

EVALUACION DE LOS INTERCAMBIOS IONICOS EN UNA ZEOLITA NATURAL MEXICANA PARA LA SEPARACION DE N₂-O₂ EN EL AIRE ATMOSFERICO

EVALUATION OF THE EXCHANGE PROPERTIES OF A NATURAL MEXICAN ZEOLITE FOR N₂-O₂ SEPARATION IN THE ATMOSPHERIC AIR

J. Flores¹, A. Maubert¹ y N. Martín^{2*}

¹ Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, Área de Química Aplicada, Av. San Pablo No. 180, 02200 D. F., México.

² Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, Depto. Química, Av. San Rafael Atlixco, No. 186, 09340 D. F., México

Recibido; 22 Abril 2005; Aceptado 5 Mayo 2006

Resumen

Se usó la adsorción de N₂ (77 K) para estudiar la estructura porosa de una zeolita natural mexicana (ErP) a través de los modelos de Dubinin-Raduskevich (DR), Langmuir y BET. Por SEM-EDS se mostró que la fase cristalina principal del mineral es la erionita (Er) y en pequeña proporción se tiene, a la clinoptilolita. Las muestras fueron intercambiadas (ErX) con metales alcalinos (X = Li⁺, Na⁺, K⁺, Rb⁺) y metales alcalinos térreos (X = Sr⁺², Ca⁺², Ba⁺² y Mg⁺²) con el fin de lograr una mayor separación del N₂ en el aire atmosférico. En todas las muestras el volumen de microporo (DR) coincide con la capacidad de monocapa de Langmuir, por consiguiente el concepto de llenado del volumen es más apropiado para este tipo de zeolitas naturales. El ErP es un adsorbente microporoso con un 76% de microporos. La separación de N₂-O₂ con la técnica cromatográfica mostró que ErSr, ErNa, ErCa y ErLi fueron los adsorbentes con mayor capacidad de separación N₂-O₂ en el aire atmosférico.

Palabras claves: adsorción, separación N₂-O₂, erionita, zeolita natural, adsorbentes microporosos.

Abstract

The porous structure of a natural mexican zeolite (ErP) was studied by N₂ adsorption (77 K), analyzing the data according to the models of Dubinin-Raduskevich (DR), Langmuir and BET. Structural analysis (SEM-EDS) showed that the main crystalline phase of the samples was erionite (Er) with clinoptilolite in smaller proportions. Samples were exchanged (ErX) with alkaline (X = Li⁺, Na⁺, K⁺, Rb⁺) and earth-alkaline metals (X = Sr⁺², Ca⁺², Ba⁺² and Mg⁺²) to evaluate their N₂ separation capacities from atmospheric air. In all samples the micropore volume (DR) coincides with the capacity of Langmuir monolayers. Therefore the concept of filling volume is more appropriate for these natural zeolites, which was essentially a microporous adsorbent (76% of micropore content). Chromatographic separation tests showed that ErSr, ErNa, ErCa and ErLi were the adsorbents with the highest capacity of N₂-O₂ separation in atmospheric air.

Keywords: adsorption, N₂-O₂ separation, natural zeolite, erionite, microporous sorbents.

1. Introducción

Una zeolita es un aluminosilicato caracterizado por una estructura de tetraedros enlazados entre sí, que contiene cavidades en forma de canales y cajas que comúnmente están ocupadas por moléculas de agua y cationes (IZA, 2003). Hoy en día el término zeolita engloba a un gran número de minerales naturales y sintéticos que presentan características comunes. México es un país

que cuenta con grandes yacimientos de zeolitas naturales. En particular en el estado de Oaxaca diversas construcciones, entre ellas, templos y viviendas, fueron realizadas con bloques tallados de rocas zeolíticas. Además, el uso de este recurso natural se extiende a campos como, la agricultura, adsorbentes, catalizadores y en el control ambiental (Maubert y *col.*, 1991).

El uso de las zeolitas como adsorbentes para la separación de mezclas de gases o

*Autor para la correspondencia: E-mail: mgnc@xanum.uam.mx
Tel. (55) 58044667. Fax: (55) 58044666.

líquidos, es bien conocido (Mumpton, 1999). El principio de separación en las zeolitas se basa principalmente en las diferencias que puedan existir entre las constantes de equilibrio de adsorción de los adsorbatos o por el efecto de tamiz molecular. Diversas hipótesis han sido reportadas, Breck (1974), para explicar las diferencias de adsorción, que van desde defectos estructurales en el adsorbente hasta la presencia de especies ajenas a la estructura dentro de los canales de las zeolitas. Sin embargo, existen dudas al respecto. Por otro lado, la alta microporosidad que poseen los sólidos zeolíticos les proporciona una alta capacidad y selectividad de adsorción, Breck (1974). De igual forma, las afinidades de adsorción debidas a las interacciones gas-adsorbente y las propiedades de tamiz molecular relacionadas con las dimensiones de los canales y ventanas de las estructuras, hacen de las zeolitas, materiales muy atractivos para la separación de mezclas de gases. En el caso particular de la mezcla O_2-N_2 , el hecho que sus tamaños moleculares sean muy cercanos, sólo difieren en 0.02 nm (Yan y col., 1989), un efecto de tamiz molecular es poco probable. Cuando el tamaño de las moléculas es muy cercano al del tamaño de las ventanas de entrada en la microporosidad de las zeolitas, pueden aparecer dificultades difusionales (efecto cinético) de penetración de las moléculas en la microporosidad, principalmente a bajas temperaturas. Otra forma de encontrar una mejor selectividad hacia uno de los componentes de la mezcla es aumentando la interacción adsorbato-adsorbente a través de modificaciones del adsorbente.

En un estudio precedente, Martín y col., (1998), usando erionitas y mordenitas mexicanas, en su forma natural y modificadas por intercambios con Li^+ y Ca^{+2} , se logró separar la mezcla CO_2-CH_4 . En este trabajo se mostró que la mordenita intercambiada con Ca^{+2} resultó ser un adsorbente selectivo del CO_2 . Por otra parte, es conocido, que la

adsorción en sólidos no porosos o mesoporosos ocurre por la ocupación de la superficie con varias capas de adsorbato, en este caso el parámetro importante, es el área superficial. Mientras que, los sólidos microporosos tienen la particularidad, dadas sus dimensiones, que la interacción en los microporos es muy fuerte en cualquier punto del volumen de adsorción lo que induce que la adsorción tenga un carácter de ocupación volumétrica. El presente trabajo tiene como fin evaluar el efecto que tiene la modificación de una zeolita natural mexicana con diferentes metales, alcalinos y alcalinos térreos, sobre la adsorción del N_2 y su capacidad para separar por un método cromatográfico N_2-O_2 del aire.

2. Parte experimental

2.1. Material

Se usaron minerales zeolíticos mexicanos provenientes del yacimiento de Agua Prieta, en el estado de Sonora (Erionita). Las zeolitas naturales son policatiónicas, en su composición estructural, tienen metales alcalinos y alcalino térreos en bajas proporciones. Por tal razón, las muestras fueron intercambiadas con metales alcalinos (K, Rb, Sr, y Li) y metales alcalino-térreos (Ca, Mg, Sr y Ba). Las muestras naturales fueron purificadas con dos lavados seguidos, uno con agua destilada y otro con una solución de NaOH 0.5 M. Se estudiaron las muestras en sus formas, natural (ErP) e intercambiadas con soluciones 0.1 M de cloruros de calcio, bario, magnesio y estroncio (ErCa, ErBa, ErMg, y ErSr) y de sodio, potasio, rubidio y litio (ErNa, ErK, ErRb, ErLi).

2.2. Caracterización

2.2.1. Análisis químico

Las muestras se analizaron en un microscopio electrónico de barrido (MEB), Stereoscan LEO 440, acoplado a un sistema

de microanálisis EDS (Electron Dispersive Spectroscopy). El microanálisis químico se realizó directamente en los cristales de erionita los cuales presentan estructuras filiformes. También, se analizó la composición química de los cristales de la clinoptilolita que se presentan en forma de bloques o partículas.

2.2.2. Adsorción de nitrógeno

La determinación de las isothermas de nitrógeno a 75.25 K se llevó a cabo en un equipo volumétrico de adsorción Micromeritics ASAP 2000 automatizado. Las muestras fueron reactivadas in situ a 553 K por 3 horas hasta alcanzar un vacío de 1×10^{-4} Torr. Para la caracterización textural y la evaluación de las propiedades de los adsorbentes se utilizaron los métodos de Brunauer-Emmett-Teller (B.E.T.), Langmuir (Gregg y Sing, 1982), y Dubinin-Radushkevich (DR).

2.2.2.1. Modelo dubinin-radushkevich (DR)

La Ec. de DR permite estimar el volumen de microporo a partir de los datos de adsorción en las regiones de baja y mediana presión. El método es una adaptación de la teoría de adsorción de Polanyi (Dubinin, 1979), en la cual el potencial de adsorción A, se define como:

$$A = RT \ln (P_0/P) = \Delta G \quad (1)$$

donde P_0/P es el intervalo de presiones relativas y ΔG es el trabajo molar diferencial de adsorción. El grado de llenado de los microporos (θ , se designa como:

$$\theta = (W/W_0) \quad (2)$$

donde W es el volumen de microporos a P/P_0 y W_0 es el volumen total de microporos. Además, se tiene que:

$$\theta = \phi (A/\beta) \quad (3)$$

donde β es un factor de escala (constante de afinidad del adsorbato) que permite que los gráficos de θ en función de A, para diferentes adsorbentes coincidan con la curva de un adsorbato estándar. De aquí que β sea una constante característica del adsorbato. Suponiendo que la distribución de microporos es una gaussiana, Dubinin-Radushkevich (Dubinin, 1979), llegaron a la siguiente expresión:

$$W/W_0 = \exp[-B (T/\beta)^2 (2.303 \log (P_0/P))^2] \quad (4)$$

Donde $B = (2.3032R^2)/\kappa$, siendo κ el ancho de la distribución y es determinado por la estructura porosa del sólido. El parámetro B también está relacionado con la energía de adsorción E_0 . A temperatura constante, la transformada lineal de la Ec. (4) es:

$$\log W = \log W_0 - D (\log (P_0/P))^2 \quad (5)$$

donde $D = 2.303\kappa R^2 T^2$. El valor de W puede obtenerse a partir del volumen adsorbido, $W = n/\rho$ (n, es el número de moles y ρ es la densidad del adsorbato líquido; para N_2 , $\rho = 34.65 \text{ cm}^3/\text{mol}$, a 77 K). Por lo tanto, un gráfico de $\log W$ en función de $(\log (P_0/P))^2$ debe dar una línea recta cuya ordenada al origen es el $\log W_0$, de donde se obtiene el volumen total de microporos (W_0).

La Ec. (5) es similar a la ecuación general de Dubinin-Astakhov (DA) (Dubinin, 1979):

$$\log W = \log W_0 - (A/E_0)^n \quad (6)$$

donde, A, es igual a, $2.303RT \log(P/P_0)^n$, E_0 , la energía característica de adsorción y n, es un parámetro de ajuste característico del sistema. Cuando $n = 2$, la Ec. DA se reduce a la Ec. DR, y es aplicable a los sólidos microporosos.

2.3. Separación cromatográfica

Para la evaluación cromatográfica de la separación de oxígeno y nitrógeno del aire, se utilizó un cromatógrafo de gases Pye Unicam con detector de conductividad térmica. Los adsorbentes se introdujeron en una columna

de acero inoxidable de 1 m de longitud y 1/8" de diámetro, donde fueron reactivadas in situ a una temperatura de 623 K en un flujo constante de helio de 30 mL/min, durante tres horas. Todas las evaluaciones se efectuaron a 298 K inyectando 1 mL de aire en todos los casos.

El análisis cromatográfico se realizó siguiendo la técnica de Aguilar, (1985). El cálculo de la resolución cromatográfica (R), se obtuvo por medio de la siguiente Ec.:

$$R = 2\Delta l / \Delta d \quad (7)$$

donde Δl es la distancia, en cm, entre los máximos de los picos cromatográficos y Δd es la suma de los anchos de los picos a la mitad de su altura. La selectividad hacia nitrógeno (α), en la mezcla O₂-N₂ se obtuvo a partir de:

$$\alpha = tr'_{N_2} / tr'_{O_2} \quad (8)$$

donde tr' , es el tiempo de retención para N₂ y O₂, respectivamente.

3. Resultados y discusión

3.1. Caracterización

En los minerales en su forma natural (ErP), por MEB-EDS, se identificaron dos fases, la fase erionita en mayor proporción y la fase clinoptilolita en pequeñas cantidades.

La erionita es una zeolita con simetría hexagonal y su estructura puede describirse a partir del empaquetamiento de ciclos de seis tetraedros o cajas cancrinita (Fig. 1). Por su parte, la clinoptilolita es una zeolita con estructura monoclinica con láminas entrelazadas por canales de 8-10 tetraedros (Gianetto y col., 2000) (Fig. 2).

Después de los intercambios, los adsorbentes no mostraron alteraciones en el patrón de DRX (no se muestran en este trabajo), indicando que la cristalinidad permanece invariable a través de los procesos de intercambio.

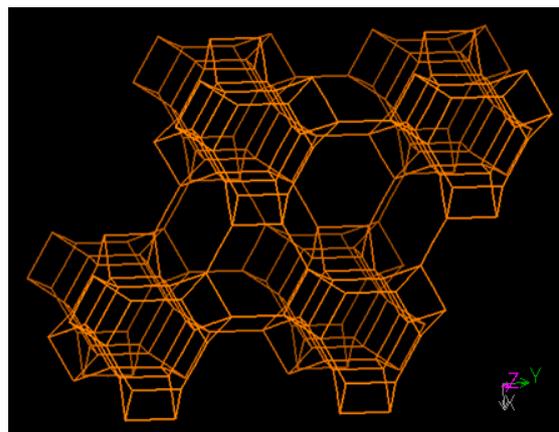


Fig. 1. Estructura de la erionita que muestra a las cajas grandes centrales de erionita (13.3 Å) y los dobles ciclos de seis tetraedros (C6-C6) a los lados (IZA).

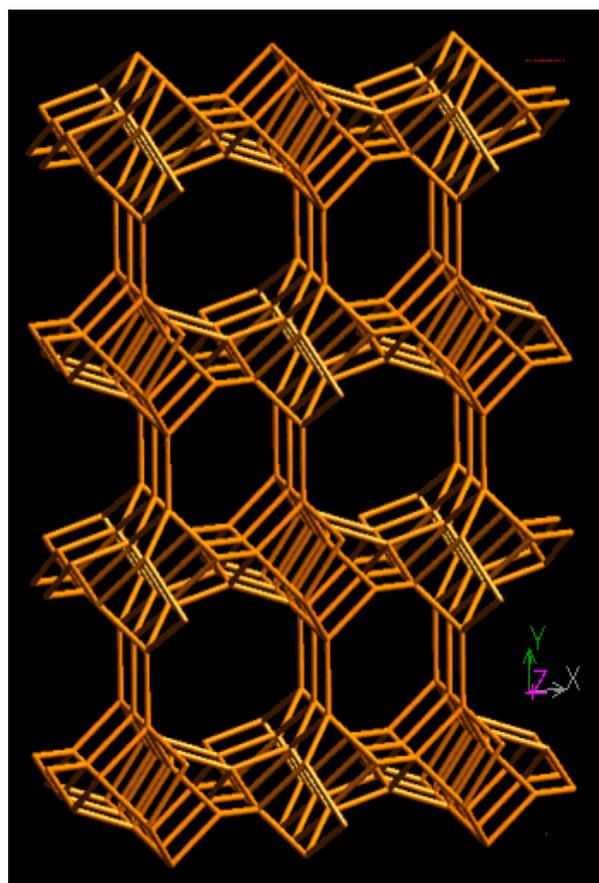


Fig. 2. Estructura de la clinoptilolita, donde los tetraedros de (Si,Al)O₄ están entrelazados en capas de $\cong 0.9$ nm, formando canales de 8-10 tetraedros en una estructura tridimensional (IZA).

Por MEB, se verificó lo observado por DRX, la presencia de dos fases zeolíticas distintas en el mismo mineral. En la Fig. 3 se muestra una imagen de MEB de la muestra natural (ErP) donde se aprecia la coexistencia de estas dos fases, erionita y clinoptilolita. Se

pueden observar grandes bloques de simetría monoclinica en forma de ataúd que pertenecen a la clinoptilolita y aparecen agregados de fibras en forma de frijol típicos de la erionita. También se pueden apreciar formaciones aciculares de la erionita.

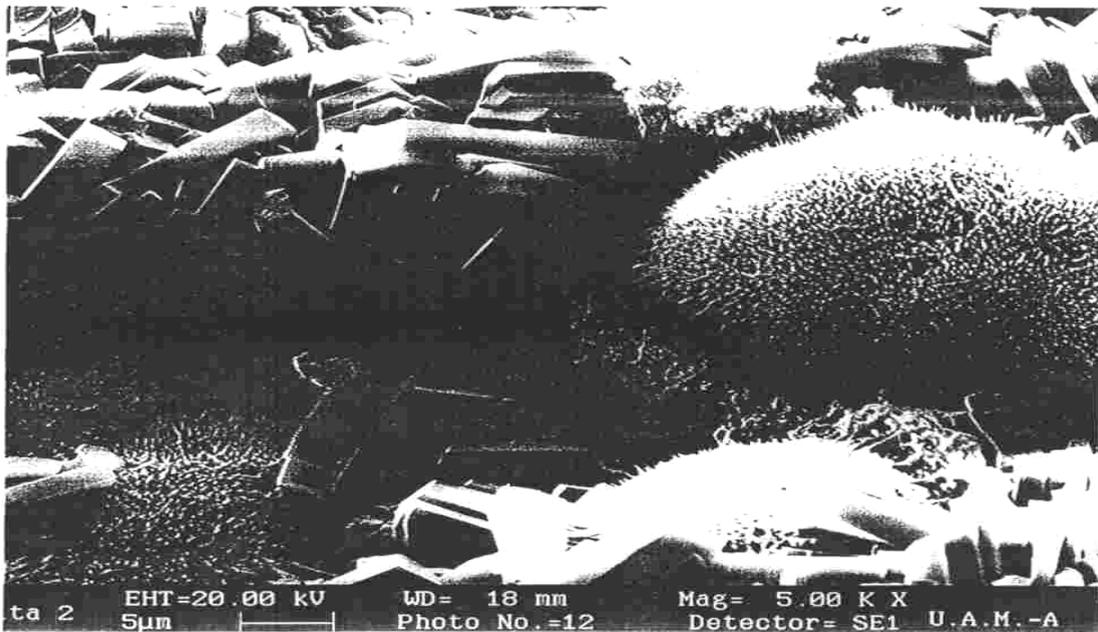


Fig. 3. Micrografías de microscopía electrónica de barrido (MEB) de la zeolita natural del estado de sonora (ErP). Se observan las fases, de clinoptilolita, en forma de bloques, y la de erionita, en forma de fibras y partículas.

En la Tabla 1, se presentan los resultados del análisis químico de los minerales, obtenidos por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB-EDS), esto es, el porcentaje en peso de cada elemento en las diferentes fases (erionita y clinoptilolita) de las zeolitas, natural e intercambiadas. Se muestran los análisis efectuados, en las fibras (F) y las partículas en bulto (P), de la fase erionita, y en los bloques (B), de la fase clinoptilolita. El tipo de detector y las características del equipo utilizado no permitieron el análisis de los elementos litio, rubidio y bario. Por tal razón no aparecen las muestras intercambiadas con estos metales. La muestra natural, ErP, es una zeolita rica en sodio y calcio. La fase erionita presenta altos porcentajes de hierro, generalmente

indeseable (Derouane y col., 1974), mientras que en la fase clinoptilolita el hierro no está presente. La fase erionita permite altos grados de intercambios con Na^+ , K^+ y Ca^{+2} , pero los intercambios con Mg^{+2} son difíciles. Esta selectividad encontrada es similar a la reportada en la literatura para los intercambios en la erionita (Breck, 1974), según lo siguiente: $\text{Cs}^+ > \text{Sr}^{+2} > \text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Ca}^{+2}$. La fase clinoptilolita, por su lado, también presenta dificultad para intercambiar a los iones magnesio, pero intercambia fácilmente a los iones calcio y potasio. La relación Si/Al encontrada es mas baja en la fase erionita que en la clinoptilolita. Esto puede ser debido a la existencia de otra fase desconocida en la erionita, rica en aluminio.

Tabla 1. Microanálisis químico obtenido por MEB-EDS (% en peso) de los diferentes elementos en las fases, Erionita (presente en forma de fibras (F) y de partículas (P)) y Clinoptilolita (presente en forma de bloque (B)), en los minerales zeolíticos analizados.

Muestras	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Fe	Si/Al
ErP (F)	2.35	0.51	12.83	70.33	4.66	5.42	3.91	5.48
ErP (B)	0.60	0.67	13.02	78.23	1.58	5.88		6.00
ErP (P)	1.45	1.10	16.34	68.85	4.61	6.37	1.25	4.21
ErNa (F)	13.83	0.69	17.13	67.12	0.42		0.81	3.91
ErNa (B)	5.57	0.82	14.19	77.14	0.60	1.67		5.43
ErNa (P)	11.05	0.63	16.19	68.09	1.14		1.14	4.20
ErK (F)	2.47	0.71	14.46	63.70	18.12		0.55	4.40
ErK (B)	1.85	1.13	14.43	73.29	7.04	2.25		5.07
ErK (P)	2.47	0.29	12.09	71.63	13.16		0.37	5.92
ErCa (F)	3.91	0.62	17.23	69.95	0.48	7.59	0.52	4.04
ErCa (B)	4.16	1.30	14.46	75.81	0.82	3.46		5.24
ErCa (P)	4.78	0.74	16.55	69.64	1.58	6.36	0.5	4.20
ErMg (F)	7.50	3.01	16.40	71.20	0.62		1.36	4.34
ErMg (B)	3.83	0.84	13.37	79.12	0.71	2.10		5.91
ErMg (P)	6.92	3.15	15.85	69.84	2.70		1.52	4.40

F= Fibra (Fase Erionita); B= Bloque (Fase clinoptilolita); P= Partícula (Fase Erionita)

Cabe mencionar que la capacidad de intercambiar iones de una zeolita está determinada por el número de átomos de Al, que sustituyen isomórficamente a los átomos de silicio en la estructura, de allí que las zeolitas con alta relación Si/Al posean una capacidad de intercambio menor. La capacidad de intercambio iónico reportada para la erionita es mayor (3.8 meq/g) que para la clinoptilolita (2.6 meq/g) (Gianetto y col., 2000). Sin embargo, la ubicación de los diferentes cationes dentro de cada estructura influye de manera importante al realizar los intercambios.

En casi todos los casos analizados al intercambiar sodio, se observa una purificación del mineral en cuanto a su contenido de hierro; más de la mitad del hierro presente es removido durante los intercambios. Esto indica que los tratamientos de las zeolitas naturales con soluciones de NaCl conllevan a una purificación en relación a su contenido de hierro en acuerdo con lo descrito en la literatura (Derouane y col., 1974). El hierro remanente puede estar formando parte de la

red de la zeolita ocupando posiciones tetraédricas.

Las isotermas de adsorción de nitrógeno obtenidas a 75.25 K para las erionitas intercambiadas con metales alcalinos se muestran en la Fig. 3. Estas isotermas son del tipo I (clasificación BDDT), las cuales son típicas de los adsorbentes microporosos (Gregg y Sing, 1982). La definición bien marcada de la meseta indica que estos adsorbentes son bastante puros. En todas las isotermas se observaron lazos de histéresis, que no se muestran, los cuales ocurren por una condensación capilar del adsorbente, esto debido a la presencia de mesoporos. Este hecho es común en los materiales porosos reales ya que presentan la combinación de los dos tipos de poros, micro y mesoporos.

El adsorbente ErNa es el que presenta la mayor capacidad de adsorción de nitrógeno mientras que, en el intercambiado con potasio (ErK) esta adsorción se ve disminuida hasta en un 40% con respecto al mineral natural (ErP) (Fig. 4). Esto puede explicarse por una interacción muy débil del potasio con la

molécula de nitrógeno. El potasio no obstruye la microporosidad, pero en el caso de la erionita, este ión se sitúa dentro de las cavidades cancrinitas (Fig. 1) lo que puede ocasionar problemas de difusión de algunas moléculas (Tsitsishvili, 1992), en nuestro caso, con las moléculas de nitrógeno.

Por su parte, en los adsorbentes intercambiados con metales alcalino térreos (Fig. 5), las isothermas de adsorción son similares a las anteriores, esto es, del tipo I. Además coinciden casi todas ellas. El que presentó una ligera mayor capacidad de adsorción hacia el nitrógeno fue el intercambiado con estroncio (ErSr) y el de menor fue ErBa. Esta diferencia de adsorción del nitrógeno entre las muestras intercambiadas puede estar relacionada con la reducción o el aumento del tamaño de las ventanas de entrada en los microporos, provocada como resultado del intercambio de cantidades mayores de cationes pequeños (Na^+ , Ca^{+2} : 0.095 nm) por cationes grandes de potasio (K^+ : 0.133 nm) o viceversa. También la presencia de Ca^{+2} en la estructura ocasiona que aumente la densidad de carga en

la zeolita y en consecuencia exista una mayor interacción con la molécula de N_2 .

Para la caracterización textural de los diferentes adsorbentes se aplicó la teoría de los modelos BET, Langmuir y DR. Cabe recordar que el modelo BET se basa en la adsorción en multicapas mientras que el modelo de Langmuir, lo hace en una monocapa. Por su parte el modelo de DR relaciona el proceso de adsorción con un llenado de los microporos. En la Tabla 2 se reportan los resultados obtenidos de la aplicación de los tres métodos. Se observa que el volumen de microporos (W_0) obtenido por el método DR está en buen acuerdo con el obtenido por el método de Langmuir (V_m), lo cual permite aplicar ambos conceptos, el de llenado volumétrico de microporos y el de cobertura de superficie, sin embargo, el primer concepto es el más apropiado para describir el proceso de adsorción en sólidos microporosos como son las zeolitas. Los valores de volumen adsorbido (DR) mostraron el siguiente orden de adsorción para N_2 .

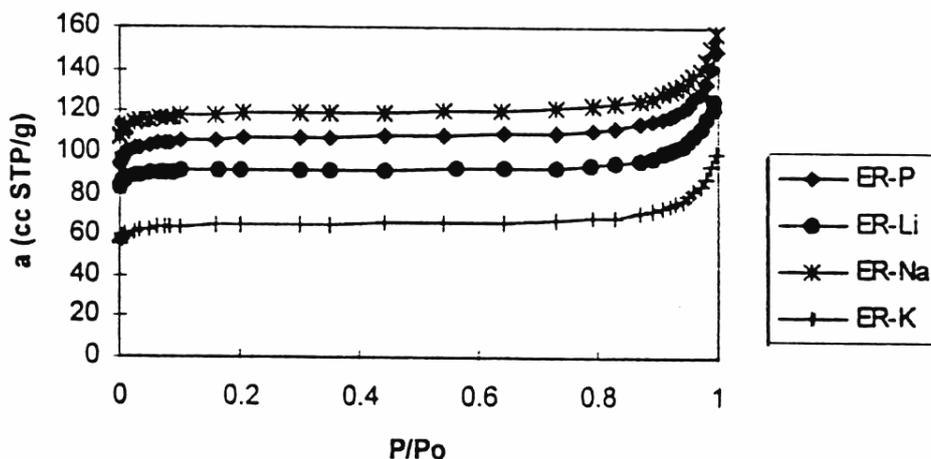


Fig. 4. Isothermas de adsorción de N_2 a 75.25 K de las zeolitas, natural (ErP) y las intercambiadas con metales alcalinos.

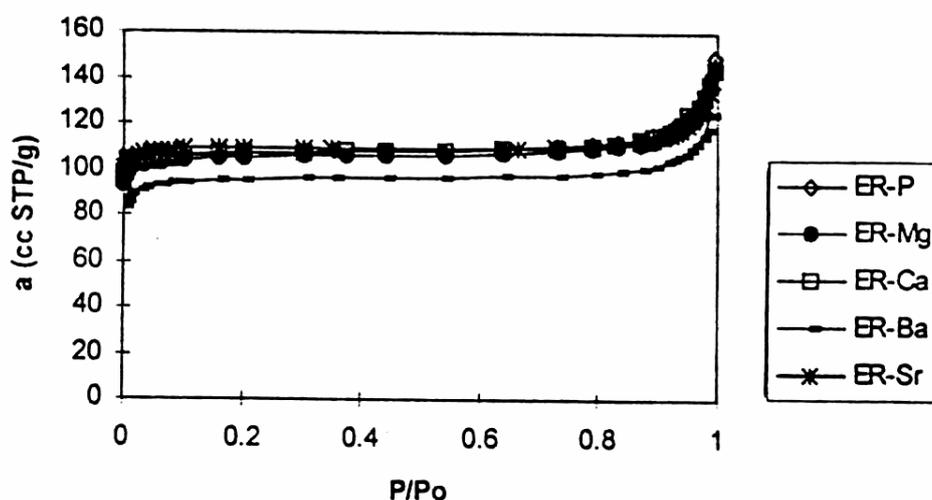


Fig. 5. Isotermas de adsorción de N₂ a 75.25 K de zeolitas, natural (ErP) y las intercambiadas con metales alcalino-térreos.

Tabla 2. Resultados de las propiedades texturales obtenidas en la adsorción de N₂ a 75.25 K, de los modelos BET, Langmuir, y DR, en el mineral zeolítico, en su forma natural, e intercambiado con varios cationes.

Muestras	BET		Langmuir		D-R**					
	P/P ₀ *	Area (m ² g ⁻¹)	V _m (mLg ⁻¹)	P/P ₀ *	Area (m ² g ⁻¹)	V _m (mLg ⁻¹)	W ₀ (mLg ⁻¹)	E ₀ (kJmol ⁻¹)	VΣ** (mLg ⁻¹)	W ₀ /VΣ *** x10 ²
ErP	0.001-0.07	425	0.151	0.001-0.93	500	0.178	0.165	2.77	0.217	76.0
ErLi	0.001-0.06	383	0.136	0.001-0.83	421	0.150	0.142	3.27	0.188	75.4
ErNa	0.001-0.05	483	0.171	0.001-0.93	550	0.195	0.184	3.14	0.233	78.8
ErK	0.001-0.06	259	0.092	0.001-0.83	294	0.105	0.100	2.51	0.145	69.3
ErMg	0.001-0.03	421	0.150	0.001-0.93	484	0.174	0.163	2.87	0.210	77.4
ErCa	0.001-0.05	496	0.176	0.001-0.93	435	0.155	0.166	2.97	0.212	78.2
ErBa	0.001-0.06	383	0.136	0.001-0.83	426	0.151	0.148	2.69	0.193	76.9
ErSr	0.001-0.05	442	0.157	0.001-0.89	497	0.176	0.170	3.21	0.216	78.6

*Intervalo de presión relativa para el cual el coeficiente de correlación es mayor que 0.999

**Intervalo de presión relativa para el cual el coeficiente de correlación es mayor que 0.99

***Parámetros de microporosidad del modelo DR (n=2) para la adsorción de N₂ a 75.25 K.

Intercambiadas con cationes monovalentes: ErNa>ErP >ErLi>ErK; Intercambiadas con cationes bivalentes:ErSr>ErP≈ErCa≈ErMg>ErB. En lo que se refiere a las energías de adsorción (E_0) calculadas del modelo DR (Tabla 2), se puede decir que las mayores interacciones entre N_2 -adsorbente corresponden a ErSr y ErLi, en tanto que la más baja corresponde a ErK. Así, se deduce que los cationes compensadores de carga en el sólido considerados como centros de adsorción crean campos eléctricos diferentes que interaccionan en mayor o menor grado con el cuadrupolo de la molécula de nitrógeno. La débil interacción de los cationes potasio con la molécula de nitrógeno explicaría las bajas capacidades de adsorción en este adsorbente. Hay que recordar que el grado de intercambio de potasio es muy alto en las erionitas como fue demostrado con el análisis químico. Además, por tratarse de un catión monovalente de gran tamaño, la interacción con el cuadrupolo de la molécula de nitrógeno no se ve favorecida. La última columna de la Tabla 2 corresponde a la cantidad de microporos obtenida mediante la Ec. de DR, y es equivalente a la microporosidad del adsorbente. Por tanto, la

relación de volumen de microporos y volumen total de poros (W_0/V_Σ), multiplicada por cien, proporciona el porcentaje de microporos que constituyen a los adsorbentes, el cual en el caso de los minerales zeolíticos corresponde a la pureza zeolítica del mineral (Yamanaka y col., 1989; Aguilar y Diaz, 2001). Para el mineral natural ErP, este contenido zeolítico fue de aproximadamente 76%, siendo el resto, impurezas.

3.2. Evaluación cromatográfica:

En la Tabla 3, se muestran los valores de la resolución cromatográfica, R, de las zeolitas, obtenida de la Ec. (7) a la temperatura de activación de 623 K. En el caso de ErBa, la resolución tan alta que éste presenta se debe a la existencia de una larga cola en el pico cromatográfico del nitrógeno lo que indica que el nitrógeno tiene problemas para difundirse en los canales. Este comportamiento también es notable a través de los tiempos de retención del nitrógeno. Tomando los mayores valores del parámetro R, los adsorbentes ErNa, ErLi, ErCa y ErSr, resultaron ser adsorbentes adecuados para separar nitrógeno-oxígeno.

Tabla 3. Parámetros cromatográficos (resolución cromatográfica, tiempos de retención y coeficientes de separación) para la separación del aire en los adsorbentes, activados a 623 K.

Muestras	R ^a	t _r '(min)		α ^b
		N ₂	O ₂	
ErP	2.42	0.92	2.56	3.6
ErLi	2.03	0.82	1.9	3.0
ErNa	2.55	0.81	1.77	2.9
ErK	1.40	0.94	1.71	2.2
ErRb	1.07	0.82	1.35	2.0
ErMg	0.84	0.85	2.15	3.4
ErCa	2.98	0.67	2.26	4.2
ErBa	4.50	1.82	7.77	4.9
ErSr	2.95	1.03	2.8	3.4

^aR = Resolución cromatográfica

^bα = Coeficiente de separación cromatográfica

De igual forma, en la Tabla 3 se reporta la selectividad hacia nitrógeno (α), definida por la Ec. (8). Se puede ver que los adsorbentes que no separan los componentes del aire, dado por $\alpha < 2.0$, son ErK y ErRb, lo cual concuerda con las bajas capacidades de adsorción de nitrógeno a 75.25 K de estos adsorbentes. En el caso de los iones potasio como se explicó anteriormente no interactúan con las moléculas de nitrógeno. Podría suponerse que es el mismo caso que para el rubidio. Tomando ambos criterios, R y α , se puede deducir que ErCa, ErSr, ErLi y ErNa, son los adsorbentes que pueden separar mejor a los componentes del aire. Este resultado esta en acuerdo con el orden de volumen adsorbido de nitrógeno obtenido de las isotermas DR. En este sentido, en la literatura (Martín y col., 1992, Yang y col., 1996, Rege y Yang, 1997), se ha reportado el uso de zeolitas y arcillas intercambiadas con Li^+ y Ca^{+2} en la separación de mezclas de gases ligeros. Estos cationes se ubican en sitios de la red zeolítica que favorecen a la adsorción de nitrógeno, de manera similar a lo obtenido en nuestro caso.

Finalmente, es evidente que el carácter de la adsorción del nitrógeno depende del catión presente, lo cual está relacionado con su ubicación y con el tamaño de las ventanas y canales de la estructura zeolítica.

Conclusiones

Se comprobó por MEB-EDS que la principal impureza en el mineral ErP es la clinoptilolita. El método DR, que considera que la adsorción tiene un carácter de ocupación volumétrica, resultó ser un método apropiado para caracterizar la microporosidad de las erionitas naturales estudiadas, y en consecuencia determinar la pureza zeolítica del mineral. Entre las zeolitas usadas en este estudio, las intercambiadas con Na^+ , Sr^{+2} , Ca^{+2} y Li^+ , fueron las de mayor capacidad de adsorción de nitrógeno y las más efectivas para separar $\text{N}_2\text{-O}_2$ del aire atmosférico. Este

hecho está relacionado con la ubicación, el tamaño, y la carga de los diferentes cationes en ciertos sitios de la estructura zeolítica que favorecen la adsorción de nitrógeno. Por tanto, conociendo bien la ubicación de estos iones dentro de la estructura del adsorbente es posible mejorar notablemente la selectividad hacia el N_2 y hacer que estos materiales sean aplicables como adsorbentes en procesos industriales.

Agradecimientos

Los autores agradecen al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, México (Proyecto N° 400200-1404-M) por su apoyo financiero.

Referencias

- Aguilar, G. (1985). *Adsorción y Catálisis*. Pp 15-25. (BUAP Pub.), Puebla, México.
- Aguilar, G., y Díaz, L. (2001). Characterization of the porous structure of the two naturally occurring materials through N_2 adsorption (77 K) and gas chromatographic methods. *Colloids and Surfaces A* 176(2-3), 245-252.
- Breck, D. W. (1974). *Zeolite Molecular Sieves*, Pp 441-588. (Wiley Interscience), Nueva York, EUA.
- Derouane, E. G., Mesdagh, M., y Vielvoye, M. (1974). EPR study of the nature and removal of iron (III) impurities in ammonium exchanged NaY-zeolite. *Journal of Catalysis* 33, 169-175.
- Dubinín, M. M. (1979). *Characterisation of Porous Solids*, Vol. 1, (Sing K. S. W., Ed.) Pp 1-11. Society of Chemical Industries, Nueva York, EUA.
- Giannetto, G., Montes, A., y Rodríguez, G. (2000). *Zeolitas. Caracterización, Propiedades y Aplicaciones Industriales*, (Ed. Innovación Tecnológica, UCV). Pp 55-58. Caracas, Venezuela.
- Gregg, S. J., y Sing, K.S.W. (1982). *Adsorption, Surface Area and Porosity*. Pp 195-231. (Academic Press), Londres, Inglaterra.
- IZA: Asociación Internacional de Zeolitas: www.iza-online.org (consultada en

- noviembre 2004).
- Martín, N., Caldera, R., Ibarra, R., y Tejada, J. (1992). Separación propano-propeno en zeolitas tipo A. *Actas del XIII Simposio Iberoamericano de Catálisis 2*, 999-1002. Segovia, España.
- Martín, N., Blanco, A., Maubert, A., y Arroyo, P. (1998). Zeolitas naturales como adsorbentes de dióxido de carbono y metano. *Revista Internacional Información Tecnológica 9* (3), 367-370.
- Maubert, A., y Aguilar, J. (1991). Isomerización y desintegración catalítica de n-heptano en erionita natural. *Actas del 3rd. Int. Conf. on the Occurrence, Properties & Utilization of Natural Zeolites*. Pp 41-47 (Rodríguez F., G. & González J., Andrés, Eds.) International Conference Center Publications., La Habana, Cuba.
- Mumpton, F. A. (1999). La roca mágica: Uses of natural zeolites in agriculture and industry. *Proceedings of the National Academy of Sciences 96*, 3463-3470.
- Rege, S. U. y Yang, R. T. (1997). Limits for air separation by adsorption with LiX zeolite. *Industrial. Engineering Chemical Research 36*, 5358-5365.
- Tsitsishvili, G. V., Kirov, G. N., Filizova, L. D. (1992). *Natural Zeolites*. Pp 179-181 (Dr. J. Burgess Ed.) Ellis Horwood Series in Inorganic Chemistry, Chichester, Inglaterra.
- Yamanaka, S., Malla, P. B. y Komarneni, S. (1989). Water sorption and desorption isotherms of some naturally occurring zeolites. *Zeolites 9*, 18-22.
- Yan, Y., Verbiest, J., De Hulsters, P. y Vansant, E. F. (1989). Modification of mordenite zeolites by chemisorption of disilane and its influence on the adsorption properties. *Journal of the Chemical Society Faraday Transactions I 85*, 3095-3105.
- Yang, R. T., Chen, Y. D., Peck, J. D., y Chen, N. (1996). Zeolites containing mixed cations for air separation by weak chemisorption-assisted adsorption. *Industrial. Engineering Chemical Research 35*, 3093-3099.