

Caracterización de clinoptilolita natural y modificada con Ca^{2+} por distintos métodos físico-químicos para su posible aplicación en procesos de separación de gases

Montes-Luna A. de J., Fuentes-López N. C., Perera-Mercado Y. A., Pérez-Camacho O., Castruita-de León G.,
García-Rodríguez S. P., García-Zamora M.

Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA)

Blvd Enrique Reyna Hermosillo # 140, Col. San José de los Cerritos, Saltillo, Coahuila, CP 25294, México

(Recibido: 10 de diciembre de 2014; Aceptado: 10 de enero de 2015)

Esta investigación trata sobre la modificación química de la zeolita clinoptilolita natural, que se produce en México. El objetivo de este trabajo es aumentar la concentración de los iones Ca^{++} en la zeolita con el fin de mejorar la adsorción de N_2 cuando se utiliza como carga en la preparación de membranas híbridas, para su posible aplicación en la separación de mezclas de gases. En la primer etapa, la estructura química de la zeolita natural se caracterizó por espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) y su estabilidad térmica por análisis termogravimétrico (TGA). La zeolita se modificó con una solución de CaCl_2 para reemplazar cationes Na^+ por Ca^{++} en la superficie, y las muestras se caracterizaron por análisis cuantitativo mediante absorción atómica y análisis semi-cuantitativo comparativo por microscopía electrónica de barrido con espectrómetro de energía dispersiva (SEM-EDX). Los resultados muestran que la modificación química se llevó a cabo en la superficie externa, así como en las cavidades internas de la estructura de la zeolita.

Palabras clave: Clinoptilolita; Modificación química de zeolita

This research shows the chemical modification of natural Clinoptilolite Zeolite that is produced in Mexico. The aim of this work is to increase the Ca^{++} ions concentration, in order to improve the N_2 adsorption when this zeolite is used as filler in the preparation of hybrid membranes, with possible application in gas mixtures separation. At the first step, chemical bonding vibrations of the natural Zeolite were determined by Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) and its thermal stability by Thermogravimetric Analysis (TGA). Clinoptilolite Zeolite was modified with CaCl_2 solution to replace Na^+ for Ca^{++} cations into the Zeolite microstructure. The modified samples were characterized by quantitative analyses using atomic absorption and a comparative semi-quantitative analysis by scanning electron microscopy with spectrometer of energy dispersive (SEM-EDS). The result shows that the chemical modification was obtained in the external surface as well as in the internal cavities of the zeolite.

Keywords: Clinoptilolite; Chemical modification of zeolite

1. Introducción

La clinoptilolita es una zeolita de origen natural, perteneciente al grupo de la heulandita. La zeolita clinoptilolita está formada por aluminosilicatos cristalinos, donde su estructura consta de una red tridimensional de tetraedros SiO_4 y AlO_4 , con los átomos de silicio y aluminio en el centro, y los oxígenos en los vértices. Estos tetraedros (unidad fundamental) se enlazan por sus átomos de oxígeno originando estructuras poliédricas que constituyen las estructuras secundarias. La presencia de AlO_4 origina un exceso local de carga la cual es neutralizada por los denominados cationes de compensación, tales como Na, K, Ca, Sr, Mg, etc. Los cationes de compensación presentes en la estructura de la clinoptilolita pueden ser desplazados o sustituidos, de acuerdo a su radio iónico y concentración de carga. A esto se le conoce como capacidad de intercambio catiónico (CIC), que está relacionada con la cantidad de Al presente en la red zeolítica como iones $(\text{AlO}_4)^-$ y depende directamente de su composición química. Una alta CIC corresponde a zeolitas con baja relación SiO_2/Al [1]. La CIC es el número de equivalentes intercambiables por masa de la celda unitaria, la cual no siempre puede ser

alcanzada debido a la existencia de sitios de intercambio inaccesibles. Existen diferentes factores que propician el intercambio catiónico como la valencia de los iones y su solvatación.

En el caso de la valencia, algunos autores mencionan [2] que los iones con valencias de mayor valor desplazan a los de valencias más pequeñas, esto porque proporcionan mayor estabilidad a la parte con la que interaccionan. El radio atómico de los iones, está directamente relacionado con la solvatación del mismo, ya que a mayores tamaños, los iones están en contacto con mayor superficie del complejo inorgánico y su solvatación es más efectiva en el material [2].

La fórmula general de la CLINO es $(\text{Na}, \text{K}, \text{Ca}_{0.5}, \text{Sr}_{0.5}, \text{Ba}_{0.5}, \text{Mg}_{0.5})_6 [\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72}] \sim 20\text{H}_2\text{O}$ y su CIC varía de 1.6 a 2.2 meq/g, la cual permite la modificación en este material [3].

La estructura porosa de la clinoptilolita (HEU) presenta tres canales huecos: un canal formado por anillos contiguos de ocho miembros con un acceso libre de 0.26 x 0.47 nm, y dos canales paralelos, uno de ocho miembros con ventanas de acceso de 0.33 x 0.46 nm y un canal de 10 miembros con acceso de 0.3 x 0.76 nm, Figura 1 [2]. Pequeños cationes hidratados, como Na^+ , K^+ , Ca^{++} y Mg^{++} , pueden

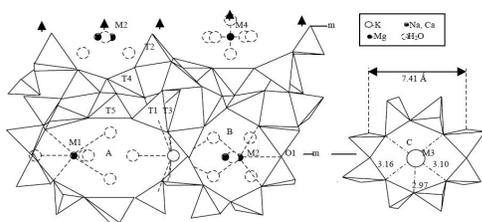


Figura 1. Estructura de la clinoptilolita.

entrar libremente en estos canales y ocupar determinados sitios [2,3], denominados M1, M2, M3 y M4. Los sitios y cationes están localizados y distribuidos de la siguiente manera: M1 está en el canal A, donde los cationes Na^+ y Ca^{++} ($\text{Na}^+ > \text{Ca}^{++}$) se ubican en la intersección de los canales A y C; M2 está en el canal B con $\text{Ca}^{++} > \text{Na}^+$; M3 está en el canal C en donde hay solamente K^+ y M4 está en el canal A en donde hay solamente Mg^{++} . Estos cationes son los centros específicos para la adsorción de las moléculas por lo que juegan un papel muy importante en el comportamiento de los procesos de adsorción y separación de mezclas de gases [4].

El uso de esta zeolita como separador de mezclas de gases nace de su capacidad de adsorción, lo cual ha despertado el interés de científicos que han desarrollado diferentes sistemas aplicados a éste fin.

En los trabajos de Ackley [5], Ayao y col. [6], Hernández y col. [7], Mumpton y col. [8], se propone la purificación y modificación de muestras de clinoptilolita, previamente sometidas a procesos de intercambio iónico con soluciones acuosas de cationes Na^+ , K^+ y Ca^{++} para la separación de mezclas de N_2 y CH_4 , presentando resultados favorables hacia la adsorción de N_2 con la zeolita modificada con Ca^{++} .

La separación de las mezclas CH_4/N_2 es muy importante, debido a que el N_2 en el gas natural ocasiona frecuentes paros en las plantas generadoras de energía. Específicamente el alto contenido de nitrógeno en el gas natural afecta las turbinas y reduce la eficiencia operativa de las centrales de las plantas. Adicionalmente, se ha evidenciado que los daños causados por excesos de N_2 en las corrientes de gas natural en relación a los equipos, produce el desgaste directo de los mismos, además de pérdida del calor calorífico del gas natural. Algunas empresas que se dedican a la extracción de gas natural, no cuentan con tecnología actual para eliminar el nitrógeno, por lo que lo envían contaminado desde la zona productora Sur al resto de la red Nacional de gasoductos. De acuerdo a lo expuesto anteriormente, en este trabajo se reporta la modificación química de la zeolita clinoptilolita, mediante el intercambio de iones Na^+ por Ca^{++} , y su caracterización físico-química, microscópica y superficial, por diferentes técnicas.

El incremento en la concentración de iones Ca^{++} en la Clinoptilolita natural aumenta la capacidad de adsorción de N_2 de éste material, como ha sido reportado por varios autores [5,6,11,12], sin embargo, la caracterización completa de la zeolita clinoptilolita modificada, no ha sido

hasta el momento reportada en ninguno de éstos trabajos. Las zeolitas del tipo de la Clinoptilolita, son de importancia en el área de polímeros, ya que presentan buen funcionamiento como cargas inorgánicas en la obtención de membranas híbridas, con posible aplicación en la separación de mezcla de gases.

2. Parte experimental

La zeolita CLINO natural como llega de la mina, presenta un tamaño de partícula de aproximadamente 0.5cm por ello fue sometida a un proceso mineralógico de disminución de tamaño, que consiste en someter el material en un molino de bolas modelo HALDE4546.

El material ya molido es tamizado, para lo que se empleó el equipo RO-TAP modelo RX-29 con el tamiz # 400 (tamaño de poro $38\mu\text{m}$) para llevar a cabo la separación granulométrica del material y así obtener un tamaño de partícula óptima menor a $38\mu\text{m}$.

La CLINO natural está presente en la naturaleza, por lo que fue analizada antes de ser utilizada, por espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier FTIR, para determinar su posible contaminación con materia orgánica y además fue comparada con algunas zeolitas del mismo tipo reportadas en la literatura [3, 4, 5].

Además la zeolita CLINO natural fue analizada por análisis termogravimétrico TGA hasta 800°C , y una atmósfera de nitrógeno, cabe mencionar que a 600°C la atmósfera fue cambiada por una atmósfera de oxígeno para favorecer la oxidación del material.

Por otro lado, para observar detalladamente los tamaños de la CLINO natural tal como llega de la mina y de CLINO natural que fue sometida al proceso mineralógico de disminución de tamaños los cuales son inferiores a $0.38\mu\text{m}$, se tomaron micrografías con los equipos (Estereoscopio Leica M26 para la CLINO natural de la mina de tamaño de gránulo cercano a 5 mm y con el microscopio Olympus BX60 para la CLINO natural molida y tamizada).

Posteriormente la CLINO natural fue sometida a procesos de lavado y modificación química con CaCl_2 , que se describen a continuación.

2.1. Purificación y modificación de la zeolita clinoptilolita

Para lavar la CLINO natural se utilizó el siguiente proceso: Se agregaron 5g de zeolita clinoptilolita en un matraz y 250mL con agua desionizada, y la mezcla se agitó vigorosamente durante 4h, después el material fue filtrado para eliminar el agua, y el sólido se secó durante 24h a 60°C y vacío.

La modificación de la CLINO natural con CaCl_2 se realizó de la siguiente manera: Se agregaron 5g de zeolita natural en un matraz, que contenía 250 mL de una solución acuosa de CaCl_2 5N, la mezcla se mantuvo con agitación vigorosa durante 4h para posteriormente filtrar el material y eliminar al máximo el agua.

Los especímenes purificado y modificado químicamente fueron filtrados, del agua eliminada en la filtración fue extraída una alícuota y posteriormente fue analizada en un equipo Espectrofotómetro de absorción atómica SPECTRAA250, con la finalidad de comprobar la modificación de la zeolita, determinando la cantidad en ppm de Na^+ , proveniente de la microestructura de la zeolita.

Además, las zeolitas ya secas fueron analizadas por microscopía electrónica de barrido con detector de energía dispersiva (SEM-EDX) en el equipo TOP-CON modelo SM-510, con la finalidad de comprobar los datos obtenidos en absorción atómica.

Las zeolitas secas fueron analizadas por difracción de rayos X (DRX) en el difractómetro modelo Siemens 500, para corroborar que al modificar la zeolita no se afecta la estructura cristalina de esta.

La densidad de las zeolitas CLINO natural y modificada se determinó utilizando un picnómetro de helio, modelo AccuPyc II 1340, para corroborar que no existen cambios en la red cristalina de la zeolita. La operación del picnómetro consiste en colocar la muestra previamente pesada dentro de una celda de volumen conocido, se alimenta helio en la celda a sobrepresión de tal forma que el gas ocupe el volumen de la celda que no se encuentra ocupado por la muestra, se realiza una serie de purgas para eliminar o desplazar el aire residual y limpiar la muestra para posteriormente realizar las repeticiones para la medición de la densidad y obtener un promedio de la misma. De esta forma se puede determinar la densidad real del material.

Los análisis texturales de la zeolita CLINO natural y modificada se determinaron mediante un equipo Autosorb 1C de Quantachrome Instruments. Las propiedades texturales (Los métodos utilizados para medir el área superficial, el volumen de poros y el tamaño de poro fueron el método BET, el método V-t y el método de Montecarlo, respectivamente), donde se muestra que los cambios en reducción de área y volumen, para la zeolita modificada, en comparación con la zeolita natural, son mínimos (Tabla 2). Las isotermas de adsorción de N_2 se determinaron a la temperatura del nitrógeno líquido ($-195.79\text{ }^\circ\text{C}$). Pevio al análisis, las muestras se desgasificaron durante 21 h a $350\text{ }^\circ\text{C}$.

Para determinar el volumen de poros y superficie externa se utilizó el método V-t o método t [13]. En este método el volumen (V) de N_2 es graficado contra el espesor de la capa (t) del N_2 adsorbido expresado en nm. Está basado en el hecho de que la isoterma de adsorción resulta de la adsorción en los microporos y en la superficie externa de acuerdo con la ecuación: $V = V_{\text{microporos}} + V_{\text{Superficie Externa}}$; Donde: $V_{\text{microporos}}$ es el volumen de N_2 adsorbido en los microporos ($\text{cm}^3/\text{g}^{-1}$) y $V_{\text{Superficie Externa}}$ es el volumen de N_2 adsorbido en la superficie externa ($\text{cm}^3/\text{g}^{-1}$). Se asume que a una presión relativa sobre un valor dado, los microporos se llenan completamente y sólo la adsorción sobre la superficie externa define el tipo de isoterma que se obtiene experimentalmente. A las presiones de llenado el volumen

adsorbido sobre la superficie externa es igual al valor de la superficie externa multiplicado por el grosor estadístico de la capa de N_2 : $V = V_0 + 0.001S_{\text{ext}} * t$; donde S_{ext} es la superficie del sólido en m^2/g^{-1} , t es el grosor estadístico de la capa adsorbida de N_2 en nm y 0.001 es un factor que transforma el producto ($S_{\text{ext}} * t$) en $\text{cm}^3/\text{g}^{-1}$. Al graficar el volumen de nitrógeno adsorbido en función del grosor estadístico t se obtiene una relación lineal entre V y t, al menos en cierto dominio de t.

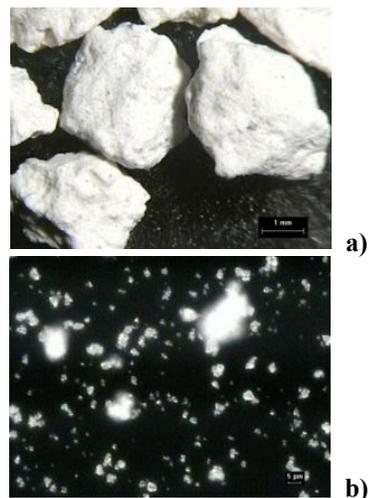


Figura 2. Estudio por microscopía óptica (MOP) a) zeolita CLINO natural como llega de la mina y b) zeolita CLINO natural (molida y tamizada).

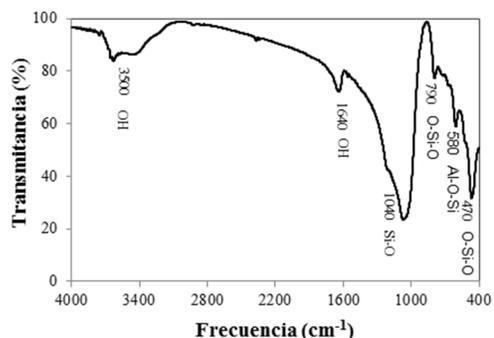


Figura 3. Espectroscopia infrarroja de zeolita CLINO natural

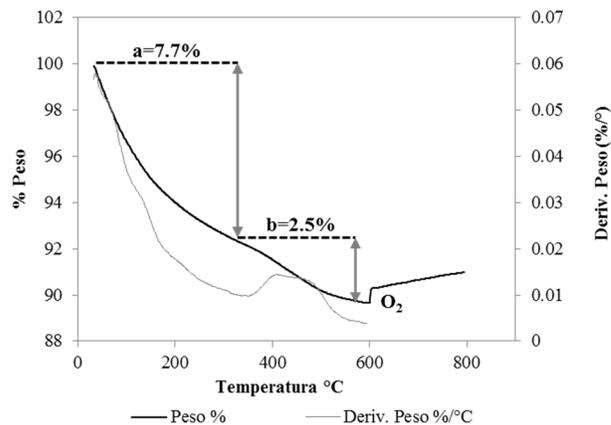


Figura 4. Análisis termogravimétrico de zeolita CLINO natural.

3. Resultados y Discusión

La zeolita CLINO natural fue sometida a un proceso mineralógico para reducir el tamaño a partículas menores de 38 μm , como se describe en la parte experimental.

En la Figura 2 se muestran las micrografías de la materia prima (zeolita CLINO natural) (2a) y la molida de tamaños reducidos (2b). En la Figura 2a se puede observar que las partículas de la zeolita CLINO como llega de la mina de tamaño superior a los 0.5 cm de longitud y de ancho en promedio. En la figura 2b se muestran las partículas de zeolita CLINO que pasaron a través de la malla #400 de tamaño de poro de 38 μm después de ser molidas, donde se pueden observar partículas de tamaños inferiores a 1 μm , y donde probablemente también están presentes partículas de tamaño nanométrico. En la figura 2b, se observan partículas aglomeradas, debido a que la zeolita en éstos tamaños es altamente higroscópica con la humedad del aire, y su hidratación forma cúmulos de mayor tamaño.

La zeolita clinoptilolita fue caracterizada por IR y TGA para verificar su composición química, comportamiento térmico, y comprobar que no presenta materia orgánica que pueda interferir en su posterior modificación.

En la Figura 3 se muestra el espectro de IR de la zeolita clinoptilolita, donde se puede observar que este material se hidrata fácilmente, lo cual se corrobora con las señales de 3500 cm^{-1} y 1640 cm^{-1} (tensión y flexión del enlace O-H, respectivamente) de las moléculas de agua asociadas con los iones Na^+ y Ca^{++} contenidos en los canales de la zeolita. Otras señales correspondientes a la estructura de la zeolita son: En 1040 cm^{-1} una señal de fuerte intensidad, correspondiente a vibraciones de estiramiento asimétrico del Si-O (del SiO_4), además de las bandas en 790 y 470 cm^{-1} asignadas a vibraciones de estiramientos y de flexión respectivamente de los grupos O-Si-O (del SiO_4). Por último el espectro presenta una banda en 580 cm^{-1} asignada a las vibraciones de torsión de los enlaces Al-O-Si. La descripción del espectro anterior, es muy similar al que se reporta en la literatura [9], donde lo más importante de resaltar es que no se detectó la presencia de materia orgánica o algún otro componente que pueda afectar la modificación de éste material.

La CLINO natural fue analizada también por TGA para corroborar los datos obtenidos mediante FTIR. En la Figura 4 se puede observar el termograma el cual muestra una pérdida en peso de 7.7% a 380°C (a) y otra pérdida de 2.5% a una temperatura de 380 a 600°C (b), esto es debido a la humedad presente en el material. Se ha discutido en algunas referencias bibliográficas sobre las pérdidas en peso de esta zeolita, a lo que Missouri y col. [9] mencionan que las pérdidas entre 25 a 600 °C es debido a las pérdidas de agua retenidas en la superficie higroscópica de la zeolita, las cuales se encuentran enlazadas mediante diferentes interacciones de puentes de hidrógeno, con los grupos funcionales y los iones metálicos, entre los canales de la misma, por lo que el agua se evapora a temperaturas superiores a los 100°C. De acuerdo al reporte de Missouri y col. [9], las moléculas de agua están unidas de diferentes

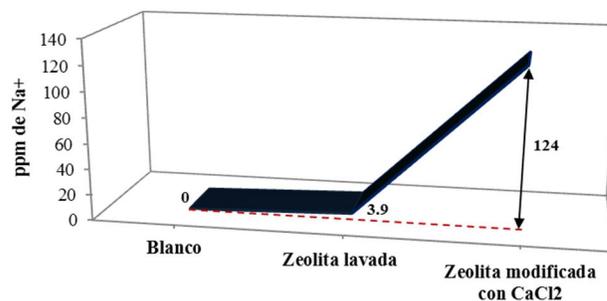


Figura 5. ppm de Na^+ de alícuotas de lavado y modificación con CaCl_2 de la Clinoptilolita determinado por absorción atómica.

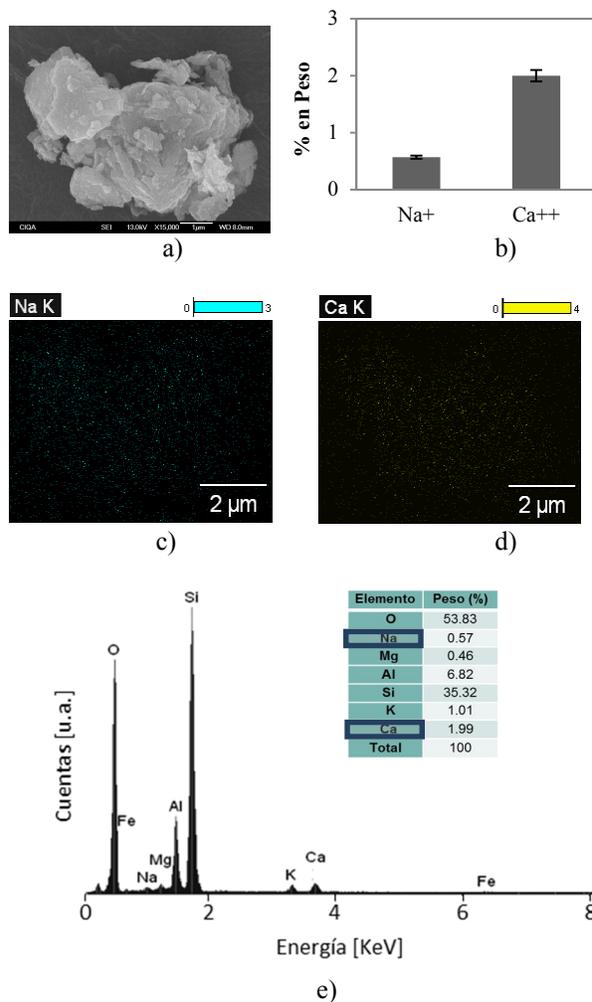


Figura 6. a) Micrografía por SEM de zeolita CLINO natural, b) % en peso de cationes obtenidos por EDX, Mapeo por SEM-EDX para identificación de cationes c) Na^+ y d) Ca^{++} , e) EDX de zeolita natural.

Tabla 1. Densidades de las zeolitas CLINO Natural y Modificada.

Muestra	Densidad	Error
CLINO natural	2.23	0.01
CLINO lavada	2.23	0.01
CLINO modificada	2.23	0.02

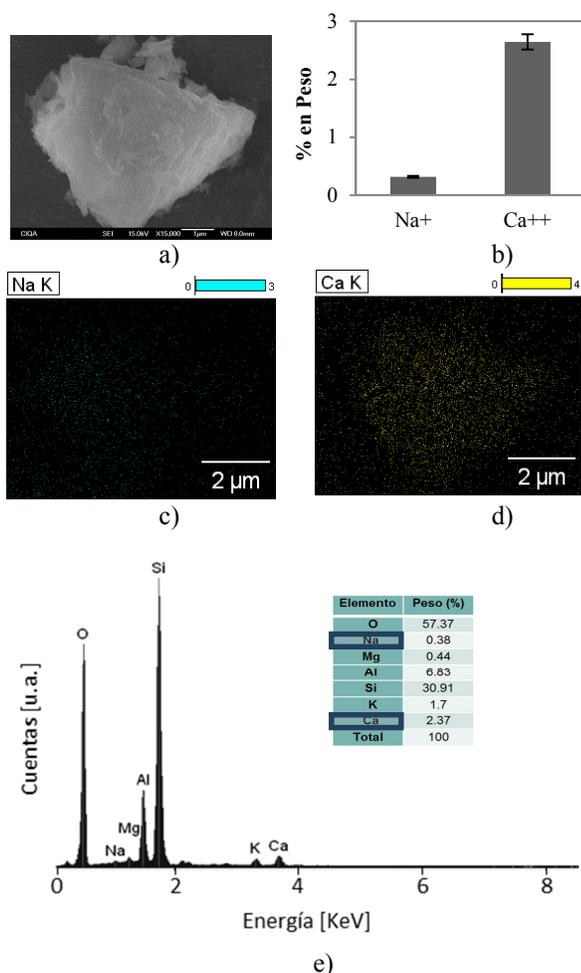


Figura 7. a) Micrografía por SEM de zeolita CLINO modificada con CaCl₂, b) % en peso de cationes obtenidos por EDX, Mapeo por SEM-EDX para identificación de cationes c) Na⁺ y d) Ca⁺⁺, e) EDX de zeolita modificada con CaCl₂.

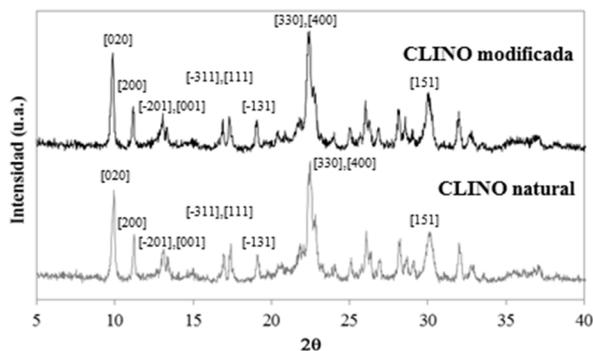


Figura 8. Difractogramas de zeolitas CLINO natural y CLINO modificada con CaCl₂.

Tabla 2. Resultados del análisis superficial por porosimetría de las zeolitas CLINO natural y modificada.

Zeolita	A (m ² /g)	V (cc/g)	T (Å)
CLINO	27.0	0.191	274.3
CLINO-mod	26.7	0.162	243.4

A= área superficial, V= Volumen de poro, T= Tamaño de poro

maneras, de tal forma que las pérdidas entre 100°C y 400°C (a) corresponden a agua enlazada al Na⁺ y Ca⁺⁺, y por encima de los 400°C (b) puede ser de agua que interacciona mediante puentes de hidrógeno con los grupos OH de la zeolita.

La CLINO natural presenta una variación en su composición de SiO₄-Al, lo cual produce cargas negativas que son compensadas con los cationes contenidos en su estructura (Na⁺ o Ca⁺⁺) conocidos como cationes de compensación. Lo anterior hace más higroscópico a éste material, con enlaces de hidrógeno más fuertes, por lo que el agua debe ser eliminada a mayor temperatura.

En el termograma también se logra apreciar un incremento en masa lo cual puede deberse al cambio de atmósfera de inerte a oxidante, y con la presencia del O₂ puede estar formando nuevas especies oxidadas en las estructuras porosas de la CLINO [10].

Después de verificar que la zeolita CLINO natural se encuentra sin materia orgánica u otros contaminantes, se procedió a la modificación química con CaCl₂ a temperatura ambiente.

Cabe recordar que el intercambio o desplazamiento de los iones Na⁺ por iones Ca⁺⁺, se llevó a cabo con la finalidad de proporcionar una mayor selectividad de la zeolita, en la separación de N₂, como se reporta en la literatura [3].

Primeramente se realizó un lavado de la zeolita para posteriormente realizar la modificación química a temperatura ambiente. En los dos casos de tratamiento de la zeolita se tomó una alícuota del filtrado de las soluciones para determinar la cantidad de Na⁺ que se estaba eliminando, tanto en el caso de la muestra lavada, como en la muestra modificada con la solución de CaCl₂.

En la Figura 5 se muestran los resultados correspondientes a los análisis de absorción atómica obtenidos de las alícuotas de las soluciones filtradas, comparadas con agua desionizada (blanco) que presenta 0 ppm de Na⁺, como era de esperarse, mientras que en la muestra lavada se obtuvieron 3.9 ppm de Na⁺, lo cual es debido a que la zeolita presenta en sus cavidades cationes libres, los cuales son arrastrados por el lavado. Los análisis por absorción atómica del lavado obtenido en la modificación con CaCl₂ de la zeolita clinoptilolita, mostraron como era de esperarse mayor cantidad de iones Na⁺ (124.3 ppm) debido al intercambio catiónico, donde los iones Na⁺ fueron desplazados por los iones Ca⁺⁺ provenientes del CaCl₂.

En la Figura 6a se muestra la micrografía de la zeolita CLINO natural la cual fue obtenida por SEM, en donde se pueden observar algunas partículas de zeolita, en forma de láminas aglomeradas de diferentes dimensiones. Además se puede observar que están presentes partículas de zeolita que pueden tener tamaños nanométricos menores a 38 μm, como se mencionó anteriormente, sin embargo, la mayoría de las partículas (aglomeradas) tienen un tamaño aproximado de 10 μm de longitud y de 6 μm de ancho. Las zeolitas fueron analizadas mediante microscopía electrónica de barrido con detector de energía dispersiva (SEM-EDX). A cada muestra se le realizaron 10

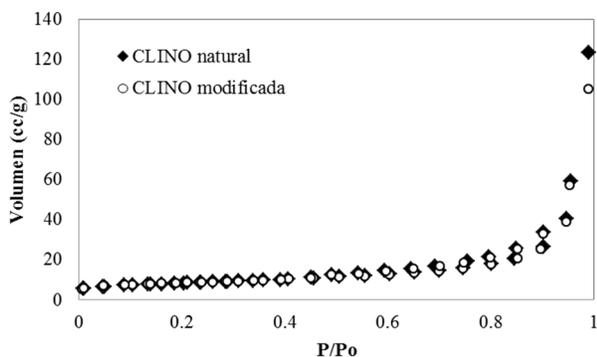


Figura 9. Isotermas de adsorción de N_2 a 77 K en zeolitas CLINO natural y CLINO modificada.

microanálisis, donde se obtuvo un conteo semi-cuantitativo y con ello un aproximado del contenido de Na^+ y de Ca^{++} para cada espécimen, con lo que se logró evidenciar que se llevó a cabo la modificación química y comprobar los datos obtenidos por absorción atómica. Se resaltan los valores de Na^+ y Ca^{++} , ya que el Na^+ es el catión que se encuentra contenido en el canal A de la zeolita y que se encuentra mayoritariamente en el material. En la Figura 6b se muestra un gráfico de la cantidad promedio de los cationes de Na^+ y Ca^{++} obtenido de los microanálisis y en el que se puede observar que la zeolita cuenta con 0.57% en peso de Na^+ , mientras que el contenido de Ca^{++} es de 1.99% en peso, datos que se muestran en la figura 6e. En la Figura 6c y 6d se muestran los mapeos correspondientes para los cationes de Na^+ y Ca^{++} respectivamente, donde se puede observar una distribución homogénea de los cationes en la partícula de la zeolita. En la Figura 6e se presenta uno de los microanálisis realizados a la zeolita y que muestra las cantidades de los componentes de la zeolita natural los cuales se verán modificados con la inserción del Ca^{++} .

Como se mencionó anteriormente, la zeolita fue modificada y analizada de manera similar a las partículas de zeolita CLINO natural. En el caso de la micrografía por SEM se puede observar una partícula de zeolita la cual carece de forma, similar al de la zeolita modificada. En la Figura 7b se observa la disminución de los iones de Na^+ a un valor del orden de 0.38% y el aumento de Ca^{++} a valores de 2.37%, siendo evidente éste cambio, debido al intercambio iónico o el desplazamiento de los iones Na^+ por Ca^{++} . La distribución de los cationes se puede observar que se encuentran de manera homogénea y que en el caso de la zeolita modificada se observan más intensos en la figura 7d correspondiente al Ca^{++} debido al incremento de la cantidad de Ca^{++} comparado con la figura 6d que es de la zeolita CLINO natural. Como es evidente estos análisis permiten corroborar los resultados obtenidos por absorción atómica y comprueban que la modificación química con $CaCl_2$ se llevó a cabo exitosamente.

Cabe mencionar que con este tipo de modificaciones catiónicas, no se modifica la estructura cristalina de la zeolita clinoptilolita. Lo anterior puede observarse por Difracción de Rayos X (DRX) mediante el cual se caracterizaron los especímenes.

En la Figura 8 se presentan los difractogramas correspondientes a las muestras de la zeolita natural comparando con la zeolita modificada, donde en primera instancia se observa que presentan los mismos patrones de difracción y la intensidad de cada pico es similar en ambos casos. Lo anterior es debido a que no se afectó la estructura cristalina de la zeolita clinoptilolita solamente se intercambiaron los cationes libres en sitios accesibles. Como se mencionó anteriormente, la estructura de la zeolita clinoptilolita consiste en un sistema de dos dimensiones, con tres tipos de porosidades: dos poros o canales paralelos, A y B de 10 y 8 miembros respectivamente (plano [001]), perpendiculares a un poro C de 8 miembros (plano [100]) con tamaños de $4.4 \times 7.2 \text{ \AA}$, $4.1 \times 4.7 \text{ \AA}$ y $4.0 \times 5.5 \text{ \AA}$, respectivamente, además de los patrones característicos de la zeolita clinoptilolita [020], [200], [-201], [-311], [111], [-131], [330], [400] y [151], cabe resaltar que la estructura cristalina concuerda con lo reportado en la literatura para zeolitas clinoptilolitas de otras fuentes naturales [1, 2, 11, 12].

En la Tabla 1 se presentan los resultados correspondientes a la densidad de los diferentes especímenes de zeolita, donde se puede observar que no hay cambios significativos en la densidad, al no haber cambio en la densidad de la zeolita modificada, por ende no se espera modificación en la porosidad de la zeolita, así como en la estructura cristalina, lo cual coincide con los resultados de difracción de rayos x (DRX), donde se comprobó que no se modificó la red cristalina de la zeolita.

Los análisis texturales de la zeolita CLINO natural y modificada se determinaron mediante el método BET, el método V-t y Montecarlo, donde se muestra que los cambios en reducción de área y volumen, para la zeolita modificada, en comparación con la zeolita natural, son mínimos (Tabla 2), las isotermas de adsorción de N_2 a (presión relativa, P/Po versus volumen adsorbido en cm^3 STP (a condiciones estándar de temperatura y presión, STP por sus siglas en Inglés) por gramo de zeolita, muestran un comportamiento similar en ambas muestras CLINO natural y CLINO modificada (ver Figura 9), lo cual coincide con las propiedades texturales reportadas para otras clinoptilolitas naturales[14]. Las zeolitas presentan isotermas de adsorción tipo 2-3, características de zeolitas de tipo natural. Lo anterior debido a la formación de capas multimoleculares de adsorción, así como a la condensación capilar producida en los mesoporos o poros de las zeolitas [14].

Los datos obtenidos corroboran los resultados obtenidos por DRX y densidad con los cuales se concluyó que la zeolita modificada no sufrió modificación en su estructura cristalina original.

4. Conclusiones

Se realizó de manera exitosa la modificación química de la zeolita clinoptilolita (CLINO), estos resultados se comprobaron por FTIR, análisis de absorción atómica, y por análisis semicuantitativo de SEM-EDX.

Mediante el análisis termogravimétrico se comprobó la estabilidad térmica de la zeolita, por lo que estas partículas podrían ser utilizadas en la preparación de membranas híbridas para ser probadas en separación de mezclas de gases. Finalmente, mediante los análisis por difracción de rayos X, se comprobó que la modificación química de la clinoptilolita se llevó a cabo sin modificar la estructura cristalina de este material. La comparación de la densidad y los datos de porosimetría de la zeolita CLINO natural y modificada, apoyan los resultados obtenidos por DRX.

5. Agradecimientos

Los autores agradecen a la mina San Francisco por la donación de la zeolita clinoptilolita. De igual forma se agradece a la Lic. Miriam Lozano Estrada por los análisis microscopía electrónica de barrido (SEM), al Lic. Alejandro Espinosa Muñoz por su apoyo en los análisis de absorción atómica, al M.C. Víctor Comprarán Padilla por su apoyo en el laboratorio, y al Dr. Prócoro Gamero Melo, del CINVESTAV, Saltillo, Coah. por los análisis de porosimetría.

Referencias

- [1]. G. Aguilar, G. Hernandez, E. Flores, A. Ugrate, R. Silva, C. Tabares, A. Jimenez, E. Rodriguez, J. Phys. Chem. B, **105**, 1313 (2001).
- [2]. H. Faghihian, M. Talebi, M. Pirouzi, J. Iran. Chem. Soc., Vol. **5**, 394 (2008).
- [3]. Ma. T. Olguín, ZEOLITAS CARACTERÍSTICAS Y PROPIEDADES, Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, Depto. de Química, A. P., México D.F.

- [4]. A. Jayaraman, A. J. Hernandez, R. T. Yang, D. Chinn, C. L. Munson, H. M. Donald, Chemical Engineering Science, **59**, 2407 (2004).
- [5]. M. W. Ackley; R. F. Giese; R. T. Yang, Zeolites, **12**, 780 (1992).
- [6]. T. Ayao; M. Yoshihiro, J. Soc. Mater. Sci. Japan, **28**, 794 (1979).
- [7]. R. Hernández; L. Díaz; G. Aguilar, Sep. And Purif. Technol., **15**, 163 (1999).
- [8]. F. A. Mumpton, Miner. Soc. Amer., **4**, 177 (1997).
- [9]. N. Mansouri, N. Rikhtegar, H. A. Panahi, F. Aatabi, B. K. Shataki, Environment Protection Engineering, **39**, 139 (2013).
- [10]. M. F. Agosto, Tesis Doctoral, "Estudio de zeolitas procedentes de depósitos Argentinos. Aspectos tecnológicos que posibiliten su aplicación en agroindustria y contralor ambiental", Universidad Nacional de la Plata, Buenos Aires, Argentina, 2012.
- [11]. E. Kouvelos, K. Kesore, T. Steriotis, H. Grigoropoulou, D. Bouloubasi, N. Theophilou, S. Tzintzos, N. Kanelopoulos, Microporous and Mesoporous Materials **99** 106 (2007).
- [12]. Ch. Baerlocher, L. B. McCusker, D. H. Olson, Atlas of zeolite framework types, sixth revised edition, Published on behalf of the Structure Commission the International Zeolite Association by ELSEVIER, 2007.
- [13]. M. J. Remy and G. Poncelet, J. Phys. Chem. **99**, 773 (1995).
- [14]. M. A. Hernández, F. Rojas, V. H. Lara, R. Portillo, R. Castelán, G. Pérez, R. Salas. Superficies y Vacío **23(S)**, 51 (2010).