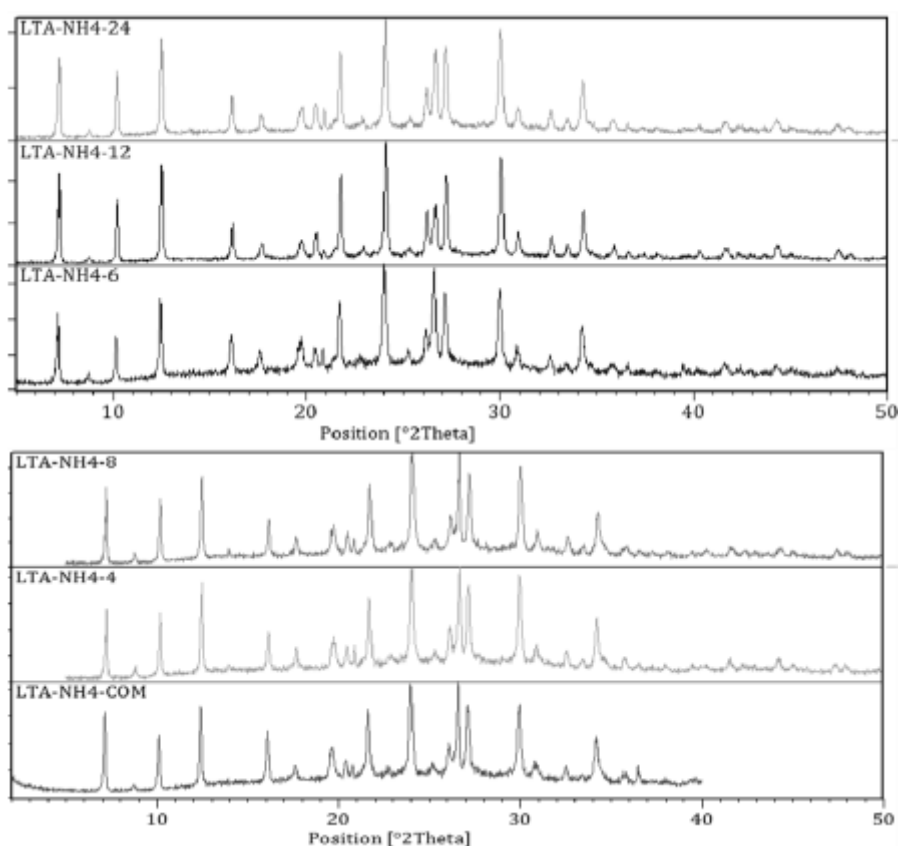


FIG. 6

Patrones de difracción de la zeolita LTA comercial amoniacal y las sintetizadas a) vía I (80°C), b) vía II (100°C), con sus respectivos intercambios iónicos amoniacales.

Por otra parte, para las zeolitas intercambiadas con iones amonio, para la vía I de síntesis la que mostró mayor porcentaje de cristalinidad fue la LTA-NH4-12 mientras que por la vía II fue la LTA-NH4-8. La mayoría de las zeolitas mencionadas anteriormente presentaron una mayor cristalinidad que sus homólogas comerciales.

El porcentaje de cristalinidad para los sólidos fue calculado sumando las intensidades de los máximos de difracción característicos de zeolita LTA sintetizada dividido entre la sumatoria las intensidades obtenidas para la zeolita LTA patrón multiplicado por 100 (Ec. 02).

$$\% \text{ Cristalinidad} = \sum \frac{\text{Intensidd zeolita Y sintetizada}}{\text{Intensidad zeolita Y patrón}} \quad \text{Ec. (02)}$$

La tabla 4 muestra que para las zeolitas cálcicas sintetizadas por las vías I y II, la cristalinidad aumenta a medida que el tiempo de cristalización es menor, independientemente de la temperatura de síntesis empleada, resultando las zeolitas más cristalinas la LTA-Ca-6 y LTA-Ca-4 para la vía I y II de síntesis con un porcentaje de cristalinidad de 82 y 100% respectivamente.

TABLA 4
Cristalinidad porcentual de las zeolitas LTA comercial y las sintetizadas a 80°C (vía I) y 100°C (vía II), con sus intercambios iónicos Ca^{2+} y NH_4^+ .

Zeolita	Σ Intensidad zeolita LTA sintetizada (u.a)	Cristalinidad (%)
LTA-Ca-COM	8727	67,7
LTA-Ca-24	6878	53,3
LTA-Ca-12	7827	60,7
LTA-Ca-6	10601	82,2
LTA-Ca-8	10717	83,1
LTA-Ca-4	12895	100,0
LTA-NH ₄ -COM	4949	62,7
LTA-NH ₄ -24	6557	83,1
LTA-NH ₄ -12	7889	100,0
LTA-NH ₄ -6	3824	48,5
LTA-NH ₄ -8	5386	68,3
LTA-NH ₄ -4	5221	66,2

3.3 Adsorción de Nitrógeno, Método BET

La figura 7 muestra las isotermas de adsorción de las zeolitas LTA-Na comercial y las sintetizadas empleando el método hidrotermal, a 80°C (tc= 6 y 12 horas) y a 100°C (tc= 4 y 8 horas).

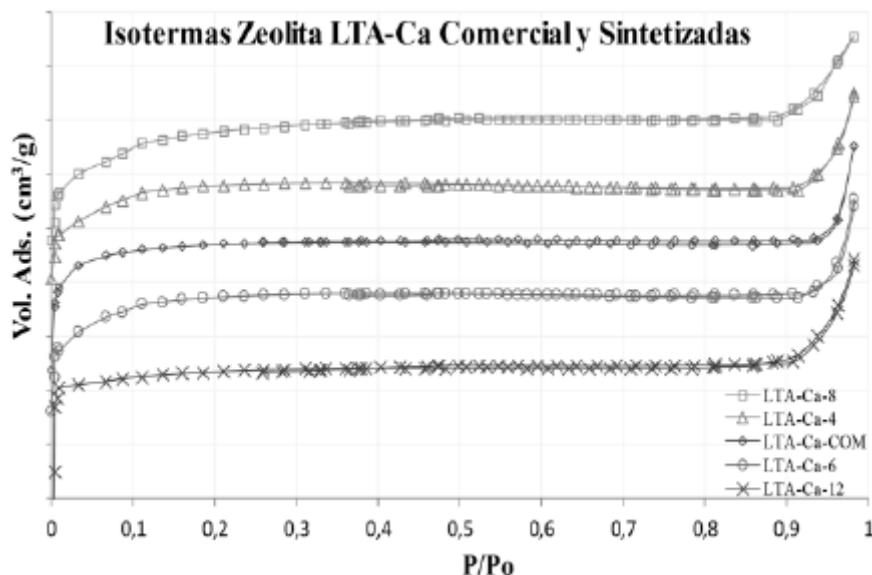


FIG. 7

Isotermas de Adsorción de la zeolita LTA comercial cálcica y las sintetizadas a) vía I (80°C), b) vía II (100°C), con sus respectivos intercambios iónicos cálcicos.

En general, es posible observar que la cantidad de nitrógeno adsorbido, para todos los casos, es alrededor de 160 cm³/g lo cual se puede atribuir a áreas superficiales relativamente pequeñas para dichos sólidos

modificados (ver tabla 5). En todos los casos se aprecian isothermas del tipo I o también llamada isoterma de Langmuir según la clasificación de Brunauer, Dubinin-Raduskevich, Dubinin-Astakhov, Teller (BDDT), que confirma la presencia de estructuras con microporosidad, característica particular de este tipo de zeolitas (Li y col., 2008). La comparación de las isothermas de adsorción obtenidas para las zeolitas sintetizadas con respecto a la isoterma obtenida para la zeolita LTA comercial modificada también corrobora esta afirmación.

TABLA 5
Medidas obtenidas del Área Superficial de la Zeolita LTA comercial cálcica y las Zeolitas LTA modificadas (intercambio cálcico) obtenidas por ambas vías.

Zeolita LTA	ÁREA SUPERFICIAL				Volumen Microporo (cm ³ /g)	Diámetro Poro (nm)
	Punto Único (m ² /g)	BET (m ² /g)	Externa (m ² /g)	Microporo (m ² /g)		
LTA-Ca-COM	578,08	579,29	20,53	578,56	0,22	1,66
LTA-Ca-12	601,27	595,11	26,58	568,53	0,22	1,68
LTA-Ca-6	581,95	584,23	12,43	571,81	0,22	1,65
LTA-Ca-8	573,79	585,94	29,57	574,93	0,21	1,70
LTA-Ca-4	562,42	565,00	11,01	535,44	0,22	1,64

En la tabla 5, se aprecian los parámetros texturales que se ha podido estimar a partir de las isothermas de adsorción de nitrógeno a 77 K, observándose que la obtención de las zeolitas LTA por ambas vías y después de ser modificadas (intercambio cálcico) presenta propiedades comparables o similares a la zeolita LTA comercial modifica. En dicha tabla también se muestran los valores de las áreas superficiales tanto por el método del punto único como por el método de BET de las zeolitas obtenidas.

Al comparar las estructuras LTA-Ca-12 y LTA-Ca-6 obtenidas a 80°C (vía I) el valor de áreas superficiales aumenta a medida que el tiempo de cristalización es mayor. Por otra parte, las zeolitas sintetizadas y modificadas a 100°C (vía II) LTA-Ca-8 y LTA-Ca-4, presentan (al igual que las anteriores) un aumento del valor del área superficial a medida que el tiempo de cristalización se prolonga. También se puede apreciar que los valores de las áreas superficiales para las zeolitas modificadas obtenidas por la vía I son mayores en comparación con la zeolita LTA comercial modificada, puede que la temperatura de síntesis sea la óptima para una mayor área superficial. Sin embargo, tanto los valores del volumen del microporo como el diámetro del mismo se mantienen prácticamente constantes entre las diferentes estructuras zeolíticas, sin importar la vía de síntesis o si es la comercial.

Los valores de las áreas superficiales que se muestran en la tabla 6, corresponden a las zeolitas de naturaleza sódica las cuales presentan valores de áreas superficiales muy bajos con respecto a las zeolitas modificadas con iones Ca²⁺. Por otra parte, no se puede determinar las áreas superficiales de aquellas estructuras zeolíticas intercambiadas con iones NH₄⁺ debido a la baja sensibilidad del equipo empleado para tal fin, lo que infiere que dichos sólidos presentan valores de áreas superficiales muy bajos.

TABLA 6
Áreas Superficiales obtenidas de las zeolitas LTA sintetizadas por ambas vías antes y después de realizados los intercambios iónicos como su homólogo comercial mediante punto único.

Zeolita	Área sup. Zeolitas LTA sintetizadas sódica(m ² /g)	Área sup. Zeolitas LTA intercambio Ca ²⁺ (m ² /g)	Área sup. Zeolitas LTA intercambio NH ₄ ⁺ (m ² /g)
LTA-COM	7	689	N/D
LTA-Na-24	15	772	N/D
LTA- Na-12	21	717	N/D
LTA- Na-6	13	632	N/D
LTA- Na-8	10	772	N/D
LTA- Na-4	12	669	N/D

N/D: No determinada

3.4 Microscopía Electrónica de Barrido, MEB

En las figuras 8 y 9 se muestran las micrografías de los productos zeolíticos de naturaleza sódica obtenidos por las vías I y II respectivamente. En cualquiera de los casos se puede apreciar claramente cristales de forma cúbica bastante homogéneos que son característicos de la zeolita LTA según lo reportado por la literatura con un tamaño de partícula que varían de 0,89 a 2,49 micras según las micrografías obtenidas (Corona y col. 2009), corroborando de esta manera que ambas vías de síntesis son efectivas para la obtención de dichas estructuras.

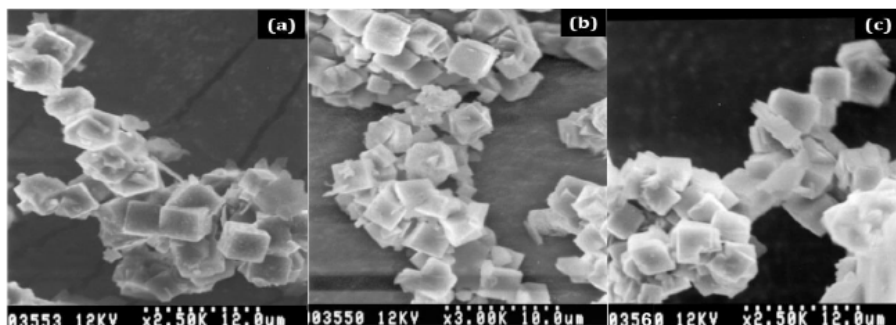


FIG. 8

Micrografías MEB de las zeolitas LTA de naturaleza sódica (a) LTA-Na-24, (b) LTA-Na-12 y (c) LTA-Na-6 sintetizadas vía I (80°C).

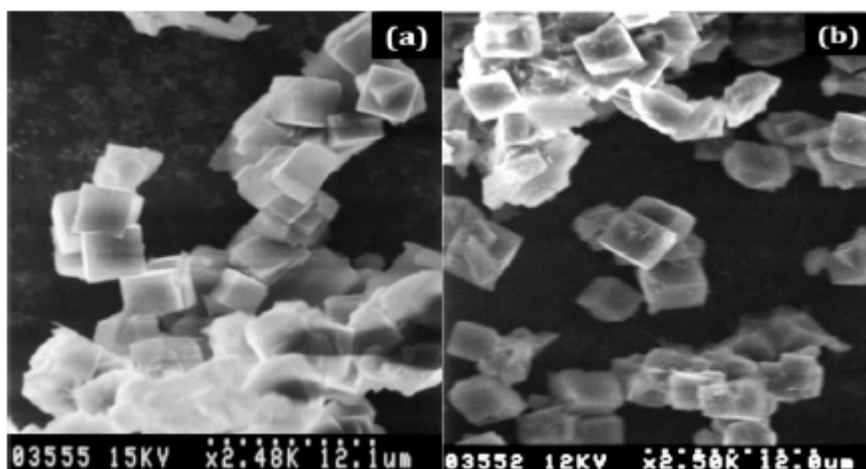


FIG. 9

Micrografías MEB de las zeolitas LTA de naturaleza sódica (a) LTA-Na-8 y (b) LTA-Na-4 sintetizadas vía II (100°C).

También es posible notar que además del material zeolítico deseado (zeolita LTA), existe la presencia de cristales considerados irregulares, material irregular, pero en pequeñas cantidades en comparación con la zeolita de interés. Además, la ausencia de partículas empaquetadas características del metacaolín, sugiere la conversión del mismo a través de ambas vías de síntesis (Corona y col. 2009). La tabla 7 muestra la distribución del tamaño de las partículas para las zeolitas de naturaleza sódica obtenidas por ambas vías de síntesis (vía I y II). La distribución del tamaño de partículas realizada para las zeolitas sódicas obtenidas por la vía I muestra que la mayoría de los cristales presentaron un tamaño mayor a 2 micras (figura 10), mientras que para las zeolitas obtenidas por la vía II mostraron un tamaño de partículas variable que van de 1,51 hasta las 2,22 micras (ver figura 11).

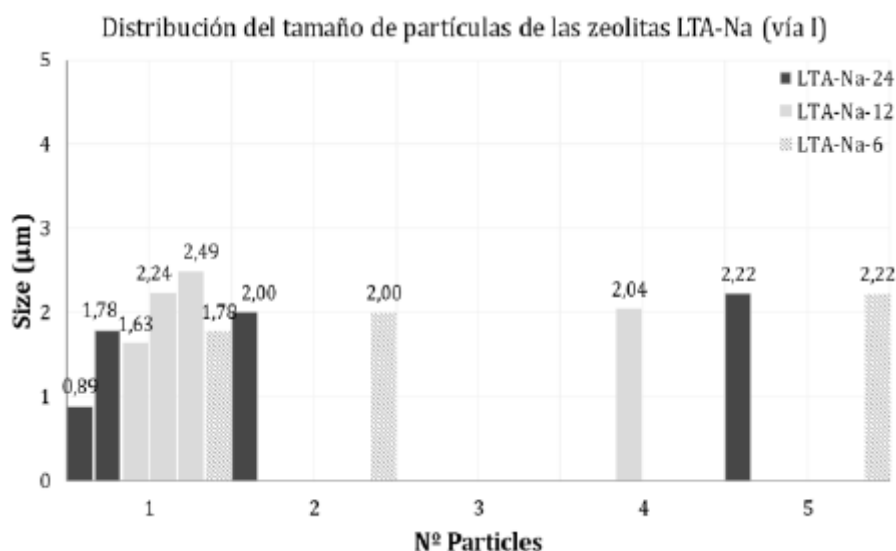


FIG. 10

Distribución del tamaño de las partículas de las zeolitas LTA de naturaleza sódicas LTA-Na-24, LTA-Na-12 y LTA-Na-6 sintetizadas vía I (80°C).

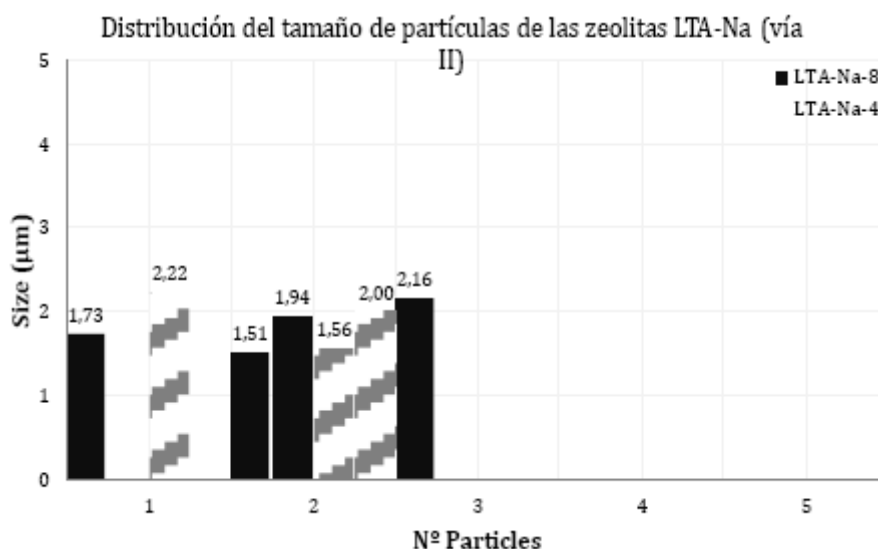


FIG. 11

Distribución del tamaño de las partículas de las zeolitas LTA de naturaleza sódicas LTA-Na-8 y LTA-Na-4 sintetizadas vía II (100°C).

TABLA 7

Distribución del tamaño de las partículas de las zeolitas LTA de naturaleza sódicas LTA-Na-24, LTA-Na-12 y LTA-Na-6 sintetizadas vía I (80°C) y LTA-Na-8 y LTA-Na-4 sintetizadas vía II (100°C).

N.º partículas	SIZE (µm)									
	LTA-Na-24		LTA-Na-12			LTA-Na-6	LTA-Na-8		LTA-Na-4	
1	0,89	1,78	1,63	2,24	2,49	1,78	1,73	---	2,22	---
2	2,00	---	---	---	---	2,00	1,51	1,94	1,56	2,00
3	---	---	---	---	---	---	2,16	---	---	---
4	---	---	2,04	---	---	---	---	---	---	---
5	2,22	---	---	---	---	2,22	---	---	---	---

Para las zeolitas LTA intercambiadas tanto con iones calcio como con iones amonio, se pudo observar que no hay modificación alguna en cuanto a su forma, conservando la geometría cúbica de sus cristales. Sin embargo, en las zeolitas cálcicas obtenidas la presencia de material irregular es en poca cantidad en comparación con las zeolitas obtenidas después de intercambio con iones amonio.

Se estima que el tamaño del poro para las zeolitas cálcicas aumenta en comparación con las de naturaleza sódica debido a que se sustituye un ion monovalente por otro divalente (con radio iónico menor) lo que conlleva a un incremento en el tamaño de los poros o cavidades de la zeolita (Corona y col., 2009). Dicha afirmación tiene base en las áreas superficiales obtenidas para este tipo de zeolitas modificadas. En base a lo mencionado anteriormente se puede acotar, que para las zeolitas intercambiadas con iones amonio ocurre lo contrario, es decir hay una disminución en el tamaño del poro debido a la sustitución por una molécula voluminosa.

4 PRUEBAS DE ADSORCIÓN POR CGASES

4.1 Calibración del sistema

Para evaluar de forma cuantitativa las pruebas de adsorción se realiza inicialmente una calibración del equipo con diferentes flujos volumétricos, diluyendo una muestra constata de CO_2 y CH_4 en N_2 , con la finalidad de conocer su comportamiento al variar la cantidad inyectada en el cromatógrafo. En la figura 12 se aprecia la calibración realizada, es decir, el comportamiento del equipo en función de la cantidad de CO_2 y de metano.

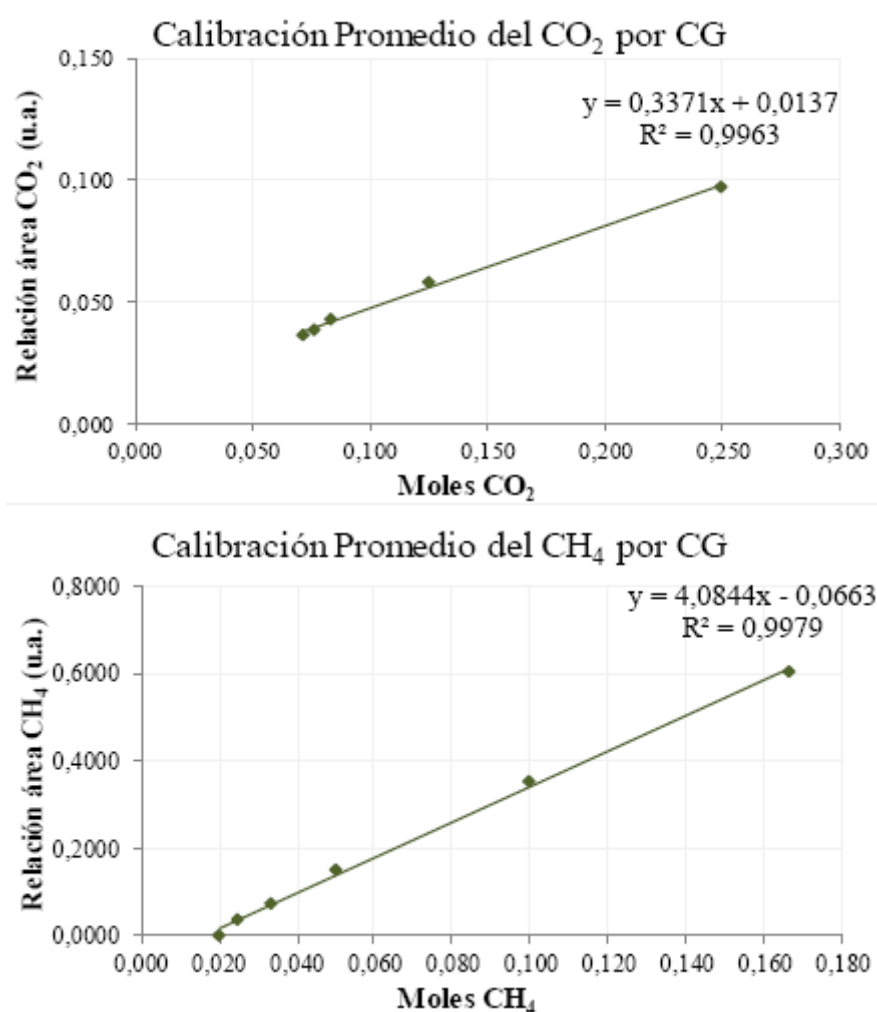


FIG. 12

Calibración para la detección de CO₂ y CH₄ por cromatografía de gases, CGases.

Las curvas de calibración mostradas en la figura 12, donde es posible observar que manteniendo el flujo de nitrógeno constante durante el experimento y a medida que aumenta la concentración de CO₂ y/o CH₄ el área bajo la curva se incrementa de forma lineal, obteniéndose una pendiente de 0,337 y 4,084 u.a./mol respectivamente. Con estos datos es posible calcular la concentración de CO₂ y/o CH₄ adsorbido durante las pruebas de adsorción a 60°C.

4.2 Condiciones del pretratamiento

Las zeolitas LTA comercial y sintetizadas empleando el método hidrotermal, a 80°C (tc= 24, 12 y 6 horas) y a 100°C (tc= 8 y 4 horas) con sus respectivos intercambios iónicos cálcico y amoniacal, se pretrataron en un flujo de N₂ a razón de 30L/min, con una rampa de calentamiento de 10°C/min, desde temperatura ambiente hasta 120°C. Al alcanzar los 100°C se continuó el pretratamiento por 90 minutos.

4.3 Condiciones de análisis

En todas las pruebas de adsorción se emplearon $\sim 100\text{mg}$ de la zeolita LTA. La temperatura de análisis fue 60°C . La relación molar del adsorbato respecto del gas de arrastre fue 0,03 (CH_4/N_2 o CO_2/N_2), con un flujo volumétrico total del 103mL (100mL del N_2 y 3mL adsorbato).

4.4 Test de Adsorción

4.4.1 Test de Adsorción de CO_2

La figura 13 muestra el efecto de la adsorción de CO_2 antes y después de hacerlo pasar por el sistema de reacción, el cual contiene el material zeolítico LTA modificado con iones calcio y amonio a 60°C .

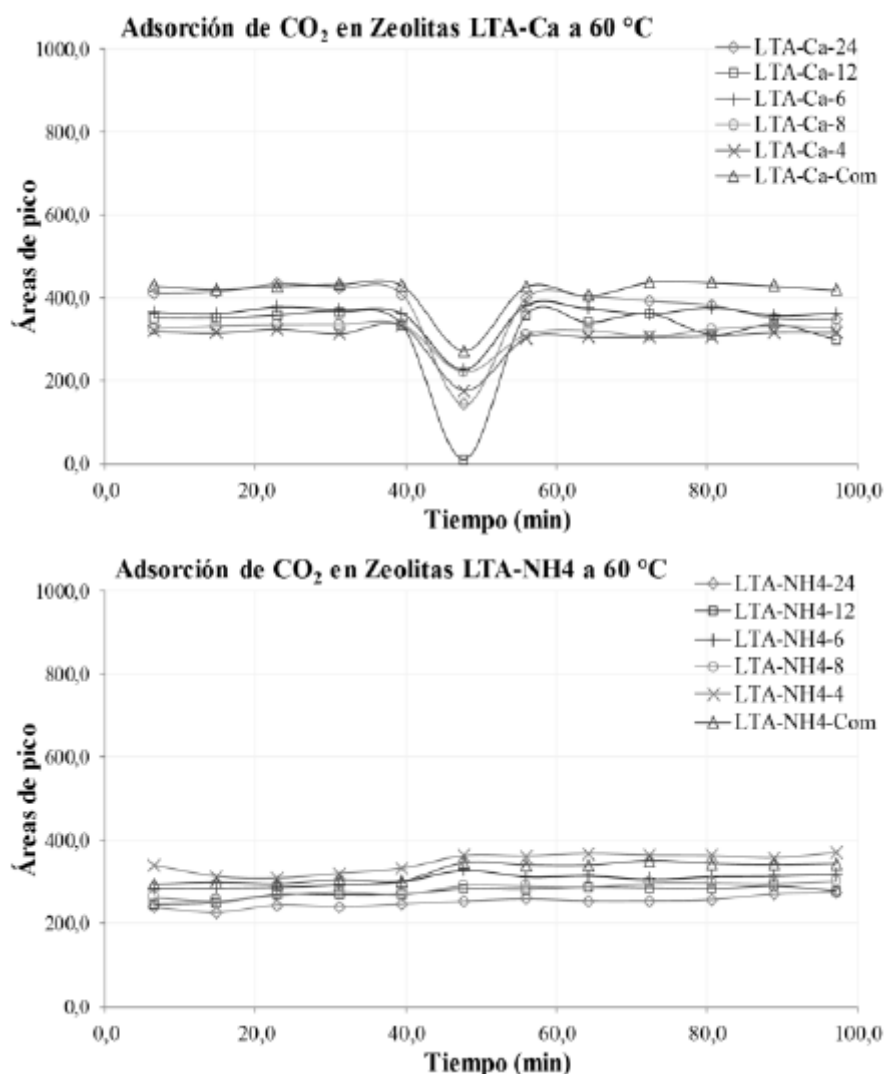


FIG. 13
Comportamiento del CO_2 antes y después de ser adsorbido por las zeolitas LTA modificadas con iones Ca^{2+} y NH_4^+ a 60°C .

Se puede observar para las zeolitas LTA modificadas con iones calcio a 60°C, que al inicio los flujos de CO₂ permanecen constantes y no sufren ningún cambio en la respuesta instrumental, en este caso en el CGases, luego cuando se cambia el flujo en dirección del reactor donde se encuentra el adsorbente, el área disminuye indicando que parte del dióxido de carbono se ha adsorbido en las zeolitas empleadas como adsorbentes. Sin embargo, después de esa primera adsorción, la intensidad del pico de CO₂, es decir, el área y por consiguiente su concentración retoma el valor inicial, indicando que la superficie del sólido ha sido saturada con dicho gas. Por otro lado, para las zeolitas LTA modificadas con iones amonio (figura 13) durante la adsorción de CO₂ a 60°C, la intensidad del pico se mantuvo constante durante toda la corrida, haciendo referencia que este gas no adsorbe sobre su superficie.

En la figura 14, se muestra la adsorción porcentual de CO₂, de las zeolitas intercambiadas con iones Ca²⁺ a 60°C. Se puede observar que las zeolitas LTA modificadas con iones calcio, presentan una buena a regular capacidad de adsorción a la temperatura de 60°C, en comparación con los mismos sólidos con intercambio amoniacal, favoreciéndose la fisisorción, la cual es gobernada por fuerzas débiles (fuerzas de Van Der Waals) que no requieren una alta energía de activación para que ocurra la adsorción o interacción entre el CO₂ y la superficie de la zeolita (Droguett 1983).

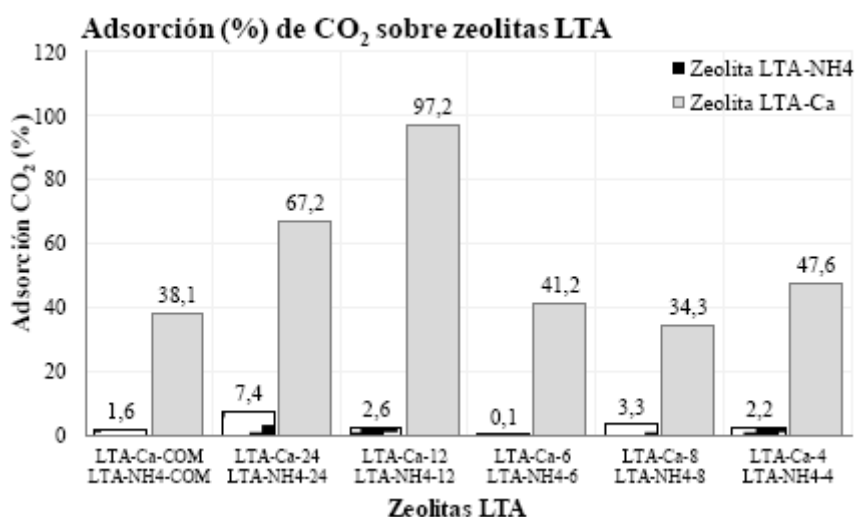


FIG. 14

Adsorción porcentual del CO₂ de las zeolitas LTA comercial y modificadas con iones Ca²⁺ y NH₄⁺ a 60°C.

La mayor adsorción porcentual presentada para las zeolitas LTA sintetizadas por la vía I (80°C) es la LTA-Ca-12 y para la vía II (100°C) es la LTA-Ca-4 con un porcentaje de adsorción del 97,2 y 47,6% respectivamente, sobrepasando el 38% de capacidad adsorptiva de la zeolita comercial LTA-Ca-COM (ver figura 14).

Esto indica que la zeolita LTA-Ca-12 adsorbe alrededor de 5,456mg de CO₂ por cada 5,613mg inyectados de dicho gas en los 103mL totales que circulan por la corriente del sistema. Esto permite determinar que la capacidad adsorptiva para dicho sólido sea de 54,558mg de CO₂ por cada 100mg de la zeolita empleada (cerca de 545,58mg por gramo de zeolita A cálcica de 12h), mientras que para la zeolita LTA-Ca-4 presentó una capacidad adsorptiva de 26,718mg de CO₂ por cada 100mg de zeolita utilizada (unos 267,18g CO₂/1g de zeolita A cálcica de 12h), adsorbiendo de esta manera 2,672mg de CO₂ por cada 5,613mg inyectados en el sistema (ver figura 15). Un buen adsorbente debe presentar una capacidad de adsorción entre el 20-50% de su propia masa.

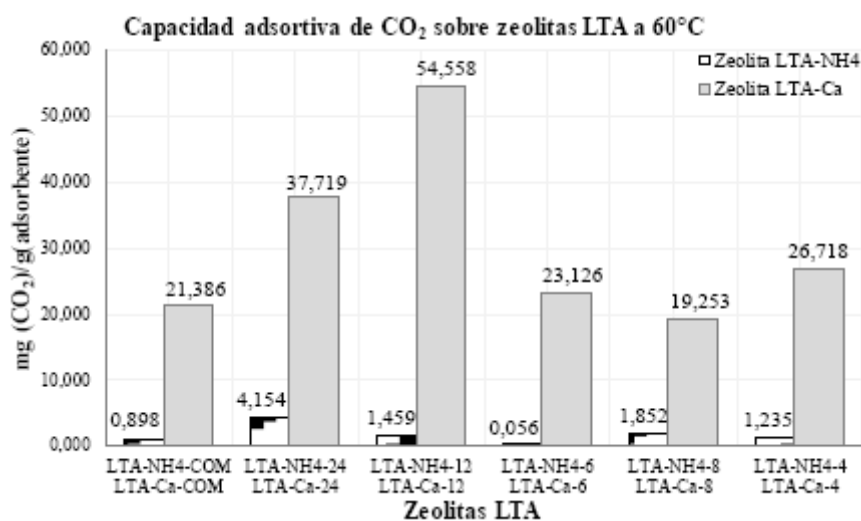


FIG. 15
Capacidad Adsortiva del CO_2 sobre las zeolitas LTA
comercial y modificadas con iones Ca^{2+} y NH_4^+ a 60°C .

4.4.2 Test de Adsorción de CH_4

La figura 16 muestra el efecto de la adsorción de CH_4 antes y después de hacerlo pasar por el sistema de reacción, el cual contiene el material zeolítico LTA modificado con iones calcio y amonio a 60°C .

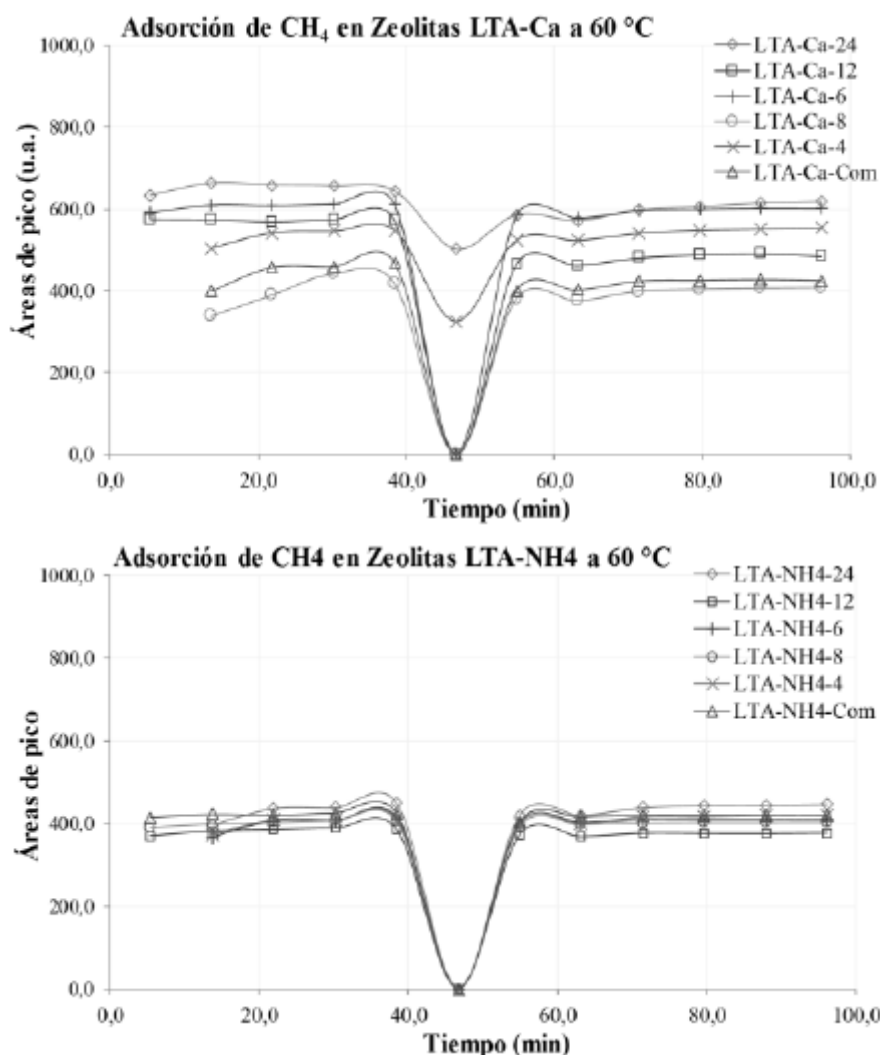


FIG. 16

Comportamiento del CH₄ antes y después de ser adsorbido por las zeolitas LTA modificadas con iones Ca²⁺ y NH₄⁺ a 60°C.

Se observa un comportamiento lineal o constante del metano antes de pasar por el reactor; una vez que dicho gas cambia su dirección de flujo, la cantidad adsorbida de metano sobre las zeolitas disminuye en su totalidad en la mayoría de los casos a unos 60°C. Sólo las zeolitas cálcicas sintetizadas a 80°C (tc= 24 horas) y a 100°C (tc= 4 horas), LTA-Ca-24 y LTA-Ca-4, adsorben metano en menor proporción, en comparación a sus homólogos de amonio a 60°C.

Se observa un comportamiento similar en la figura 16, en este caso la cantidad de metano adsorbido sobre las zeolitas modificadas con iones NH₄⁺ disminuye abruptamente, una vez que pasa por el reactor, es decir, una adsorción completa (~100%) a 60°C.

En la figura 17 se aprecia la adsorción porcentual de metano para las diferentes zeolitas LTA empleadas como adsorbentes. En todos los casos la fuerza de interacción o adsorción del adsorbato (CH₄) con la superficie del sólido es débil, favoreciendo la fisisorción como ocurre en las pruebas de adsorción de CO₂. Para las zeolitas modificadas con iones Ca²⁺, la adsorción es del 100% en la mayoría de los sólidos, sólo las zeolitas LTA-Ca-24 y LTA-Ca-4 a 60°C presentaron adsorciones menores al 50% (24,2 y 40,9 % respectivamente). Todas las zeolitas modificadas con iones NH₄⁺, adsorben el 100% del metano que pasa por el reactor a 60°C.

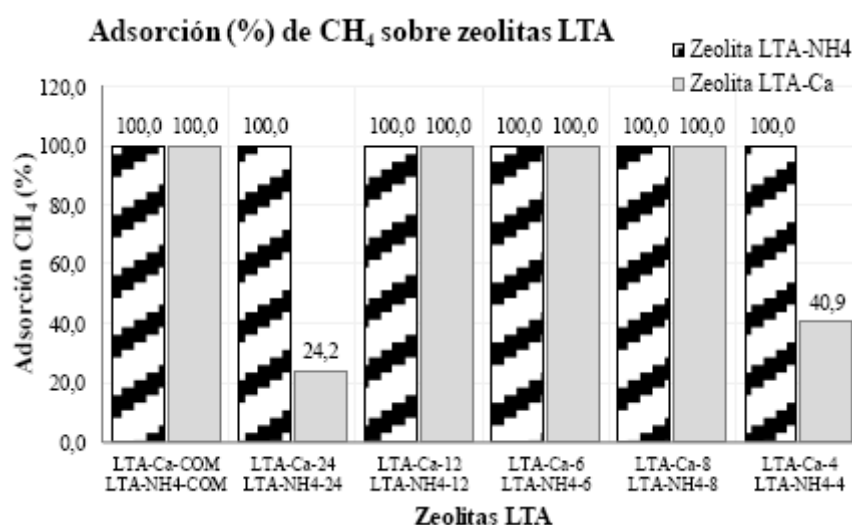


FIG. 17

Adsorción porcentual del CH_4 de las zeolitas LTA comercial y modificadas con iones Ca^{2+} y NH_4^+ a 60°C .

Esto se traduce en que las zeolitas LTA con modificaciones tanto cálcicas como con iones NH_4^+ a 60°C , con una adsorción de metano del 100%, poseen una capacidad adsorptiva de 1,968mg de CH_4 por cada 1,968mg inyectados de dicho gas en los 103mL totales que circulan por la corriente del sistema. Esto permite determinar que la capacidad adsorptiva para dicho sólido sea de 19,680mg de CH_4 por cada 100mg de la zeolita LTA empleada (cerca de 196,80mg por gramo de zeolita LTA cálcica y/o amoniacal), (ver figura 18).

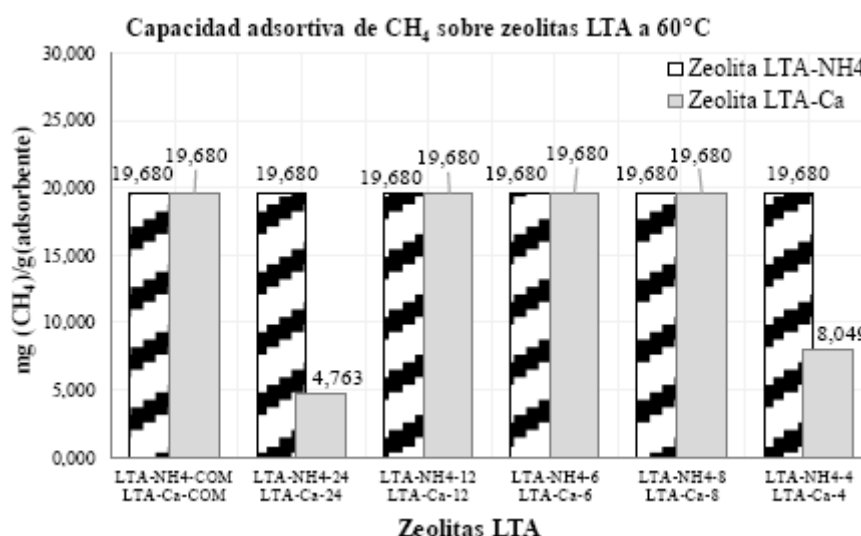


FIG. 18

Capacidad Adsorptiva del CH_4 sobre las zeolitas LTA comercial y modificadas con iones Ca^{2+} y NH_4^+ a 60°C .

4 CONCLUSIONES

Se sintetizaron zeolitas LTA a partir del método hidrotermal; esta síntesis permite obtener materiales cristalinos, de manera rápida, eficiente y económica.

Mediante la espectroscopia infrarroja (FTIR) se identificaron las bandas características de dichos sólidos, por comparación con el espectro infrarrojo de la zeolita LTA comercial (LTA-Na-COM).

Los intercambios iónicos con CaCl_2 realizados a las zeolitas LTA sólo muestran en los espectros IR un ensanchamiento en la mayoría de sus bandas, mientras que el intercambio con iones NH_4^+ muestran la presencia de una banda ubicada en 1464 cm^{-1} que se le atribuye a las vibraciones internas de la molécula de NH_4^+ .

En el análisis por DRX, los picos resultantes son definidos y agudos indicando que los sólidos obtenidos por ambas vías de síntesis presentan una elevada cristalinidad. Además, los máximos de difracción de las zeolitas con intercambios iónicos, coinciden en su mayoría con los obtenidos para la zeolita LTA-COM modificada, corroborando que ambas vías de síntesis son efectivas para la obtención de dicha estructura zeolítica (LTA).

Las zeolitas LTA que presentaron mayor porcentaje de cristalinidad para la vía I de síntesis fueron LTA-Ca-6 y LTA-NH₄-12 y para la vía II fueron LTA-Ca-4 y LTA-NH₄-8 sobrepasando los valores de cristalinidad de sus homólogas comerciales.

A partir de las medidas de área superficial por BET, las isoterms mostraron que la cantidad adsorbida de N_2 es $\sim 160\text{ cm}^3/\text{g}$ lo que se atribuye a valores de áreas superficiales bajos para las zeolitas LTA cálcicas. También se observaron (para todas las zeolitas LTA sintetizadas) isoterms del tipo I o también llamada isoterma de Langmuir, que confirma la presencia de estructuras con microporosidad, característica particular de este tipo de zeolitas.

Los valores de áreas superficiales obtenidas tanto por punto único como por BET para zeolitas cálcicas sintetizadas por la vía I aumentan a medida que el tiempo de cristalización era mayor. Por el contrario, estos valores disminuyeron a medida que el tiempo de cristalización se prolongaba para el caso de las zeolitas cálcicas obtenidas por la vía II.

El análisis MEB, confirmó la geometría cúbica de los cristales de la zeolita LTA, característica de este tipo de estructura, así como también el tamaño aproximado de las partículas (tamaño de 0,89 a 2,49 micras para los cristales obtenidos de la zeolita LTA sódica). Además, se observó la presencia de material irregular, pero en poca cantidad en comparación con el material zeolítico de interés.

En las pruebas de adsorción por C Gases, se observó que para la adsorción de CO_2 sólo aquellas estructuras modificadas con iones Ca^{2+} adsorbieron a 60°C , mientras para la adsorción de CH_4 todos los sólidos modificados tanto con iones Ca^{2+} como con iones NH_4^+ adsorbieron a 60°C .

La mayor adsorción de CO_2 presentada para las zeolitas LTA sintetizadas por la vía I (80°C) es la LTA-Ca-12 y para la vía II (100°C) es la LTA-Ca-4 con un porcentaje de adsorción del 97,2 y 47,6% respectivamente, sobrepasando el 38% de capacidad adsortiva de la zeolita comercial LTA-Ca-COM. Esto indica que la zeolita LTA-Ca-12 adsorbe alrededor de 5,456mg de CO_2 por cada 5,613mg inyectados de dicho gas en los 103mL totales que circulan por la corriente del sistema. Esto permite determinar que la capacidad adsortiva para dicho sólido sea de 54,558mg de CO_2 por cada 100mg de la zeolita empleada.

Para la adsorción de metano, sólo las zeolitas cálcicas sintetizadas a 80°C ($t_c = 24$ horas) y a 100°C ($t_c = 4$ horas), LTA-Ca-24 y LTA-Ca-4, adsorben metano en menor proporción ($< 50\%$), en comparación con el resto de las zeolitas cálcicas y sus homólogas de amonio a 60°C , donde todas adsorben el 100% del metano que pasa por el reactor.

Respecto de la adsorción de CH_4 , las zeolitas LTA con modificaciones tanto cálcicas como amoniacaes que presentaron 100% de adsorción, poseen una capacidad adsortiva de 1,968mg de CH_4 por cada 1,968mg inyectados de dicho gas en los 103mL totales que circulan por la corriente del sistema. Esto permite determinar que la capacidad adsortiva para dicho sólido sea de 19,680mg de CH_4 por cada 100mg de la zeolita LTA empleada.

REFERENCIAS

- Aguilar Peris J, 2003, El efecto invernadero, el cambio climático, la crisis medio ambiental y el futuro de la Tierra, Instituto de España, Real Academia Nacional de Medicina, España, 19-21, 69. Disponible: <https://books.google.co.ve/books?id=glfC79hD7NoC>
- Alkan M, Hopa C, Yilmaz Z, Guler H, 2005, The effect of alkali concentration and solid/liquid ratio on the hydrothermal synthesis of zeolite NaA from natural kaolinite, Microporous and Mesoporous Materials, vol. 86, 176-184.
- Briceño J, 2015, Síntesis y caracterización de la zeolita LTA modificada para la captura de CH_4 y CO_2 , Trabajo Especial de Grado, Licenciatura en química, Facultad de Ciencias, Universidad de Los Andes, Mérida, Venezuela, 42-54.
- Corona L, Hernández M, Campos E, Asomoza M, Lara V, Rojas F, 2009, Síntesis, áreas externa y evaluación de la microporosidad en una zeolita tipo A (LTA) intercambiada con sales químicas inorgánicas, Postgrado en Ciencias Ambientales, Departamento de Investigación en Zeolitas, Instituto de Ciencias de la Universidad Autónoma de Puebla, México.
- Corona O, Hernández M, Hernández F, Rojas F, Portillo R, Lara V, Carlos F, 2009, Propiedades de adsorción en zeolitas con anillos de 8 miembros I. Microporosidad y superficie externa, Revista Materia, vol. 14 (3), Puebla, México, 918-931.
- Droguett E, 1983, Elementos de catálisis heterogénea, Programa regional de desarrollo científico tecnológico, Washington, D.C., 43-46.
- Frost RL, Mako E, Krsitof J, Klopogge JT, 2002, Modification of kaolinite surfaces through mechanochemical treatment a mid-IR and near-IR spectroscopic study, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, vol. 58, 2849-2859.
- Giannetto G, Montes A, Rodríguez G, 2000, Zeolitas, Características propiedades y aplicaciones Industriales, Editorial Innovación Tecnológica, Facultad de Ingeniería, UCV, Caracas, 43.
- Kim J, Maiti A, Lin LC, Stolaroff J, Smith B, Aines R, 2013, New materials for methane capture from dilute and medium-concentration sources, Nature Communications, vol. 4, 1694-1708.
- Li G, Xiao P, Webley P, Zhang J, Singh R, Marshall M, 2008, Capture of CO_2 from high humidity flue gas by vacuum swing adsorption with zeolite 13X, Adsorption, vol. 14, 415-422.
- Núñez Y, 2009, Estudio de la zeolita natural del tipo criptonita activada y no activada y su actividad en la deshidratación de alcoholes, Trabajo Especial de Grado, Licenciatura en química, Universidad de Oriente, Cumana, Venezuela, 32-34.
- Olivo M, Soto-Olivo A, 2010, Comportamiento de los gases de efecto invernadero y las temperaturas atmosféricas con sus escenarios de crecimiento potencial, Revista Universidad, Ciencia y Tecnología, vol. 14 (57), 221-230. Disponible: <http://www.scielo.org.ve/pdf/uct/v14n57/art02.pdf>
- Ríos C, William C, Castellanos O, 2010, Síntesis de zeolita LTA a partir de caolinita tratada térmicamente, Revista de la Facultad de Ingeniería, Universidad de Antioquia, vol. 53, Bucaramanga, Colombia, 30-41.
- Robson H, 2001, Verified Syntheses of Zeolitic Materials, Elsevier, Second Revised Edition, 179-181.
- Serafin ., 1989, Química Teórica, Editado por: Consejo Superior de Investigaciones Científicas, España, vol. 3, 301.
- Solís M, López J, 2003, Principios básicos de contaminación ambiental, Compilación de trabajos científicos, capítulo 1: Antecedentes históricos de la contaminación ambiental, 1-15, 191-216.