



Caracterización de clinoptilolita para adsorción de CO₂

Miguel Ángel Hernández-Espinosa¹, Laura Alicia Paniagua-Solar², Martha Angélica Torres-Rodríguez^{2*}.

¹Departamento de Investigación en Zeolitas, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, edificio IC12, Ciudad Universitaria, Av. Sn. Claudio y 18 Sur, Col. Jardines de San Manuel, 72570 Puebla, Puebla, México.

²Facultad de Ciencias de la Electrónica, Ingeniería en Energías Renovables, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, edificio EMA3, Ciudad Universitaria, Av. Sn. Claudio y 18 Sur, Col. Jardines de San Manuel, 72570 Puebla, Puebla, México.

*Autor de correspondencia: martha.torres@alumno.buap.mx

Recibido 13 de agosto de 2020; aceptado 18 de septiembre de 2020

RESUMEN

Se presentan los resultados de adsorción del gas de bajo peso molecular, CO₂, en zeolita de tipo clinoptilolita natural y con tratamiento químico. Esta zeolita ha sido caracterizada previamente con diferentes métodos experimentales: DRX, SEM, EDS. La adsorción de CO₂ fue realizada a diferentes temperaturas utilizando la cromatografía de gases (GC), en la cual el gas portador fue Helio. Se muestra una mayor capacidad de adsorción de la muestra AT-H2 a 543K. Con otros análisis fisicoquímicos y de viabilidad podría ser utilizada en aplicaciones tales como sustratos para cultivo, filtros para captura de CO₂ como en calderas de vapor o material de construcción para edificios eficientemente energéticos.

PALABRAS CLAVE: adsorción, dióxido de carbono, zeolita, clinoptilolita.

ABSTRACT

The results of adsorption of the low molecular weight gas, CO₂, in clinoptilolite zeolite, natural and with chemical treatment are presented. This zeolite has been previously characterized with different experimental methods: DRX, SEM, EDS. The adsorption of CO₂ was carried out at different temperatures using gas chromatography (GC), where the carrier gas was Helium. A higher adsorption capacity of the AT-H2 sample at 543K is shown. With other physicochemical and viability analyzes, it could be used in applications such as growing substrates, filters to capture CO₂ as in steam boilers, or construction material for energy efficient buildings.

KEY WORDS: adsorption, carbon dioxide, zeolite, clinoptilolite.

INTRODUCCIÓN

El aumento en los gases de efecto invernadero (GEI) es una amenaza para los ecosistemas como para la sociedad, provocando desequilibrios ecológicos, aumento en la temperatura de la Tierra, la precipitación y el nivel medio de mar. Su presencia se debe a fuentes naturales y antropogénicas (IPCC, 2019). Según el Protocolo de Kioto, entre los seis principales GEI se encuentra el dióxido de carbono (CO_2), además de que estos gases se caracterizan como contaminantes de tipo primario (Kiely, 1999). Debido a la gran demanda del sector energético que produce GEI, tales como el CO_2 , emitidos principalmente por vehículos convencionales e híbridos, comercio e industria, ha incrementado la concentración de CO_2 en zonas metropolitanas. Una de las técnicas más utilizadas para el análisis de adsorción es la cromatografía de gases, ya que nos da resultados cuantitativos de la adsorción de CO_2 . Los procesos de adsorción permiten remover este tipo de fluidos contaminantes gaseosos (Bathen et al., 1997).

Las zeolitas son aluminosilicatos altamente cristalinos constituidos de microporos que pueden ser usadas como adsorbentes selectivos en procesos de separación de gases (Hernández et al., 2010). Para determinar el tipo

de zeolita y definir algunas de sus características fue necesario realizar una caracterización. Se trabajó con la muestra de manera natural y también tratada químicamente mediante las técnicas DRX, SEM, EDS y GC, para ser utilizada como material adsorbente y además se determinó de manera experimental la adsorción de CO_2 de acuerdo con los resultados obtenidos.

MATERIALES Y MÉTODOS

En la Figura 1 se observa la muestra de clinoptilolita que se presenta en este trabajo, que fue recientemente descubierta en la zona de Atzinco, Puebla, México. Previamente se molió la zeolita de su forma rocosa y se fraccionó en una malla de 60 - 80 (abertura de 0.0098 y 0.0070 pulgadas respectivamente).



Figura 1. Zeolita Clinoptilolita, Atzinco, Puebla, México.

La muestra natural fue denominada AT-NAT. Se prepararon también muestras de clinoptilolita desaluminizada, mediante un tratamiento en soluciones de 0.01 N de HCl pero con diferente volumen, para eliminar impurezas minerales (Hernández-Espinosa et al., 2018). Estas muestras fueron etiquetadas como AT-H1, AT-H2, AT-H3 y AT-H4. También se utilizó Helio de alta pureza para la cromatografía de gases.

Posteriormente se trabajó con los diferentes tipos de caracterización.

Se realizaron las pruebas de Difracción de Rayos X (DRX) en el difractor BRUKER D8 DISCOVER. Este método de caracterización muestra las fases cristalinas del material. En cuanto a la Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y la Espectroscopía de Energía Dispersiva (EDS) fue realizada en el microscopio electrónico JEOL JSM-6610LV que proporcionaron información de la morfología, la topografía y la composición elemental de las muestras.

La adsorción experimental de CO₂ fue realizada en un cromatógrafo de gases Varian Star 3400 cx. Las isothermas de adsorción de CO₂ sobre la zeolita fueron medidas a diversas temperaturas: 573, 543, 513, 473 y 433 K.

RESULTADOS

DRX (Difracción de rayos X)

En los patrones de difracción de rayos X que fueron obtenidos de las cinco muestras de zeolitas mostrados en la Figura 2, se observan las fases cristalinas. Este análisis permitió determinar que esta zeolita corresponde principalmente a la de tipo clinoptilolita de la tarjeta JCPDS 04-013-6126 y de cuarzo de la tarjeta JCPDS 3-0427 mostradas en la Figura 3.

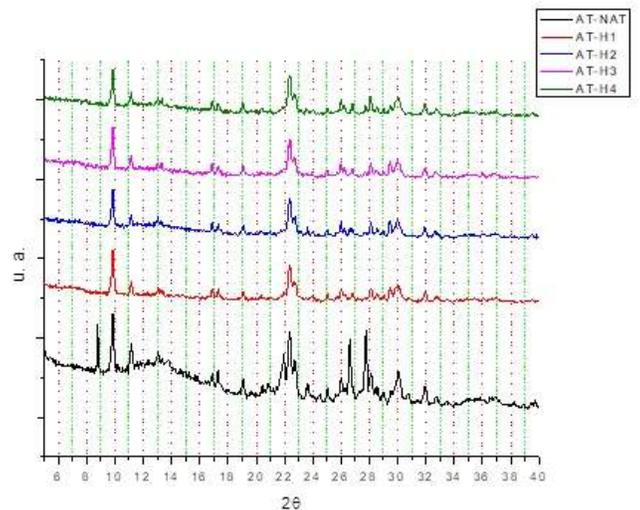


Figura 2. Patrones de difracción de rayos x de las muestras AT-NAT, AT-H1, AT-H2, AT-H3 y AT-H4.

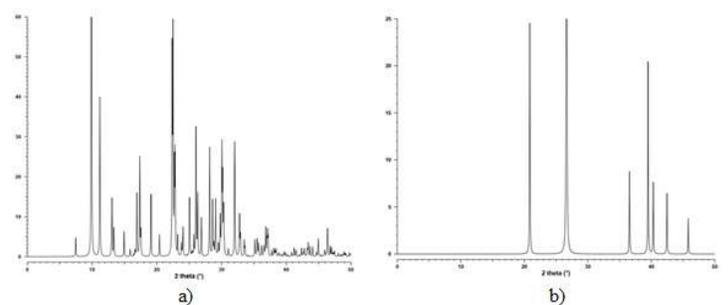


Figura 3. Patrón de difracción a) clinoptilolita, b) cuarzo

(Treacy & Higgins, 2007).

Los difractogramas muestran una forma aguda en las señales, indicando cristalinidad en la zeolita, de manera que los tratamientos químicos y térmicos a los que fue sometida no afectaron la estructura de la muestra, aunque si desapareció ligeramente la presencia de cuarzo y posiblemente de arcillas.

SEM (Microscopía Electrónica de Barrido)

La morfología y composición de las partículas de la zeolita clinoptilolita se pueden observar en la Figura 4. Se puede apreciar la presencia de cristales de diferentes formas y tamaños. Las siguientes imágenes fueron obtenidas de la muestra AT-NAT a diferentes ampliaciones.

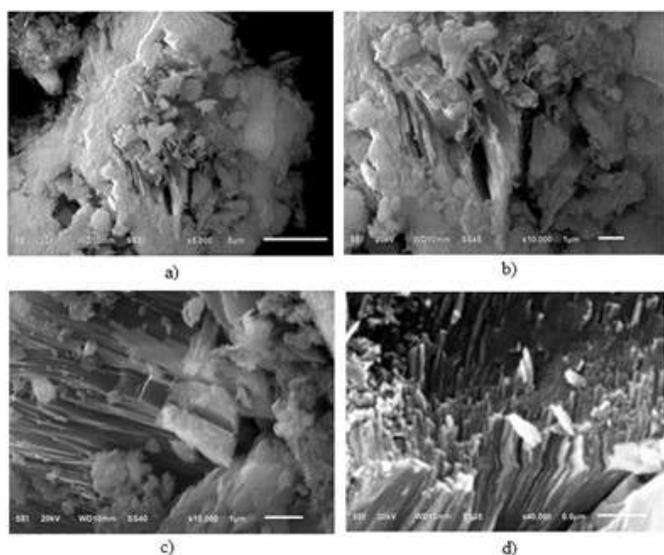


Figura 4. Microscopías electrónicas de barrido (SEM) de AT-NAT con una ampliación de: a) 5000x, b) 10000x, c) 15000x, d) 40000x.

Muestra	Mg	Al	Si	K	Ca	Si/Al I
AT-H1	2.6	4.8	29.7	2.4	1.6	6.16
	5	2	3	2		
AT-H2	3.6	4.2	29.2	2.0	1.8	6.95
	6		1	5		
AT-H3	2.6	5.2	29.6	2.5	2.1	5.68
	7	2	5	6	1	
AT-H4	3.4	4.1	28.9	2.0	1.7	6.98
	8	4		4	9	

Tabla 1. Composición química de cuatro muestras de la zeolita (% en peso).

EDS (Espectroscopía de Energía Dispersiva)

En esta técnica fue posible determinar la composición química de cuatro muestras de zeolita.

En la Figura 5 se muestra tanto las imágenes de electrones como también el espectro de la espectrometría de energía dispersiva, de las cuales se obtuvieron los resultados cuantitativos del porcentaje de los materiales en unidades de peso, mostrados en la Tabla 1. La relación Si/Al de las muestras tratadas químicamente presentaron un valor por encima de la literatura, que es 5.5 para zeolita tipo clinoptilolita (Tsitsishvili et al., 1992).

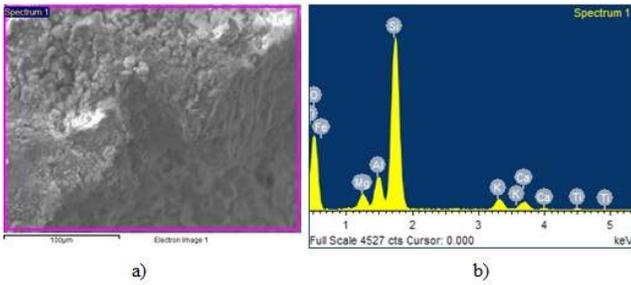


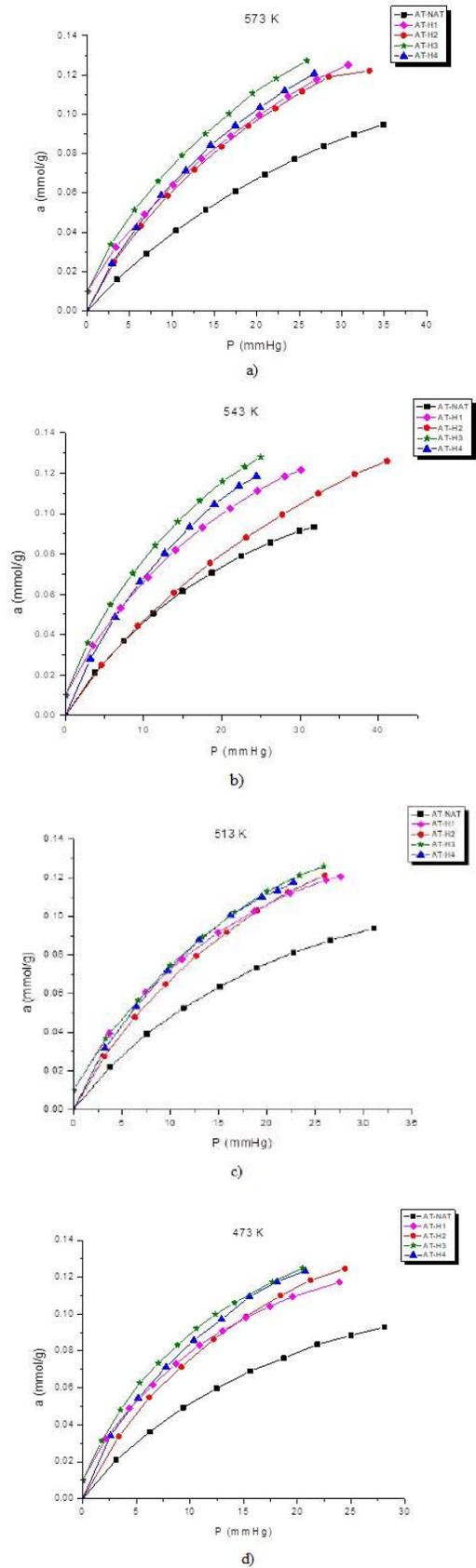
Figura 5. a) Imagen de electrones de AT-H3, b) Espectro EDS de AT-H3.

Se produjo una reducción del porcentaje de cationes como magnesio (Mg), potasio (K) y calcio (Ca), presentes en la estructura de la zeolita (decationización), debido al tratamiento químico que se les dieron a las muestras, y a su vez, un aumento del porcentaje de silicio (Si).

GC (Cromatografía de gases)

Se presentan las isotermas de adsorción de CO₂ a diferentes temperaturas en la Figura 6.

La posición de las curvas por encima de la linealidad significa que la adsorción es favorable.



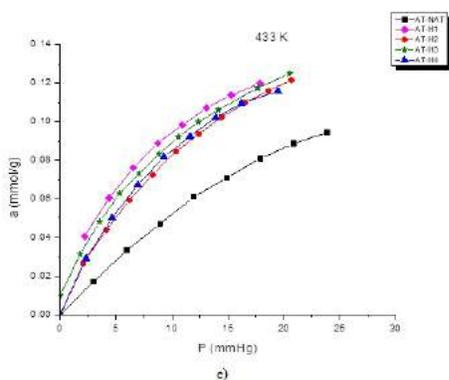


Figura 6. Isotermas de adsorción de CO₂ de las cinco muestras de zeolita a diferentes temperaturas: a)573K, b)543K, c)513K, d)473K, e)433K.

Se puede observar en la Tabla 2 una mayor adsorción a altas temperaturas en las muestras tratadas comparadas con la muestra AT-NAT, ya que esta presentó una menor cantidad adsorbida del gas (0.093 mmol/g).

Tabla 2. Capacidades de adsorción (mmol/g) de CO₂ a diferentes temperaturas (K).

Muestra	573	543	513	473	433
AT-NAT	0.0948	0.093	0.0937	0.0929	0.0943
AT-H1	0.115	0.111	0.11	0.107	0.109
AT-H2	0.122	0.126	0.121	0.124	0.121
AT-H3	0.117	0.118	0.116	0.114	0.116
AT-H4	0.120	0.118	0.117	0.123	0.115

La muestra que presenta una mayor cantidad adsorbida fue la muestra AT-H2 a una temperatura de 543.15K con un valor de 0.126 mmol/g en comparación con las

otras muestras. Se demuestra también que al disminuir la temperatura hay una pérdida de interacción entre la zeolita y el gas.

CONCLUSIONES

Con los resultados obtenidos se puede concluir que la zeolita proveniente de Atzinco, Puebla, México, es de tipo clinoptilolita, con ligera presencia de cuarzo. Este tipo de zeolita mostró gran afinidad en la captura de CO₂.

En la adsorción del gas se observó que la muestra AT-NAT adsorbió una menor cantidad de CO₂ en comparación con el resto de las muestras tratadas químicamente demostrando que el tratamiento con ácido clorhídrico mejora el área superficial de la zeolita clinoptilolita para la captura de manera favorable.

Tanto la clinoptilolita natural de este trabajo como las tratadas químicamente muestran una mayor capacidad de adsorción en comparación con los datos reportados para una zeolita clinoptilolita desaluminizada de la región de Tehuacán, Puebla, México, teniendo un valor promedio de adsorción de 0.086 mmol/g (Hernández et al., 2010).

A partir de los resultados obtenidos de manera experimental, se puede determinar que este tipo de zeolita obtuvo un buen porcentaje de adsorción, pero el tratamiento y el grado de concentración de HCl por

utilizar dependen del uso que se le pueda dar al adsorbente, además de pasar por otro tipo de análisis para su posible implementación, por ejemplo, en filtros de calderas de vapor, sustratos para cultivo o en materiales para construcción.

BIBLIOGRAFÍA

- Bathen, D., Schmidt-Traub, H., & Simon, M. (1997). Gas Adsorption Isotherm for Dealuminated Zeolites. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 36(9), 3993–3994.
<https://doi.org/10.1021/ie970197c>
- Hernández-Espinosa, M. A., Quiroz-Estrada, K., Petranovskii, V., Rojas, F., Portillo, R., Salgado, M. A., Marcelo, M., Rubio, E., & Felipe, C. (2018). Adsorption of N₂, NO₂ and CO₂ on Espistilbite Natural Zeolite from Jalisco, Mexico after Acid Treatment. *Minerals*, 8(5), 196.
<https://doi.org/10.3390/min8050196>
- Hernández, M. ., Portillo, R., Salgado, M. A., Rojas, F., Petranoskii, V., Pérez, G., & Salas, R. (2010). Comparación de la capacidad de adsorción de CO₂ en clinoptilolitas naturales y tratadas químicamente. *Superficies y Vacío*, 23, 67–72.
<http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=94248264014>
- IPCC. (2019). *Intergovernmental Panel on Climate Change*. <https://www.ipcc.ch/>
- Kiely, G. (1999). *Ingeniería Ambiental, Fundamentos, Entornos, Tecnologías y Sistemas de Gestión*. McGraw Hill.
- Treacy, M. M. J., & Higgins, J. B. (2007). Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites Fifth (5th) Revised Edition. *Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites Fifth (5th) Revised Edition*.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53067-7.X5470-7>
- Tsitsishvili, G. V., Andronikashvili, T. G., Kirov, G. R., & Filizova, L. D. (1992). *Natural Zeolites*. Ellis Horwood Limited.