



UNIVERSIDAD NACIONAL DE EDUCACIÓN A DISTANCIA

Escuela de Doctorado

Síntesis y caracterización de una membrana de matriz mixta polímero/zeolita LTA.

Alfredo Jacas Rodríguez

Memoria presentada para optar al grado de Doctor en Ciencias
Físicas

Directores:

Dr. Miguel A. Rodríguez

Dr. Manuel Yuste Llandres



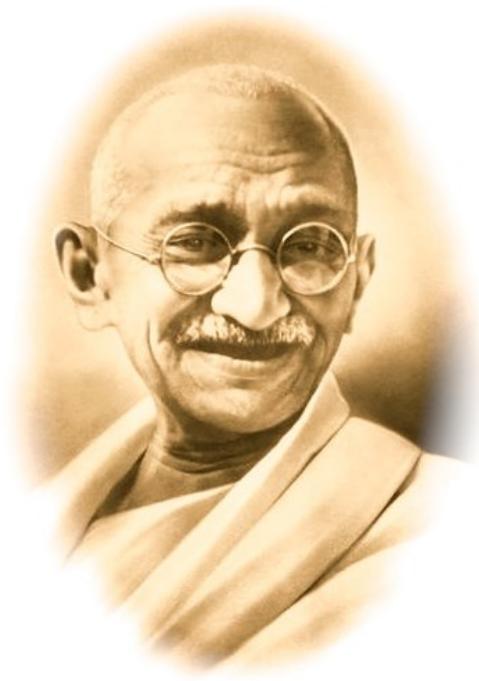
CSIC

CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS

**Instituto de Cerámica y Vidrio
Consejo Superior de Investigaciones Científicas**

A mi Madre y a mis Enedinas

*“No hay que apagar la luz de otro para que
brille la nuestra”*



Resumen

RESUMEN

El objetivo del presente trabajo es desarrollar sistemas que pueden actuar como barreras de separación. Con este propósito hemos introducido partículas de zeolita Na-LTA inmersas en una matriz polimérica de polisulfona. De esta forma se genera una matriz mixta orgánica/inorgánica que presenta un mayor rendimiento y funcionalidad, debido a las características individuales de las estructuras que la componen.

Para lograr el desarrollo de estos sistemas, el trabajo se ha organizado en las siguientes etapas:

- 1) Obtención de la carga inorgánica: A partir del ajuste de diferentes parámetros que influyen en la cinética del proceso de síntesis hidrotérmal, se ha optimizado la síntesis de una zeolita tipo Na-LTA. La síntesis se ha desarrollado sin el empleo de agentes direccionadores, sin siembra de cristales y sin etapa previa de envejecimiento estableciendo invariable la temperatura de tratamiento en 100°C.
- 2) Desarrollo de composiciones de películas de matriz zeolita-polímero: en estas composiciones se combinan la menor complejidad tecnológica en la preparación del polímero con las propiedades absorbentes y de selectividad del material zeolítico. Las matrices orgánicas/inorgánicas se han desarrollado por el método de inversión de fase por inmersión-precipitación, empleando como carga inorgánica los materiales zeolíticos desarrollados previamente.
- 3) Desarrollo de un soporte cerámico de alta alúmina: las matrices orgánicas/inorgánicas desarrolladas carecen de la necesaria resistencia mecánica para los ensayos de permeabilidad. La introducción de un soporte cerámico aporta la necesaria resistencia mecánica al sistema para la realización de los mencionados ensayos. En la conformación del soporte cerámico, se seleccionó el proceso de prensado, considerando la casi nula plasticidad y baja humedad de los polvos de partida.

La evaluación de los resultados experimentales en las distintas etapas del trabajo se ha efectuado mediante la aplicación de diferentes técnicas de caracterización de sólidos porosos masivos y laminares. Finalmente, las prestaciones de los sistemas de zeolitas Na-LTA soportadas en la matriz polimérica de polisulfona se han evaluado comparando la permeabilidad de nitrógeno vs argón, y en el tratamiento de soluciones concentradas de rojo de metilo. Los resultados alcanzados permiten augurar su posible empleo en el tratamiento de aguas residuales, mediante la adecuada variación de los parámetros físicos de configuración de los sistemas de filtrado en los que intervenga.

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, mi agradecimiento a los directores de esta tesis, al Dr. Miguel A. Rodríguez por su inestimable ayuda, por su apoyo científico desde el instante en que pedí su colaboración, por su inquebrantable amistad, y por su eficiente labor como tutor, sin la cual este trabajo no hubiera sido posible. Igualmente agradezco al Dr. Manuel Yuste su colaboración y codirección científica.

Agradezco a la Dirección, a la Gerencia del Instituto de Cerámica y Vidrio y al personal del Departamento de Cerámica, por haberme abierto las puertas de sus laboratorios los fines de semana y permitir que el ocio se transformara en ciencia.

Al Dr. Joaquín Pérez Pariente del Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, por su mano amiga de la que pude beber tantas enseñanzas. Ahí está, como las estrellas, aunque no se le vea.

Debo mencionar también a todos aquellos que han colaborado para que este empeño saliera adelante. Sus granitos de arena han permitido levantar la estructura de este trabajo, a través de la caracterización de los materiales desarrollados, las discusiones y los señalamientos oportunos, o tendiendo su mano cuando fue necesario: al Lic. Pedro Mario Rodríguez, el Lic. Carlos Berlanga, la Dra. Eva María García Frutos, la Dra. Celia Polop, la Dra. Concepción Gutiérrez, el Lic. Luis Contreras. Un aparte a la “brigada de acción rápida”: los Técnicos Rafael Barrios e Ismael Ballesteros.

Deseo agradecer a la peña anti estrés, por las discusiones científicas: *“Una fermentación lenta deviene en un bouquet más intenso”*.

No puedo olvidar a mi hermana y a mis hijos adoptivos Ibes, Yoney e Igor por el apoyo recibido, inclusive allende los mares, cuyo respaldo emocional y anímico ha estado latente a pesar de la distancia que en ocasiones nos separa. También a los que ya no están, pero donde quiera que puedan estar, sean materia o energía, me han alentado a continuar hacia adelante. Mi más especial y merecido agradecimiento a mi madre y a mi abuela, por la educación recibida fundamentada en el respeto a los valores humanos y la solidaridad; a su ejemplo de entrega y sacrificio.

Un inconmensurable agradecimiento a Enedina, mi compañera en la vida, por disculpar todas mis noches de insomnio y servir de baluarte cuando flaqueaba el empeño.

Finalmente parafraseando a Gandhi, también agradezco a los que quisieron apagar mi luz para que brillara la propia; me enseñaron que es mejor la solidaridad que las falsas amistades.

A todos en general: ¡Muchas Gracias!

ÍNDICE DE CONTENIDOS

PRODUCCIÓN CIENTÍFICA.....	I
LISTA DE TABLAS.....	III
LISTA DE FIGURAS.....	V
1. INTRODUCCIÓN.....	3
1.1. ZEOLITAS.....	3
1.1.1. Definición de zeolita.....	4
1.1.2. Zeolitas y materiales semejantes (zeotipos).....	5
1.1.3. Estructura de las zeolitas.....	6
1.1.4. Clasificación de las zeolitas.....	10
1.1.5. Nomenclatura.....	12
1.1.6. Propiedades de las zeolitas.....	13
1.1.7. Síntesis hidrotermal de zeolitas.....	18
1.1.8. Usos y aplicaciones de las zeolitas.....	28
1.2. PROCESOS DE SEPARACIÓN.....	42
1.2.1. Procesos de separación más empleados.....	43
1.2.2. Introducción a las membranas.....	45
1.2.3. Clasificación de las membranas.....	52
1.2.4. Métodos de preparación de las membranas.....	60
1.2.5. Preparación de las membranas de matriz mixta.....	67
1.2.6. Características microestructurales y propiedades físico-químicas de las membranas.....	68
1.3. ALGUNAS APLICACIONES INDUSTRIALES DE LAS MEMBRANAS.....	69
2. OBJETIVOS.....	79
3. TRABAJO EXPERIMENTAL.....	83
3.2. METODOLOGÍA.....	83
3.3. MATERIAS PRIMAS Y REACTIVOS.....	83
3.4. EXPERIMENTAL.....	86
3.4.1. Síntesis de materiales microporosos del tipo Na-LTA.....	86
3.4.2. Preparación de la membrana de matriz mixta orgánica-inorgánica.....	92
3.5. CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA.....	94
3.5.1. Difracción de rayos x. Método de polvos.....	94
3.5.2. Análisis por espectroscopía infrarroja.....	95
3.5.3. Análisis por espectroscopía ultravioleta-visible.....	95
3.5.4. Isotermas de adsorción/desorción. Determinación de la superficie específica.....	96
3.5.5. Análisis gravimétrico mediante adsorción/desorción de vapor de agua.....	98
3.5.6. Microscopía electrónica de barrido. Análisis morfológico.....	99
3.5.7. Espectroscopia de Emisión Atómica por plasma de acoplamiento inductivo (ICP-AES).....	100
3.5.8. Análisis Térmico. Termogravimetría (ATG) y Análisis térmico diferencial (ATD).....	102
3.5.9. Microscopía de Fuerza Atómica [Haugstad].....	103
3.5.10. Evaluación de las membranas a la permeabilidad al nitrógeno.....	106

3.5.11. Evaluación de la membrana de matriz mixta. Ensayos de filtración.....	110
3.5.12. Tornillo de palmer.....	111
3.5.13. Medición del pH.....	112
3.6. SOFTWARE DE GRÁFICOS Y ANÁLISIS DE DATOS.....	112
3.6.1. Determinación de la cristalinidad empleando el software OriginLab.....	112
3.7. EVALUACIÓN DE ERRORES.....	113
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	117
4.1. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LA ZEOLITA CON ESTRUCTURA TIPO NA-LTA.....	117
4.1.1. Efecto del tiempo de reacción.....	117
4.1.2. Estudio de la influencia de alcalinidad del medio en la síntesis.....	140
4.2. PREPARACIÓN DE LA MEMBRANA DE MATRIZ MIXTA.....	143
4.2.1. Influencia de la dilución del sistema.....	143
4.2.2. Obtención de la membrana de matriz mixta.....	148
4.2.3. Estudio por microscopía electrónica de barrido.....	149
4.2.4. Microanálisis cualitativo por EDX.....	152
4.2.5. Microscopía de Fuerza Atómica.....	157
4.3. EVALUACIÓN DE LA PERMEABILIDAD DE LAS MEMBRANAS A GASES.....	160
4.3.1. Permeación de argón y nitrógeno a través de la matriz zeolita/polisulfona soportada.....	161
4.4. EVALUACIÓN DE LA MATRIZ ZEOLITA/POLISULFONA SOPORTADA COMO BARRERA DE SEPARACIÓN DE LÍQUIDOS.....	163
4.4.1. Análisis de la permeabilidad de la matriz en medio acuoso.....	163
4.4.2. ANÁLISIS POR UV-VIS DEL PERMEADO DE UNA DISOLUCIÓN DE ROJO DE METILO A TRAVÉS DE LA MATRIZ ZEOLITA/POLISULFONA.....	164
5. CONCLUSIONES GENERALES.....	171
6. REFERENCIAS.....	175
ANEXO 1: DESARROLLO DE UN SOPORTE CERÁMICO DE ALÚMINA.....	207
1. INTRODUCCIÓN.....	207
2. OBJETIVO.....	207
3. PREPARACIÓN DE LOS DISCOS SOPORTES DE ALTA ALÚMINA.....	207
4. CARACTERIZACIÓN DEL SOPORTE DE ALÚMINA.....	208
4.1. CARACTERIZACIÓN DE LA MATERIA PRIMA.....	208
4.1.1. Estudio dilatométrico.....	209
4.2. ESTUDIO DE AJUSTE DE LA TEMPERATURA DE SINTERIZACIÓN.....	210
4.2.1. Distribución del tamaño de poros en los soportes.....	210
4.2.2. Permeabilidad al N ₂ de los soportes cerámicos.....	211
4.2.3. Resumen de las características físicas de los discos.....	212
5. CONCLUSIONES.....	213
ANEXOS 2. VALORACIÓN DE LA ZEOLITA LTA COMO ADSORBENTE PARA LA ELIMINACIÓN DE METALES PESADOS.....	217
1. INTRODUCCIÓN.....	217
2. OBJETIVO.....	217

3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	217
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS.....	219
4.2. REMOCIÓN DE IONES Cu^{2+} EN SOLUCIONES DILUIDAS.....	219
4.3. REMOCIÓN DE IONES Cr^{3+} EN SOLUCIONES DILUIDAS	221
5. CONCLUSIONES.....	223
6. REFERENCIAS	224

PRODUCCIÓN CIENTÍFICA.

Artículos

1. **Título:** Síntesis de zeolita LTA sobre soportes de corindón: Evaluación preliminar para la eliminación de metales pesados de efluentes acuosos
Autor(es): A. Jacas, P. Ortega, M.J. Velasco, M.A. Cambor, M. A. Rodríguez
Referencia: Bol. Soc. Ceram. Vidr. 51. 5. (2012) 249-254.
2. **Título:** Mixed Matrix Membranes prepared from polysulfone and Linde Type A zeolite
Autor(es): A. Jacas-Rodríguez, P. Rodríguez-Pascual, D. Franco-Manzano, L. Contreras, C. Polop, and M. A. Rodríguez
Referencia: Sci. Eng. Compos. Mater. 2020; 27:236–244.
<https://www.degruyter.com/view/journals/secm/27/1/article-p236.xml>

Eventos:

1. **Nombre del Congreso:** XLVIII Reunión Anual de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio
Fecha y Localidad: 2008. Oviedo.
Tipo de Participación: Conferencia.
Título del Trabajo: Síntesis de zeolita LTA sobre soportes cerámicos porosos. Tratamiento de aguas residuales
Autor(es): A. Jacas, M.A. Cambor, M.A. Rodríguez
2. **Nombre del Congreso:** XLIX Reunión Anual de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio
Fecha y Localidad: 2009. Linares.
Tipo de Participación: Conferencia.
Título del Trabajo: Síntesis de zeolita LTA sobre granos de corindón para el tratamiento de aguas residuales y lodos: Evaluación preliminar del sistema.
Autor(es): A. Jacas, P. Ortega, M.J. Velasco, M.A. Cambor, M.A. Rodríguez
3. **Nombre del Congreso:** 4eme. Edition Colloque International Argiles & Environnement
Université Mohammed Premier & Association Marocaine de Catalyse et Environnement
Título del trabajo: Synthèse de zeolithe LTA pour élimination des métaux lourds: Une étude préliminaire.
Tipo de participación: Póster

Fecha y Localidad: Octubre/2010. Nador. Marruecos

Autor(es): A. Jacas, P. Ortega, M.J. Velasco, M.A. Cambor, M.A. Rodríguez

4. **Título del Trabajo:** Dynamic secondary electron emission in dielectric/conductor mixed coatings.

Título de la obra: Proceedings of the 9th International Workshop on Multipactor

Autor(es): L. Olano, I. Montero, M. E. Dávila, A. Jacas, M. A. Rodríguez, J.R. Dennison.

Editorial: (MULCOPIIM), ESA/ESTEC **ISBN:**

https://digitalcommons.usu.edu/mp_conf/?utm_source=digitalcommons.usu.edu%2Fmp_conf%2F40&utm_medium=PDF&utm_campaign=PDFCoverPages

Ciudad y año de publicación: Noordwijk - The Netherlands 2017. **Pags. inicial-final:** 1-4

LISTA DE TABLAS.

Tabla	Descripción	Pág.
1.1	Clasificación de las estructuras atendiendo a las unidades de construcción secundarias	10
1.2	Clasificación de las zeolitas de acuerdo al tamaño de poros	11
1.3	Clasificación de las zeolitas considerando la relación Si/Al	11
1.4	Cronología de resultados en el desarrollo de algunas zeolitas sintéticas por la Union Carbide Corporation.	20
1.5	Tipos de separación con membranas considerando las fuerzas motrices.	50
1.6	Clasificación de las membranas inorgánicas según el material que las componen	52
1.7	Valores típicos de operación de las membranas considerando la estructura de poros, las presiones y los valores promedios de los flujos de trabajo.	53
3.1	Esquema de las relaciones experimentales propuestas para las síntesis hidrotermales.	88
3.2	Técnicas espectroscópicas de emisión en función de la fuente de energía	100
4.1	Cristalinidad calculada en las muestras M60 y M75 empleando el software de gráficos y análisis de datos OriginLab.	122
4.2	Propiedades de los gases utilizados como adsorbatos.	125
4.3	Propiedades de la textura de las muestras M60 y M75 empleando N ₂ como adsorbato a una temperatura de -195,8°C.	126
4.4	Comparativa de las propiedades de la textura de las muestras M75 empleando N ₂ y Ar como adsorbato a una temperatura de -195,8 °C.	133
4.5	Resultados del EDX cuantitativo sobre el entorno de la muestra sintetizada en el intervalo de 75 min.	138
4.6	Composición en el sistema de la zeolita y de la polisulfona antes y posterior al proceso de inversión de fase.	149
4.7	Resumen de las propiedades morfológicas determinadas por AFM.	159
4.8	Concentraciones de las soluciones permeadas en función de la diferencia de presión entre ambas caras de la matriz mixta zeolita/polisulfona soportada el flujo volumétrico correspondiente.	166

LISTA DE FIGURAS.

Fig.	Descripción	Pág.
1.1	Ilustración del tetraedro como unidad de construcción primaria de la estructura de la zeolita.	7
1.2	Unidades de construcción secundarias reconocidas en la estructura de una zeolita y su símbolo.	8
1.3	Sitios ácidos de Brønsted como se presentan en las zeolitas	17
1.4	Representación esquemática de un proceso de síntesis, mostrando la evolución de la velocidad de nucleación y crecimiento, así como la sobresaturación como una función del tiempo.	24
1.5	Porción de malla densa y de varillas de acero similar a la empleada en la reparación del casco de un barco de ferrocemento.	31
1.6	Variaciones y proporción del consumo de zeolitas sintéticas por aplicaciones fundamentales en el intervalo 2012-2018.	37
1.7	Comparativa de la variación del consumo anual de zeolitas sintéticas por regiones en el periodo 2012-18.	38
1.8	Esquema general de un proceso de separación.	43
1.9	Sección transversal de una membrana anisótropa.	54
1.10	Representación esquemática de la sección transversal de una membrana asimétrica	54
1.11	Representación de la configuración de un módulo de membrana tubular.	55
1.12	Representación de un módulo de configuración de membrana plana	55
1.13	Representación de un módulo de configuración de membrana en espiral	56
3.1	Estructura química del Metil-2 pirrolidona	83
3.2	Estructura química de la polisulfona.	84
3.3	Estructura química del rojo de metilo	85
3.4	Diagrama ternario de fases estimado por Oleksiak mostrando las fronteras aproximadas para cristales de zeolitas obtenidos a 373 K, con 90 – 98 % de agua empleando como fuente de sílice el silicato de sodio	87
3.5	Imagen de los reactores empleados para el estudio del tiempo de tratamiento adecuado.	89
3.6	Modelo de olla de presión doméstica empleada como reactor en el escalado	91
3.7	Esquema de las partes de un microscopio electrónico de barrido .	99
3.8	Representación esquemática de los elementos fundamentales de un AFM.	103
3.9	Potencial de Lennard-Jones. Modelización de las fuerzas de interacción entre punta y muestra en función de la separación entre ambas	104

Fig.	Descripción	Pág.
3.10	Imagen por topografía de una porción de la superficie de una membrana de matriz mixta orgánica-inorgánica, y el trazado de perfil.	105
3.11	Esquema del equipo de ensayo de permeabilidad.	107
3.12	Imagen fotográfica del módulo de membrana.	108
3.13	Fotografía del equipo de ensayo de permeabilidad de gases.	109
3.14	Imagen del sistema del soporte cerámico con la membrana objeto de análisis, situado sobre el porta muestras para el ensayo de permeabilidad.	110
3.15	El fluido de alimentación o concentrado fluye paralelo a la superficie del medio filtrante y cómo los elementos filtrados o permeados son separados del mismo	110
3.16	Imagen del montaje para el ensayo de filtración tangencial.	111
4.1	Cinética del proceso del proceso de síntesis expresado como la proporción de la masa de producto disperso recuperado en función del tiempo de tratamiento hidrotermal	118
4.2	Patrones de DRX de los polvos testigos sintetizados a diferentes intervalos de tiempo.	120
4.3	Comparativa de los difractogramas de los aluminosilicatos sintetizados a partir de $34 \text{ Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 : 3 \text{ SiO}_2 : 462 \text{ H}_2\text{O}$, a 100°C en los intervalos de 60 y 75 min.	121
4.4	Difractograma del aluminosilicato sintetizado a partir de $34 \text{ Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 : 3 \text{ SiO}_2 : 462 \text{ H}_2\text{O}$, a 100°C en el intervalo de 120 min, exhibiendo coexistencia de reflexiones de las fases LTA y SOD.	123
4.5	Espectro FTIR de la zeolita Na-LTA obtenida por síntesis a 75 min de tratamiento hidrotermal sin el empleo de agentes direccionadores de la estructura.	124
4.6	Isoterma de adsorción/desorción de N_2 de la muestra sintetizada a 75 min.	127
4.7	Isoterma de adsorción/desorción de Ar a -195.8°C para la muestra M75.	130
4.8	Curva <i>t-plot</i> para el Ar adsorbido a -195.8°C en una porción de la muestra M75.	131
4.9	Distribución del tamaño de poros empleando el modelo de Kelvin del llenado de poros a través del método de Barrett-Joyner-Halenda (BJH).	132
4.10	Curva cinética de adsorción/desorción de vapor de agua a 26.9°C de la muestra sintetizada en el intervalo de 75 min a una temperatura de 100°C .	134
4.11	Micrografía MEB de los polvos de zeolitas obtenidos por síntesis hidrotermal a intervalos de 30 y 60 min. Se destaca la formación de maclas con predominio de la forma cúbica característica de la Na-LTA.	136
4.12	Micrografía de la zeolita sintetizada en el intervalo de 75 min.	137
4.13	Espectro EDX sobre el entorno de la muestra de zeolita LTA sintetizada en el intervalo de tiempo de 75 min.	137
4.14	Micrografía MEB de los precipitados obtenidos por síntesis hidrotermal en el intervalo de 120 min $34 \text{ Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 : 3 \text{ SiO}_2 : 462 \text{ H}_2\text{O}$.	138

Fig.	Descripción	Pág.
4.15	Curva correspondiente al análisis por ATD/TG de la zeolita Na-LTA obtenida a 75 min de tratamiento hidrotermal.	139
4.16	Difractograma del aluminosilicato sintetizado a partir de $40 \text{ Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 : 3 \text{ SiO}_2 : 462 \text{ H}_2\text{O}$, a 100°C en el intervalo de 75 min.	141
4.17	Micrografía MEB de los precipitados obtenidos por síntesis hidrotermal en el intervalo de 75 min a 378 K empleando la relación molar $40 \text{ Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 : 3 \text{ SiO}_2 : 462 \text{ H}_2\text{O}$ TA.	142
4.18	Imagen de la película compuesta obtenida por precipitación por evaporación controlada en un sistema compuesto por una carga inorgánica de 10% en peso y un 15% en peso de polímero con relación al solvente.	144
4.19	Formación de película orgánico-inorgánico sobre diferentes superficies 73K.	145
4.20	Imagen en detalle de la deposición de la película orgánico – inorgánico sobre placa de vidrio mostrando heterogeneidades en la distribución.	146
4.21	Imagen de la película justo después de la coagulación por inversión de fase e imagen de la misma película posterior al tratamiento de secado	146
4.22	Coagulación inmediata del material disperso residente en el vaso de precipitado durante el lavado.	147
4.23	Imagen de películas obtenidas empleando la técnica de “dip coating”.	148
4.24	Micrografía MEB de la superficie de las membranas compuestas, exhibiendo diferentes concentraciones de zeolita en la dispersión de partida.	149
4.25	Mostrando la ruptura no uniforme de los bordes por rasgado de la película de composición L1 y la presencia de gránulos de material zeolítico insertos en el polímero y poroso inherentes al polímero.	150
4.26	Aspectos de la textura superficial del polímero e insertos en la superficie algunos gránulos de zeolita Na-LTA. en el borde por rasgado de la película de composición L2.	151
4.27	Imagen MEB de la película L2, mostrando la textura de la superficie del polímero y la integración de los granos del material zeolita	151
4.28	Superficie de una lámina de composición L1 sobre la que se consideran 3 puntos para el microanálisis por EDX.	153
4.29	Análisis por EDX del punto 1 en la lámina L1, asociado a una porción de zeolita bien diferenciada.	153
4.30	Análisis por EDX del punto 2 en la lámina L1, correspondiente a un punto en la superficie del polímero sin partículas de zeolitas en sus inmediaciones.	153
4.31	Análisis por EDX del punto 3 en la lámina L1, un sitio donde la partícula de zeolita se aprecia embebida en la matriz polimérica y casi imperceptible.	154
4.32	Superficie de una lámina de composición L2 sobre la que se consideran 3 puntos para el microanálisis. por EDX.	154
4.33	Análisis por EDX del punto 1 en la lámina L2. Una partícula de zeolita bien diferenciada.	155

Fig.	Descripción	Pág.
4.34	Análisis por EDX del punto 2 en la lámina L2. S superficie del polímero sin partículas de zeolita en sus inmediaciones.	155
4.35	Análisis por EDX del punto 3 en la lámina L2, una partícula de zeolita embebida en la matriz polimérica y casi imperceptible.	156
4.36	Imágenes AFM en modo “ <i>tapping</i> ” de una parte de la superficie rugosa de una película de composición L1 y análisis de la distancia media entre poros y de la correlación de alturas de poros en la matriz polimérica.	157
4.37	Imágenes AFM en modo “ <i>tapping</i> ” de una parte de la superficie de una película de composición L2.	158
4.38	Estudio del flujo de nitrógeno a través de la membrana de matriz mixta con diferente carga de zeolita y de una membrana de polisulfona (PSF) como función de la diferencia de presión a través de la membrana.	160
4.39	Dependencia entre el flujo de gases y la diferencia de presión entre ambas caras de la matriz zeolita/polisulfona soportada de composición L1 para los gases Ar y N ₂	162
4.40	Evolución del flujo de agua desionizada a través de la matriz zeolita/polisulfona soportada como función de la presión del flujo tangencial y su correspondiente ajuste lineal.	163
4.41	Espectro de absorción de la disolución de referencia de concentración 6mg/l.	165
4.42	Curva de calibración para las diluciones de rojo de metilo de diferentes concentraciones.	165
4.43	Recipientes con las soluciones antes y el permeado después del proceso de filtración tangencial a diferentes presiones: (a) disolución antes del proceso de filtración; (b) permeado a presión de 0.8 bar; (c) permeado a 1,3 bar y (d) permeado a 1.8 bar.	166

Introducción

1

1. INTRODUCCIÓN.

Uno de los avances más significativos de la segunda mitad del siglo XX ha sido el descubrimiento y desarrollo de materiales inorgánicos con una estructura tridimensional que pueden actuar como tamices moleculares.

El término tamiz molecular (*molecular sieves*) fue propuesto en 1932 por J.W. McBain [McBain] para describir una clase de materiales porosos que presentaban propiedades de adsorción selectiva. En general, son sólidos con poros de dimensiones moleculares, cuyos diámetros están comprendidos en el rango de 0,3 nm a 2,0 nm, capaces de separar componentes de una mezcla en función del tamaño molecular y las diferencias de forma. Atendiendo a su estructura, algunos de estos materiales son sólidos amorfos, como por ejemplo el carbón, pero otros, como las zeolitas, son materiales cristalinos con una distribución de poros determinada por el tipo de estructura de que se trate. Dentro de esta clasificación pueden también encontrarse algunos vidrios y óxidos [Flanigen 2001].

1.1. Zeolitas.

Fue el geólogo sueco Axel Fredrick Crönstedt quien, en 1756, al observar los fenómenos asociados al calentamiento del mineral hoy conocido como estilbita, denominó zeolita a este material, del griego “ξεο” (zeo), que hierve, y “λίθος” (lithos), piedra, dada su apariencia de hervir cuando es calentado. [Breck 1974]

A partir de su descubrimiento, el proceso de estudio y caracterización de estos materiales condujo a la observación de diferentes propiedades, entre ellas:

- a) *Alta propensión a la hidratación y estructura estable del cristal durante la deshidratación:* Van Bekkum *et.al.* [Van Bekkum *et.al.*, 2001], citan a Damou¹ por haber mostrado la deshidratación reversible sin cambios en la morfología del cristal. Esta propiedad proporciona uno de los usos más importantes de las zeolitas como agente secante tanto en la industria como en el laboratorio.
- b) *Intercambio catiónico:* En palabras de Townsen [Townsend 1986], el intercambio catiónico en tamices moleculares es una propiedad que no es “muy valorada” en comparación con otras propiedades que se manifiestan en estas estructuras. Sin embargo, el intercambio catiónico es una parte esencial de los procedimientos de preparación para la obtención de absorbentes y catalizadores zeolíticos, por lo que existe un creciente reconocimiento de la necesidad del uso de condiciones estrictamente controladas para este proceso.

¹ Cfr. Damour, M. A., *Sur quelques minéraux connus sous le nom de quartz résinite* Ann. Mines, 17, 202. 1840.

Eichhorn [Eichhorn 1858] fue el primero que dio a conocer la reversibilidad del intercambio catiónico en las zeolitas minerales. El descubrimiento de esta propiedad permitió su aplicación a la remoción de cationes en soluciones acuosas [Dyer 2007] o la captura de iones radiactivos por intercambio catiónico [Munthali], así como la modificación de las propiedades de adsorción y catalíticas de las zeolitas. Por ejemplo, la estructura zeolítica tipo Na-LTA es un material capaz de manifestar una adsorción eficaz de agua y compuestos de cadena lineal de tres o menos átomos de carbono, tales como metano, etano, n-propano, etanol, n-propanol, metanol y similares. No obstante, la presentación sódica de esta estructura es incapaz de adsorber, en una medida apreciable, compuestos de cadena lineal que presenten más de tres átomos de carbono. Únicamente después de la sustitución, por intercambio de iones, de una proporción sustancial de los iones de sodio presentes inicialmente en la zeolita A con iones divalentes, tales como calcio o magnesio, es cuando las características de la estructura son propicias para efectuar la separación de una cadena lineal de hidrocarburos de más de 3 átomos de carbono con cadena ramificada o compuestos cíclicos. [Wadlinger 1967]

- c) *Adsorción*: Grandjean [Grandjean] fue el primero que, en sus estudios de adsorción de gases, hacia el año 1909, observó que la chabasita deshidratada adsorbía amonio, aire, hidrógeno y otras moléculas. No sucedía lo mismo con vapores de acetona, dietil éter, benceno y otros.
- d) *Efecto de tamiz molecular*: Corresponde a Weigel y Steinhof [Weigel y Steinhof] la primera verificación de esta propiedad basada en la adsorción selectiva, aunque fue McBain [McBain], el primero que sugirió el término “*molecular sieves*” (tamices moleculares) para describir este fenómeno.

En el efecto de tamiz molecular la alta selectividad de los adsorbentes zeolíticos está fundamentada en dos principios [Van der Gaag]:

- Separación basada en el tamaño de las moléculas del adsorbato en relación con el tamaño de poros de la zeolita.
- Separación basada en la diferente fortaleza de la adsorción, debido a la diferente polarizabilidad de los adsorbatos y/o la diferente fortaleza de coordinación del catión en relación con la polaridad de la zeolita y cationes.

1.1.1. Definición de zeolita.

La definición clásica considera a las zeolitas como aluminosilicatos cristalinos hidratados que poseen una estructura tridimensional, una distribución de poros bien definida, una alta superficie específica y una elevada resistencia química y térmica [Breck 1994, Bayati].

En correspondencia con esta definición, la fórmula estructural de una zeolita está basada en la celda cristalográfica unidad [Flanigen 2001]



donde:

M: es un catión alcalino o alcalino térreo, no estructural y, por tanto, potencialmente intercambiable.

n: es la valencia del catión.

x, y: número total de tetraedros por celda unidad. La razón *x/y* presenta usualmente valores entre 1 y 5, con excepción para la zeolita de sílice.

w: es el número de moléculas de agua por celda unidad.

1.1.2. Zeolitas y materiales semejantes (zeotipos) .

La definición y uso del término “zeolita” ha evolucionado de forma dialéctica en la misma medida que el descubrimiento de nuevas estructuras y composiciones no aluminosilicatos. En la segunda edición revisada del Atlas (*Atlas of Zeolite Framework Types*) [Baerlocher 2001] se introduce el término zeolita y materiales semejantes a las zeolitas (*zeolite and zeolite like materials*), para relacionar a todos los materiales de interés que manifiesten una estructura tridimensional de óxidos en coordinación tetraédrica (T-átomos), con una densidad del enrejado (*FD: framework density*) inferior a 21 T-átomos por 1000Å³ con independencia de la composición del enrejado. [Meier 1988]

El concepto de “Densidad del enrejado” (Framework density, *FD*) se considera el mejor criterio para distinguir a las zeolitas y materiales semejantes de los tectosilicatos densos. Este es un criterio simple de diferenciación, obviamente relacionado con el volumen de poros, pero no refleja en sí mismo las dimensiones de los poros abiertos. Siguiendo este punto de vista:

- Los materiales no zeolíticos manifiestan una estructura de enrejado denso,

$$FD > 21$$

- Las zeolitas y materiales semejantes poseen un enrejado totalmente reticulado

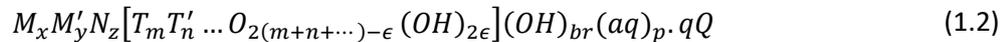
$$12.6 < FD < 20.6$$

- Densidades del enrejado inferiores a 12 solo han sido verificadas para una variedad de la cloverita [Estermann]-

Algunos autores como Meier [Meier 1986] manifiestan la necesidad de una definición no ortodoxa de las zeolitas, en correspondencia con la propuesta del reconocimiento de nuevas estructuras no-aluminosilicatos. Esta definición debe hacerse extensiva a los avances recientes en la

estructura química de estos materiales, e inclusiva de los materiales semejantes y sus variantes estructurales.

Desde esta perspectiva, Meier [Meier 1986] propuso una fórmula más general para los materiales semejantes, sobre la base de 4 estructuras aniónicas conectadas:



Siendo:

T: los posibles T átomos presentes en la estructura.

M y *M'*: cationes metálicos intercambiables y no intercambiables respectivamente.

N: cationes no metálicos, generalmente removibles por calentamiento.

aq: agua químicamente enlazada u otros fuertemente enlazados a los T-átomos,

Q: moléculas de sorbato diferentes de las moléculas de agua.

En los mencionados zeotipos o “materiales semejantes” a las zeolitas, representados por los aluminofosfatos, los galofosfatos y los titanosilicatos [Rocha], se aprecia una diversidad composicional; presentan frecuentemente, además, estructuras desconocidas entre las estructuras zeolíticas. Esta flexibilidad estructural tiene sus orígenes en el amplio espectro de radios atómicos de los heteroelementos presentes, la longitud de los enlaces manifiestos y los ángulos de enlaces, así como en el número de coordinación superior a 4. [Cundy]

Más recientemente, y de acuerdo con los criterios de Meier [Meier 1986], Cambor propone en su artículo “*The synthetic zeolites as geoinspired materials*” [Cambor 2006], una definición más amplia:

“Podemos ampliar la definición a los materiales que contienen un enrejado de elementos tetraédricos que comparten cada vértice una vez y solo una vez con cuatro vecinos, y que tienen una densidad “significativamente menor” que las fases “densas” correspondientes. Por lo tanto, un material de SiO₂ o AlPO₄ puro es una zeolita si es mucho menos denso que el cuarzo o la Berlinita, respectivamente.”

1.1.3. Estructura de las zeolitas

La estructura de la zeolita está formada por un sistema de poros con canales de varias dimensiones y adicionalmente cavidades internas. El diámetro de estos poros y canales presenta dimensiones moleculares. El tamaño preciso de estos poros y cavidades depende de la coordinación y de la cantidad de cationes y aniones presentes en el anillo. Estas cavidades o poros frecuentemente

están ocupados por cationes y moléculas de agua con una cierta posibilidad de desplazamiento, lo que permite que tengan una capacidad de intercambio catiónico y una deshidratación reversible [Ocelli].

La estructura de canales y/o cavidades de dimensiones moleculares y diversas geometrías es característica e identificativa de cada estructura zeolítica o material semejante. En estos canales se alojan los posibles cationes compensadores de carga, moléculas de agua, etc.

La estructura de las zeolitas puede ser compleja y difícil de visualizar como consecuencia del tamaño y, en ocasiones, por la complejidad de las celdas unitarias involucradas. Para una mejor comprensión, las celdas unidad pueden ser simplificadas en unidades más pequeñas que contribuyan a la descripción de la estructura.

En lo referente a la composición de la estructura cristalina, las zeolitas como aluminosilicatos están constituidas por una red de tetraedros dispuestos de forma tridimensional, donde los átomos en posición tetraédrica, denominados T-átomos en el centro, se unen entre sí a través de átomos de oxígeno en los vértices. Estos tetraedros TO_4 (siendo en principio $T = Al$ o Si), son reconocidos como la unidad de construcción primaria de una zeolita (Figura 1.1) y se emplean para describir su estructura.

De acuerdo con la regla de Lowestein, los enlaces Al-O-Al están prohibidos, por lo cual todo tetraedro de aluminio ha de estar enlazado a cuatro tetraedros de silicio, con independencia de los diferentes ambientes posibles para un tetraedro de silicio: Si(0Al,4Si), Si(1Al,3Si), Si(2Al,2Si), Si(3Al,1Si) y Si(4Al,0Si) [Lowestein].

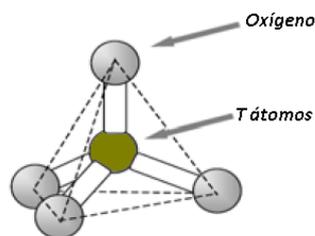


Figura 1.1. Ilustración del tetraedro como unidad de construcción primaria de la estructura de la zeolita

Las diferentes disposiciones geométricas de las unidades de construcción primaria, enlazadas a través de los átomos de oxígeno, forman estructuras poliédricas simples que constituyen las unidades de construcción secundarias (Figura 1.2, SBU: *secondary building units*) [Breck 1994], por medio de las cuales pueden ser descritas las topologías de todas las estructuras conocidas. La topología de la estructura final es la combinación espacial de unidades de construcción secundaria. Los números entre paréntesis indican la frecuencia de manifestación de la unidad de construcción secundaria. [Baerlocher]

Las SBU representan “cajas” dentro de la estructura de la zeolita. En palabras de Flanigen en “*Introduction to Zeolite Science and Practice*” [Flanigen 2001], las unidades de construcción secundaria

pueden ser simples disposiciones de tetraedros de anillos de cuatro, seis, ocho, diez o más miembros (4-T, 6-T, 8-T, 10-T, etc. respectivamente)

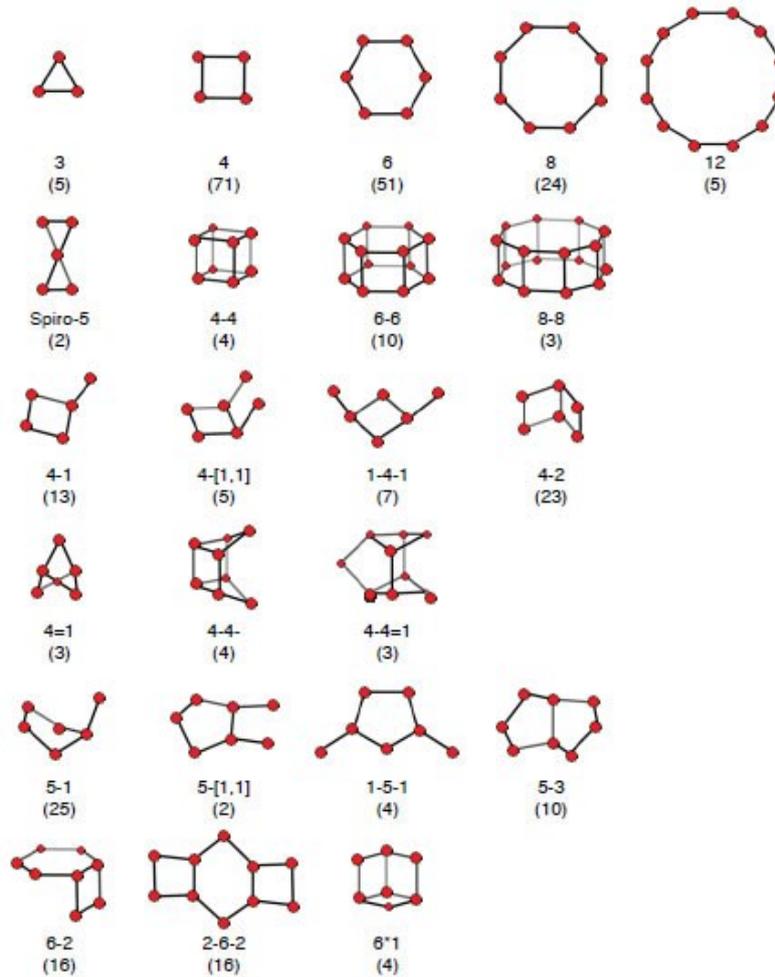


Figura 1.2. Unidades de construcción secundarias reconocidas en la estructura de una zeolita y su símbolo. Entre paréntesis, la frecuencia con que se manifiesta. Los vértices de cada tetraedro corresponden a "T" átomos, [Baerlocher]

En la figura 1.2, los átomos en coordinación tetraédrica representados en color rojo están localizados en las esquinas del tetraedro TO_4 , y los segmentos negros que los unen representan a los átomos de oxígeno. Como puede apreciarse, estas *SBU* pueden contener hasta 16 T-átomos. La celda unitaria contendrá el mismo número de *SBU*, aunque en algunos materiales, de forma excepcional, pueden presentar diferentes combinaciones de estas dentro del enrejado de la zeolita.

La concatenación espacial de las unidades de construcción secundarias da lugar a las unidades de construcción terciarias. Estas corresponden a capas eventualmente conectadas para generar la estructura de la zeolita con su característico sistema de poros.

En resumen, la concatenación espacial de los diferentes tipos de unidades de construcción genera dos tipos de estructuras:

- La estructura de un sistema de poros internos compuesto por cajas interconectadas,
- La estructura de un sistema de canales que pueden ser *uni*, *bi* y tridimensionales, característicos de cada estructura zeolítica en particular.

Debido a su estructura microporosa, las zeolitas poseen una superficie interna extremadamente grande en comparación con su superficie externa. Como característica adicional muestran una estructura microporosa abierta, que permite en determinadas condiciones la transferencia de sustancia entre el espacio cristalino y el medio circundante. Las dimensiones de los poros permiten que se produzca únicamente a través de ellos la transferencia de aquellas sustancias cuyas dimensiones moleculares sean inferiores a un cierto valor crítico (tamiz molecular), característico de cada estructura zeolítica.

La base de datos de la Comisión de Estructuras de la Asociación Internacional de Zeolitas (*The database of the Structure Commission of the International Zeolite Association*) establece los criterios de unificación de la estructura de las zeolitas. Esta base de datos suministra información sobre todos los tipos de estructuras zeolíticas, incluyendo la información cristalográfica, los esquemas de todos los tipos de estructuras, los patrones simulados de difracción, por el método de polvo para los materiales representativos, y las referencias relevantes [Baerlocher].

La relación Si/Al es una de las características fundamentales en la estructura y composición de una zeolita, pues de la misma dependen propiedades tales como la acidez, la estabilidad térmica y el carácter hidrofóbico/hidrofílico., etc.

1.1.4. Clasificación de las zeolitas

A lo largo de la historia han existido varios criterios utilizados para la clasificación de las zeolitas. De todos ellos mencionaremos solo los más importantes: el criterio de clasificación basado en las características morfológicas [Bragg 1937]; el punto de vista que recurre a la estructura del cristal como sistema clasificatorio [Meier 1968, Barrer 1982, Meier y Olson 1988]; el método que atiende al diámetro efectivo de los poros [Flanigen 1976, Topsoe *et.al.*]; y, por último, el criterio que tiene en cuenta su composición química [Flanigen 1980]

Si nos detenemos en el criterio de clasificación basado en la morfología empleado por Bragg [Bragg 1937], comprobamos que se fundamentaba en la apariencia macroscópica cristalina. Desde este punto de vista las zeolitas eran clasificadas en fibrosas (natrolita, thomsonita, edingtonita, etc.), laminares (heulandita, brewsterita, mordenita, philipsita, etc.), y aquellas otras que presentaban una apariencia cúbica o robusta de la estructura del enrejado (chabacita, faujasita, etc.). Esta clasificación inicial basada en las propiedades físicas, sostenida por Meier y Olson [Meier y Olson 1978], fue posteriormente modificada por Barrer [Barrer 1982], tomando en consideración las unidades de construcción secundarias (SBU) presentes en estos materiales; ello permitió categorizar a la mayoría de las topologías de los materiales zeolíticos conocidos.

Tabla 1.1 Clasificación de las estructuras atendiendo a las unidades de construcción secundarias [Breck 1994]

Número de tetraedros enlazados	Unidades de construcción secundarias (SBU)	Descripción
4	Anillo de 4 oxígenos	S4R
5	Anillo de 5 oxígenos	S5R
6	Anillo de 6 oxígenos	S6R
8	Anillo de 8 oxígenos	S8R
8	Anillos de 4-4 oxígenos	D4R
12	Anillos de 6-6 oxígenos	D6R
16	Anillos de 8 - 8 oxígenos	D8R

Un criterio de clasificación de las zeolitas, más actual que los anteriormente mencionados, se muestra en la Tabla 1.1. Este criterio se basa en las unidades de construcción secundaria que componen la estructura de una zeolita [Breck 1994]

Si seguimos la opinión de Flanigen [Flanigen 1976] y Topsoe [Topsoe], que se fundamentaba en el diámetro efectivo de los poros, las zeolitas se pueden clasificar en zeolitas de poros pequeños, zeolitas de poros de tamaño medio y zeolitas de poros grandes, tal como se ilustra en la tabla 1.2.

Tabla 1.2. Clasificación de las zeolitas de acuerdo al tamaño de poros [Chica]

Clasificación de las zeolitas	Número de átomos de T en el anillo abierto	Diámetro de poros (nm)	Algunos ejemplos de zeolitas
Pequeños poros	8	$3 < \theta < 5$	Erionita, A, ITQ-3, Chabacita, Philipsita
Poros medios	10	$5 < \theta < 6$	ZSM-5, ZSM-11, ITQ-1
Poros grandes	12	$6 < \theta < 9$	X, Beta, Omega, mordenita, ITQ-7, ITQ-21
Poros extra grandes	18	$\theta > 9$	MCM-9, VIP-5, ITQ-33

La forma y el tamaño del orificio del poro depende en opinión de Szostak [Szostak] de:

- La configuración de los T-átomos, los átomos de oxígeno y su disposición relativa.
- La relación Si/Al presente en la estructura.
- El tamaño de los cationes compensadores de carga.
- La localización de los cationes compensadores de carga.
- La temperatura a la que esté el sistema.

De la observación de las tablas 1.1 y 1.2 se deduce que el diámetro de los poros y canales está caracterizado por el tamaño del anillo que define el poro y por el número de átomos *T* presentes en el anillo.

La clasificación propuesta por Flanigen [Flanigen 1980], basada en la composición química, fue realizada desde el punto de vista de la relación Si/Al (tabla 1.3).

Tabla 1.3. Clasificación de las zeolitas considerando la relación Si/Al [Flanigen 1980]

Clasificación	Relación Si/Al	Ejemplos
Zeolitas de baja sílice	1,0 - 1,5	A, X
Zeolitas de sílice intermedia	~2,0 – 5,0	Zeolitas naturales: <i>Chabasita, Erionita, Mordenita, Clinoptilolita</i> Zeolitas sintéticas: <i>L, Y, Omega, Mordenita de poros grandes.</i>
Zeolitas de alta sílice	~10,0 - 100	Por síntesis directa: Por modificación termoquímica de enrejado: <i>Mordenita, erionita, variante silícea de la zeolita Y</i>
Tamices moleculares de silicio	> 100	Silicalita

Además de las características señaladas por estos criterios de clasificación de las zeolitas, existen otros rasgos distintivos que se exponen en las páginas introductorias del “Atlas of Zeolite Framework Types” [Baerlocher].

1.1.5. Nomenclatura

La denominación de las zeolitas ha pasado por diversas etapas y ha sido algo confusa. Las zeolitas naturales han recibido con frecuencia su nombre del mineral típico, que no suele tener relación alguna con su estructura o con su composición. En ocasiones, han tomado su denominación del lugar donde fue hallado el mineral. Otras veces su designación se debe al científico que las descubrió.

En un principio no existía una nomenclatura sistemática para designar a las diferentes estructuras zeolíticas sintéticas. Su denominación se hacía de forma arbitraria, basándose, bien en el nombre comercial del grupo de investigación, bien en el método de síntesis o bien en el de la composición, aunque presentaran la misma configuración de tetraedros. En los casos en que el material obtenido era isoestructural y provenía de una zeolita natural⁽²⁾, esta podía ser nombrada según la zeolita natural. Los primeros materiales zeolíticos sintéticos, elaborados en los laboratorios de la Union Carbide [Breck 1956, Milton 1959], emplearon el alfabeto latino A, X, Y, L, etc., para nombrar a las zeolitas. El empleo del alfabeto griego fue iniciado por la Mobil Oil y la Unión Carbide, denominando así a las zeolitas alpha, beta y omega, [Wadlinger 1967 y 1968, Dwyer]

De la misma forma, en la literatura científica encontramos un inmenso número de acrónimos, por ejemplo: ZSM-5, ZSM-11 (Mobil Oil), LZ-210, AIPO, SAPO, MeAPO, etc. (Union Carbide), para nombrar a las zeolitas.

Para solucionar este problema la Comisión de Nomenclatura de Zeolitas de la IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*), y la Asociación Internacional de Zeolitas (IZA) establecieron un conjunto de normas cuyo objetivo era la designación precisa de las estructuras zeolíticas. El Atlas de Tipos de Estructuras de Zeolitas, publicado por la Comisión de Estructuras de la Asociación Internacional de Zeolitas (*Atlas of Zeolite Structure Types*) [Meier-Olson 1978], en su primera edición, asigna un código de tres letras mayúsculas (*FTC: Framework Type Code*, siglas en inglés) a los tamices moleculares con topología similar. Este código sirve para identificar la topología de una estructura conocida, con independencia de su composición, de la distribución de átomos en coordinación tetraédrica (Si, Al, Ga, Ge, B, Be, etc.), de las dimensiones de la celda o de su simetría [Barrer 1979]. Los códigos son asignados para estructuras establecidas, que satisfacen las reglas de la Comisión de Estructuras de la Asociación Internacional de Zeolitas. Ejemplos ilustrativos son los códigos FAU para todos aquellos tamices moleculares con topología de faujasita, como son las zeolitas X e Y, o el caso de AFI, para los aluminofosfatos con topología de AIPO₄-5 [Flanigen 2001]

² Zeolita natural: se dice de los tectosilicatos de origen natural.

1.1.6. Propiedades de las zeolitas.

En su artículo “*Zeolites Molecular Sieves*” Breck [Breck 1974] enumeró las propiedades características de las zeolitas, aunque estudios posteriores [Chica] enriquecen el número y el contenido de las mismas:

- Una alta superficie específica.
- Poros de dimensiones moleculares.
- Alto grado de hidratación.
- Posibilidad de modular las propiedades electrónicas de los sitios activos.
- Baja densidad y un gran volumen accesible cuando están deshidratadas.
- Estabilidad de la estructura cristalina de muchas de ellas, aún en el estado deshidratado.
- Propiedades de intercambio catiónico.
- Propiedades físicas tales como la conductividad eléctrica.
- Adsorción de gases y vapores.
- Propiedades catalíticas.
- Carácter ácido-base.

Las propiedades por las que las zeolitas son más ampliamente empleadas están relacionadas con su estructura, con la composición del cristal y con su morfología, es decir, con la forma y el tamaño de sus poros y cavidades. Muchas de estas propiedades son especialmente deseables para numerosas aplicaciones. Entre esas propiedades destacamos su capacidad de intercambio catiónico, la propiedad de adsorción y la estabilidad química. A continuación, abordaremos algunas de ellas:

Separación y adsorción

Las zeolitas fueron introducidas en 1954 por primera vez en aplicaciones industriales de separación y purificación, siendo comercialmente significativos los procesos de adsorción en la mitad de la década de los '60 y los de purificación de H₂ en la década de los '70

En los procesos de separación, la estructura porosa de la zeolita puede ser empleada para tamizar las moléculas de ciertas dimensiones y permitir, en función de ello, su entrada en los poros. Esta propiedad puede ser ajustada por modificación del sustrato.

Como hemos indicado anteriormente, debido a la presencia de átomos de alúmina en coordinación tetraédrica (T-átomos) en la estructura de las zeolitas, estas presentan una carga negativa en la estructura, que debe ser compensada por cationes, los cuales originan un fuerte campo electrostático en la superficie interna de las mismas. Estos cationes se pueden intercambiar de forma

espontánea o inducida. Las propiedades de adsorción están estrechamente relacionadas con el tipo, el número y la posición de estos cationes accesibles. Estas posiciones son los sitios de adsorción. No está aun plenamente esclarecido si la estructura del enrejado desempeña algún rol específico en la capacidad de adsorción y en la selectividad de forma.

La propiedad de selectividad de forma de las zeolitas es el fundamento en el que se basa su empleo en el proceso de adsorción molecular. La cualidad que poseen para adsorber preferencialmente ciertos tipos de moléculas, frente a otras que son excluidas, demuestra su capacidad para ser utilizadas como tamices moleculares en un amplio abanico de aplicaciones.

Este proceso de separación puede manifestarse desde el momento en que la forma y el tamaño de los poros limitan el acceso o, en otros casos, cuando ciertos tipos de moléculas penetran en la zeolita, aunque no todas se difunden a través de los canales con la misma celeridad [Hurst]. La purificación de *para-xileno* por la silicalita es uno de los ejemplos de esta propiedad. [Van Vu]

Los procesos de adsorción y separación tienen lugar en la superficie de los materiales zeolíticos y están determinados por la diferente rapidez de migración de diversos compuestos a lo largo de la superficie del absorbente, debido a la diversidad en la intensidad de sus interacciones con la superficie y a los efectos estéricos [Xu].

Una explicación detallada de los orígenes del potencial de adsorción se encuentra en el libro de García y Pérez-Pariente [García]. Desde su punto de vista, la alta eficiencia de adsorción de las zeolitas está relacionada con la gran superficie interna que esta posee. Cuando el tamaño del poro disminuye, se produce un incremento significativo del potencial de adsorción, ocasionado por el solapamiento de los potenciales de las paredes del poro. Así, para un mismo adsorbato, la interacción con las paredes del poro es mayor cuanto menor es el tamaño del poro y, por tanto, mayor el confinamiento de la molécula adsorbida.

Un ejemplo clásico es la separación de O_2 y N_2 a partir del aire. En este proceso la separación explota la diferente fortaleza de la interacción entre los componentes del adsorbato y el adsorbente, fundamentado en las diferentes polaridades entre estas dos moléculas [Salla Cabau]

En zeolitas modificadas la interacción entre el momento cuadrupolar de las moléculas de la mezcla y los cationes compensadores de la estructura electrostática de la zeolita condicionan el resultado de este ejemplo clásico. Si estimamos que el momento cuadrupolar de la molécula de N_2 (0,031 nm) es tres veces superior al momento cuadrupolar de la molécula de O_2 (0,01 nm), la interacción electrostática con la molécula de N_2 es tres veces mayor que con la molécula de O_2 . [Salla Cabau]

Intercambio catiónico

El intercambio catiónico es un proceso químico reversible, en el cual se manifiesta la transferencia de iones a través de una frontera entre dos sustancias, usualmente una fase sólida insoluble y una solución.

En las zeolitas, consideradas como aluminosilicatos, debido a la sustitución isomórfica en la red de cationes Si^{4+} por Al^{3+} , estas estructuras poseen una carga estructural negativa. Para compensar este exceso de carga, la zeolita incorpora cationes, tales como Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , etc., en posiciones específicas dentro de los canales los cuales originan un fuerte campo electrostático en la superficie interna. Estos cationes son necesarios para equilibrar la carga de la red aniónica originada por la coordinación tetraédrica de $[\text{SiO}_4]^{4-}$ y $[\text{AlO}_4]^{5-}$ conectados por medio de átomos de oxígeno. Cuando el material zeolítico intercambiador iónico está en contacto con una solución usualmente acuosa, estos cationes, en determinadas posiciones extrarred y en función de su accesibilidad, pueden ser reemplazados por una cantidad estequiométricamente equivalente de otros iones [Inglezakis, 2006].

La propiedad de intercambio catiónico está relacionada con el tipo, el número y la posición de estos cationes extrarred, ubicados en sitios específicos dentro de los canales. Así, la presencia de cationes extrarred tiene una gran influencia en las propiedades de intercambio catiónico de las zeolitas [Pirngrube *et.al.*]. Desde este punto de vista, las estructuras con una baja relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ y mayor accesibilidad al volumen interno son potencialmente las de mayor capacidad de intercambio catiónico. A través del intercambio catiónico otros cationes pueden ser incorporados en el sistema y por esta vía pueden ser modificadas sus propiedades catalíticas.

De acuerdo con Breck [Breck 1974] y corroborado posteriormente por Top [Top], la manifestación del intercambio catiónico depende de:

- La naturaleza de los cationes, su tamaño, y su carga, tanto en la especie anhidra como hidratada.
- La temperatura a la cual se verifica el proceso, así como cualquier tratamiento térmico del material zeolítico antes del proceso de intercambio.
- La concentración de cationes en la solución.
- Los aniones asociados con el catión en la solución.
- El solvente.
- Las características estructurales de la zeolita en particular y su relación Si/Al.

Teniendo en cuenta estos parámetros, las zeolitas presentan características muy atractivas para su empleo como intercambiadores iónicos, que en palabras de Qureshi [Qureshi] podemos resumir afirmando que:

- Es el material mejor caracterizado para su empleo como intercambiador iónico.
- A diferencia de las resinas orgánicas, no aumentan su volumen de forma significativa cuando están en contacto con un medio acuoso.
- Las dimensiones de la celda unidad no varían significativamente en función de la carga o del tamaño del ion presente en el intercambio.
- La interconexión de las unidades de construcción secundaria en el enrejado crea un conjunto bien definido de limitaciones para el paso de los iones a través de la estructura, mostrando así sus propiedades de tamiz molecular. En la zeolita A los iones deben pasar a través de un anillo de 8 oxígenos (S8R) con unas dimensiones de 0,41 nm. Para una estructura tipo sodalita (SOD), los iones deben hacerlo a través de un anillo de 6 oxígenos (S6R) con unas dimensiones de 0,26nm.
- La posibilidad de disponer de un material isoestructural permite predecir teóricamente la capacidad de intercambio en proporción relativa a la relación Si/Al presente en la estructura.

Propiedades Catalíticas

Las reacciones catalíticas en las que participan las zeolitas son las que tienen lugar en los sistemas polifásicos. La más importante desde el punto de vista industrial es la catálisis heterogénea. Dentro de ellas hay que destacar las reacciones con moléculas orgánicas, entre las que se pueden mencionar: craqueo, isomerización y síntesis de hidrocarburos. En estas reacciones la estructura zeolítica actúa como la matriz sobre la cual se deposita la fase activa (metales activos o reactivos) y la que permite optimizar sus propiedades catalíticas. Como matriz, puede contribuir a promover una serie de reacciones catalíticas, entre las que señalamos:

- a) Reacciones ácido-base, en la que los productos de reacción dependen de las propiedades ácido-base del catalizador empleado. En ellas se manifiesta una transferencia protónica entre el catalizador y el sustrato. Por ejemplo, cuando se utilizan catalizadores ácidos se pueden obtener p-xilenos a partir de la reacción de alquilación del tolueno con metanol. Con el empleo de catalizadores con propiedades básicas, a partir de la reacción de alquilación del tolueno con metanol se puede obtener estireno y etilbenceno. [Gómez-Martín].
- b) Reacciones de metal inducido. Son reacciones catalíticas en fase gaseosa inducidas por zeolitas intercambiadas con metales de transición, como por ejemplo el proceso de la hidrogenación del benceno para la producción de ciclohexano (CH) [Tsai].
- c) Reacciones como catalizadores sólidos ácidos. Este procedimiento se emplea en procesos como el craqueo de hexano [Kubota].

La manifestación de las propiedades catalíticas de las zeolitas tiene lugar en las cavidades del material, lo que permite un mayor grado de control del producto. Su empleo como materiales de partida para la preparación de catalizadores está a su vez muy relacionado con otras dos propiedades intrínsecas de estas estructuras:

- Su estructura porosa con dimensiones moleculares.
- Su capacidad de intercambio catiónico.

Estas dos propiedades determinan que las zeolitas puedan ser catalizadores selectivos de forma por exclusión de reactivos competidores en base al diámetro de la molécula o por la selectividad del estado de transición.

La acidez superficial de la zeolita es una propiedad importante en su empleo como catalizador, para lo que es imprescindible distinguir [Weitkamp 2000]:

- La naturaleza de los sitios. Sitios ácidos de Brønsted y sitios ácidos de Lewis.
- La densidad de concentración de los sitios.
- La fortaleza o la distribución de la fortaleza de los sitios.
- La ubicación precisa de los sitios.

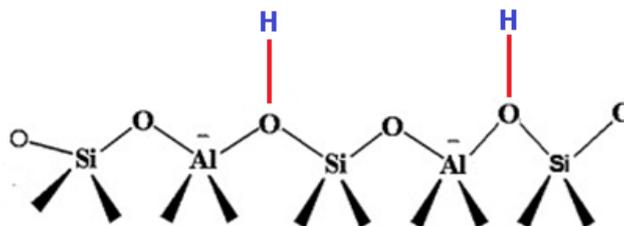
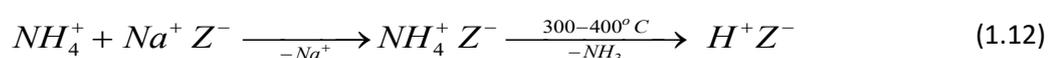


Figura 1.3. Sitios ácidos de Brønsted como se presentan en las zeolitas

La propiedad catalítica de una zeolita puede ser modificada por intercambio de los cationes compensadores de carga en los canales y cavidades. De este modo, los iones sodio Na^+ , a través de diferentes procesos, son reemplazados por protones H^+ que forman enlaces con los aniones oxígeno cargados negativamente. Esto contribuye a la manifestación de sitios ácidos de Brønsted (OH), más activos en reacciones de craqueo catalítico y de isomerización. [Ward, Santen, Poduval]

Los sitios ácidos de Brønsted son preferibles por su fortaleza, puesto que, con independencia del proceso de formación, su naturaleza química es la misma. Una reacción típica de formación de este tipo de sitios ácidos comprende el intercambio catiónico en solución acuosa con una sal de amonio, seguido de una descomposición térmica de los iones amonio dentro de la zeolita:



Las propiedades catalíticas también pueden ser exacerbadas por incorporación durante el acto de síntesis de otros cationes, tales como el titanio en posiciones tetraédricas durante la síntesis de la ZSM5 [Jin 2007], o la incorporación de ZnO en la zeolita beta [Katkar].

El hecho de que la zeolita presente poros de dimensiones moleculares determina que, al actuar como tamiz molecular, ejerza una influencia estérica en la reacción al controlar el acceso de los reactivos y productos por exclusión de los reactivos competitivos. En estas condiciones se manifiesta la catálisis selectiva de forma, bajo cuya denominación se incluyen todos los efectos en los que la reacción catalizada heterogéneamente depende del tamaño de poros o de la arquitectura de poros del catalizador microporoso [Weitkamp 2000].

Las principales aplicaciones industriales de esta propiedad se encuentran en el empleo de zeolitas sintéticas con una alta actividad y selectividad en un amplio rango de reacciones en el refinado de hidrocarburos, en la producción de combustibles sintéticos, en la industria petroquímica, etc.

1.1.7. Síntesis hidrotérmal de zeolitas

Según Dere [Dere 2013], los primeros esfuerzos en la síntesis de zeolitas fueron realizados a mediados del siglo XIX, en el año 1848 por Wöhler *et.al.*, al recristalizar *apofilita* a temperaturas en el rango entre 180 - 190 °C bajo presiones entre 10^6 - $1,2 \cdot 10^6$ Pa. En estos intentos se trató de reproducir e imitar las mismas condiciones que daban lugar en la naturaleza a la aparición de estos substratos: temperaturas superiores a 200 °C y elevadas presiones.

Por su parte, Breck [Breck 1974], menciona que la primera síntesis de zeolitas en un laboratorio se debe a St. Claire Deville ³, quien, en el año 1862, obtuvo la levinita (LEV) por calentamiento de un gel, obtenido al hacer reaccionar silicato de potasio y aluminato de sodio en una ampolla de vidrio. Jihong Yu [Yu] indica que la obtención de analcima (ANA) fue desarrollada por Schulten ⁴ en el año 1882, en similares condiciones hidrotérmal. A partir de estas primeras síntesis tuvieron lugar otros intentos con baja reproducibilidad y no bien caracterizados, pero es imposible verificar su autenticidad.

En la década de los años 30 del siglo pasado, Richard Barrer y J. Sameshima realizaron profundos estudios acerca de la síntesis de zeolitas y de su capacidad de adsorción, siendo pioneros en esta línea. La primera síntesis bien documentada, desde el punto de vista de la caracterización por difracción de rayos x (método de polvos), se remonta a los trabajos de Barrer [Barrer 1948], quien obtuvo la

³ St Claire Deville, H. Comptes Rendus Acad. Sci.,54, 324, 1862

⁴ Shulten, August Benjamin (Baron) de, *Artificial Alcalcime*, 1881, A, 25, 1882, A., 479.

contraparte sintética de la mordenita natural (MOR) en un proceso de síntesis desarrollado a altas temperaturas y altas presiones [Flank].

En el capítulo 2.1 del trabajo de Yu [Yu] “*Early history of Zeolite Synthesis*” se exponen, de modo resumido, los aspectos cronológicos de la síntesis de zeolitas. Sin embargo, no se conoce ningún uso comercial de las zeolitas hasta el descubrimiento y desarrollo posterior de las zeolitas sintéticas.

Los trabajos de Barrer fueron objeto de interés por parte de la División Linde de La Union Carbide, la cual, en 1949, inició un programa sobre la síntesis de zeolitas, siendo así pionera en la introducción de las zeolitas sintéticas con fines comerciales. Sus investigaciones estuvieron dirigidas a la adsorción con propósitos de purificación de aire, separación y catálisis.

Milton y colaboradores [Milton 1959] fueron los primeros en desarrollar la síntesis de zeolitas a temperaturas relativamente inferiores a los estudios iniciales, obteniendo en 1959 las primeras zeolitas A y X. Para ello emplearon geles reactivos de aluminosilicatos en presencia de cationes de metales alcalinos a temperaturas próximas a 200 °C, y presión autógena. Este método se potenció tras el descubrimiento de depósitos de zeolitas naturales que se habían desarrollado a bajas temperaturas.

Los proyectos de la Union Carbide Corporation involucran a Robert M. Milton y D. W. Breck. El primero de ellos, inspirado en los trabajos de síntesis de Barrer, inició los estudios en este campo y posteriormente sintetizó, junto a Breck, en los laboratorios de la “*Linde Air Products Division of Union Carbide Corporation*” algunos de estos materiales sintéticos. El resultado de estos estudios fueron las diferentes especies zeolíticas (A, X, Y) que no presentan homólogo natural. Estas zeolitas fueron obtenidas con las materias primas disponibles en aquella época, en condiciones de bajas temperaturas y bajas presiones, al contrario de las síntesis precedentes [Flanigen 2001a].

En 1953, la zeolita *Linde Type A* (LTA), fue la primera zeolita sintética en ser comercializada a escala industrial, como adsorbente para remover las impurezas que generaba el oxígeno presente en la producción de argón en las plantas de la Unión Carbide [Milton, 1968].

Posteriormente, en 1954, como consecuencia de sus propiedades de intercambiador iónico, la zeolita LTA es introducida en la composición de los detergentes para reemplazar a los compuestos de fosfatos en la remoción de los iones Ca^{2+} y Mg^{2+} por intercambio selectivo. Por otra parte, la zeolita X es empleada a escala comercial en el craqueo catalítico. Un poco más tarde, algunas trasnacionales como la Mobil Oil y la Exxon obtuvieron nuevas zeolitas sintéticas con una relación Si/Al en el rango 2 a 5, que fueron ampliamente utilizadas en la separación y purificación de gases, los procesos catalíticos asociados al craqueo de hidrocarburos, la industria petroquímica y el intercambio catiónico [Barrer 1982].

La tabla 1.4 muestra la cronología del desarrollo de algunas zeolitas sintéticas por la Union Carbide Corporation.

Tabla 1.4: Cronología de resultados en el desarrollo de algunas zeolitas sintéticas por la Union Carbide Corporation.

Fecha	Resultados
1950	Síntesis de zeolita A y X con alta pureza
1953	Solicitud de patente para las zeolitas A y X.
1954	Descripción de la estructura de las zeolitas A y X
1956	Zeolita X con una alta relación Si/Al, denominada zeolita Y
1956	Publicación de la estructura de la zeolita A [Reed y Breck, 1956]
1958	Publicación de la estructura de la zeolita X
1959	Concesión de la patente de las zeolitas A y X [Milton, 1959]

A finales de la década de 1950 son descubiertos los primeros yacimientos de zeolitas naturales, idóneos para ser explotados por su extensión, lo que permitió la comercialización de zeolitas naturales, tales como la clinoptilolita (CLI) y la chabacita (CHA) en aplicaciones como absorbentes [Vermeiren]. Existen 46 tipos diferentes de zeolitas naturales conocidas. No obstante, el hecho de que las zeolitas naturales no presenten fases puras y muestren diferentes grados de contaminación de especies químicas, tales como cuarzo, vidrio amorfo, etc., las convierte en potencialmente no aptas para su aplicación directa en algunos procesos y, por ello, son excluidas de muchas e importantes aplicaciones comerciales. Esa es la razón por la que, desde entonces hasta la actualidad, se han venido desarrollando diversos trabajos de investigación dirigidos a la obtención de zeolitas “a medida” que puedan satisfacer las necesidades industriales.

En el año 1961 Barrer y Denney [Barrer 1961] obtuvieron la síntesis de zeolitas empleando iones alquilamonio. Ellos habían notado que la adición de iones alquilamonio al gel de sodio-aluminosilicato permitía incrementar la relación Si/Al. Casi de forma paralela, se inician estudios de síntesis en la Mobil Oil Co., utilizando moléculas orgánicas, lo cual fue posteriormente reportado por Kerr [Kerr 1966a, Kerr 1966b].

Con el empleo de las especies orgánicas direccionadoras de estructuras, basadas en aminas orgánicas y sales de amonio cuaternario durante el acto de síntesis hidrotermal, se logró el incremento de la relación Si/Al y ello contribuyó al descubrimiento de zeolitas sintéticas de alta sílice. Este resultado fue reportado en 1967 con la síntesis de la zeolita β (BETA) [Wadlinger]. El final de la década

de los sesenta, marca un hito en el pleno establecimiento de las aplicaciones comerciales de las zeolitas.

A comienzos de la década de los 70 del pasado siglo, se obtienen nuevas estructuras de alta sílice, como las Zeolite Socon Mobil (ZSM), acrónimo que designa las estructuras de silicatos y aluminosilicatos propuestos por Mobil Oil. En 1972 Argauer obtiene la ZSM-5 [Argauer], en 1973 se reporta la ZSM-11 [Chu], en 1977 la ZSM- 21 [Plank *et.al.*] y en 1978 la ZSM-34 [Dwyer y Jenkins, Flanigen 2001].

Los trabajos de investigación para obtener una estructura más rica en silicio contribuyeron a la síntesis de un tamiz molecular de estructura semejante a la ZSM-5, cuyo enrejado estaba constituido exclusivamente por sílice; por lo que se la denominó silicalita-1 [Grose *et.al.*; Flanigen y *colab*, 1978], posteriormente, en 1979, se obtiene la silicalita-2 de estructura similar a la ZSM-11 [Bibby].

Desde los años 1970, los laboratorios de la Union Carbide, bajo la estrategia de buscar nuevas composiciones en las estructuras del enrejado, más allá de los conocidos aluminosilicatos zeolíticos y de los tamices moleculares de sílice, consideraron como punto de partida el análisis de la Tabla Periódica. Estos trabajos tienen su fundamento en los principios de la química de los cristales y en la conocida química del cristal de los óxidos del enrejado. En sus conclusiones se estimó que los cationes aluminio y fósforo debían ser los primeros elementos tenidos en cuenta [Flanigen 1987]. Desde entonces se conoce la existencia de materiales con una estructura similar a la de las zeolitas, que por su composición no son aluminosilicatos clásicos, dado que en su enrejado tridimensional intervienen otros elementos además del Si, Al y O.

En la década de los 80 del pasado siglo, la sustitución isoelectrónica de 2Si por Al + P permitió el descubrimiento de un amplio rango de estructuras denominadas aluminofosfatos [Wilson *et.al.* 1982a y 1982b, Flanigen 1988]. En estas estructuras se manifiesta una secuencia alternante Al - O - P (Al³⁺ y P⁵⁺), unidos por 4 átomos de oxígeno de carga O²⁻ pertenecientes a dos tetraedros. Los silico-aluminofosfatos son reportados por Lok [Lok *et.al.*] Más adelante, fueron dados a conocer otros materiales fosfáticos como los conocidos “metalofosfatos” MeAPO [patentes de Wilson 1986, Messina, Barger] en los que Me es, por lo general, un metal del grupo II de la tabla periódica (Ca, Zn, Sr, B, Mg, etc.) y, como excepción, la forma trivalente del Fe.

Las estructuras MeAPO constituyen la primera evidencia de la incorporación de cationes divalentes en la estructura del enrejado microporoso [Flanigen 1987]. La inclusión de metales divalentes que sustituyen preferencialmente al Al³⁺ más que al P⁵⁺ origina una carga negativa del enrejado, por lo cual estas estructuras manifiestan la capacidad de intercambio catiónico. Capacidad que no se manifiesta, como era de esperar, cuando el metal incluido es trivalente.

La inclusión en el enrejado de las estructuras MeAPO y MeASO de cationes presentes en el cuerpo humano, como oligoelementos (Ej. Zn^{2+} , Si^{4+}), así como de otros elementos importantes en la composición y estructura del cuerpo (Ej. P^{5+} y Ca^{2+}), convierten a estas zeolitas en potenciales candidatos para su empleo como biomateriales [Jacas-Rodríguez *et.al.*, González *et.al.*, Piña-Barba *et.al.*]

También son conocidos los resultados en la obtención de estructuras, en cuyo enrejado estén presentes Ge y Ga [Holland, Wilson 1982, Rocha]. Más recientemente, se reporta la obtención de la ITQ-37, el primer material con estructura similar a una zeolita, en cuyo enrejado se manifiesta la sola presencia de germanio y silicio en coordinación tetraédrica, empleando como agente direccionador de la estructura un compuesto orgánico quiral [Sun *et.al.*]. Posteriormente, se obtiene su síntesis empleando como agente direccionador un compuesto orgánico aquiral [Qian].

Los esfuerzos desarrollados por diferentes grupos de investigación en la obtención de nuevos materiales con estructura similar a una zeolita han permitido a fecha de diciembre de 2019 el reconocimiento de 248 tipos diferentes de estructuras zeolíticas por la Comisión de Estructuras de la Asociación Internacional de Zeolitas (*International Zeolite Association Structure Commission*), de los cuales 176 aparecen en la sexta edición del *Atlas of Zeolite Framework Types*. [Baerlocher 2007]. Todo lo anterior pone de manifiesto la existencia de considerables esfuerzos dirigidos a la obtención de zeolitas “a medida”.

Hoy en día, los estudios sobre la síntesis de las zeolitas están, en su mayor parte, dirigidos a la búsqueda de reactivos y materiales de partida de bajo coste o al empleo de materiales de desecho, así como a la implementación de modernos procedimientos altamente efectivos para su preparación [Adamczyk, Cundy, Ríos, Dere, Askari, Meng].

La síntesis y estructura de las zeolitas ha sido revisada ampliamente en las tres últimas décadas. Este hecho se pone de manifiesto en numerosos informes en la literatura científica [Bajpai, Itabashi, Davis 1992, Byrappa, Robson, Murayama, Yu, Li-Yang, Nazila, Moliner, Petrov, Askari, Simancas, Oleksiak] y otros, a partir de los cuales se deduce que, en la formación de estructuras zeolíticas, los resultados finales al acto de síntesis están influidos por factores termodinámicos, factores cinéticos y de otra índole, como los siguientes:

- La naturaleza de los reactivos y su pretratamiento.
- La forma de preparación de la mezcla reactiva y su composición global.
- Homogeneidad o heterogeneidad de la mezcla.
- Envejecimiento de los geles.
- Siembra de cristales.

- Agregado de aditivos especiales.
- Uso de bases orgánicas.
- Efecto direccionador de la estructura promovido por los cationes.
- Temperatura y presión.

El efecto de estos factores no puede ser generalizado en todos los casos, pues depende de la estructura zeolítica sintetizada. Los tres primeros factores, que muestran la historia concreta del proceso de síntesis de que se trate, revelan que la nucleación no siempre está controlada por variables termodinámicas como la composición, la temperatura y la presión. Pueden aparecer factores aleatorios, en los que la presencia de precursores para la formación de una estructura determinada, influenciada por la naturaleza y el orden de agregado de los reactivos, desempeña un papel fundamental [Yu, Cubillas y Anderson].

Las variables cinéticas son las de mayor incidencia, debido a que la mezcla de reacción es por lo general heterogénea y metaestable en los productos obtenidos durante una síntesis hidrotermal. En palabras de Cundy [Cundy y Cox], es posible alcanzar resultados análogos, a partir de los cálculos realizados sobre la base del modelo de equilibrio de Lowe [Lowe]. El proceso de nucleación en tal caso, parece estar determinado por la regla de las transformaciones sucesivas de Ostwald [Cundy y Cox]. Durante la síntesis hidrotermal se presenta, por lo general, una competición entre las fases coexistentes, las cuales son concurrentes o sucesivamente polimerizadas. En correspondencia con la regla de Ostwald, cuando las fases competitivas aparecen, se manifiesta una tendencia a cristalizar la fase menos estable en primer lugar y, posteriormente, a producir un tránsito de esta hacia otras fases más estables en secuencia hacia la más estable de todas.

Con independencia de todo lo anterior, un proceso típico de síntesis hidrotermal que se desarrolla en el intervalo de temperaturas entre 90°C y 190°C está compuesto de las siguientes etapas [Flanigen 1978, Yu, Cundy y Cox]:

1. Una mezcla de reactivos en medio acuoso que contienen los iones formadores de la estructura, tales como Si, Al, P, Ga, Zn, etc., en un medio de pH regularmente básico, aunque algunas síntesis de zeolitas tienen lugar en medio ácido, con presencia de agentes direccionadores de estructuras como cationes inorgánicos (Li^+ , Na^+ , K^+) y/o especies inorgánicas solubles como por ejemplo amonios cuaternarios [Corma]. Esto lleva a la formación de una fase heterogénea, parcialmente reactiva. La naturaleza de esta fase amorfa linda con un gel y puede llegar hasta un coloide en la llamada "solución clara de síntesis" [Mintova 1999].
2. Calentamiento de la mezcla reactiva a presión autógena en un reactor. Este calentamiento puede estar precedido por un periodo de envejecimiento.

3. Formación de una “segunda fase amorfa” en un pseudo-equilibrio con la fase de solución [Cundy 2005], lo cual pone de manifiesto que en esta fase de solución existe un orden de corto alcance, debido a los efectos estructurantes de los cationes en la solución. [Yang, Wakihara, Kosanovic].
4. Con posterioridad al periodo de inducción, tiene lugar la formación de núcleos, pudiendo ser detectada la aparición de productos zeolíticos cristalinos.
5. Todo el material amorfo es reemplazado gradualmente por una masa similar de cristales de zeolita, como consecuencia del crecimiento de la fase zeolítica a expensas del sólido amorfo. Los cristales de zeolita son recuperados tras una secuencia de procesos de filtrado, lavado y secado.

Esta secuencia de etapas está bien definida para un gran número de procesos de síntesis de diversas estructuras zeolíticas, pero, en algunos casos, es casi imposible establecer diferencias entre ellas, tanto por la superposición de estas, como por las excesivas dificultades que se encuentran en el estudio de las síntesis. [Cubillas].

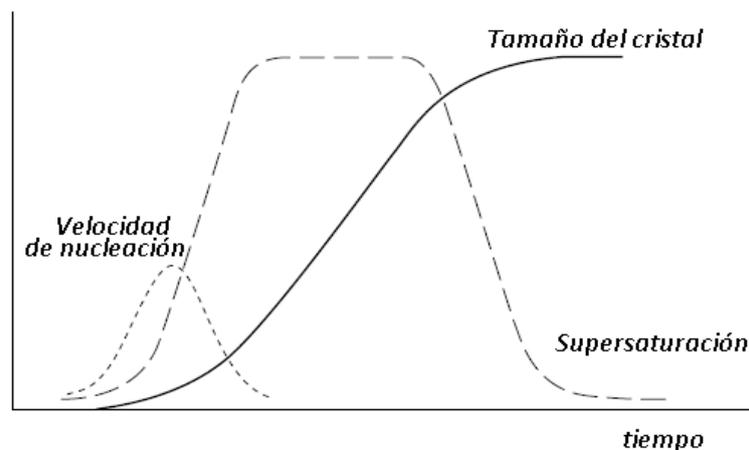


Figura 1.4. Representación esquemática de un proceso de síntesis, mostrando la evolución de la velocidad de nucleación y crecimiento, así como la sobresaturación como una función del tiempo. [Cubillas 2010]

La figura 1.4 muestra la forma típica de una curva de cristalización para la síntesis de una zeolita, donde ambos parámetros, la velocidad de nucleación y la evolución del tamaño del cristal en el sistema, son graficados como una función del tiempo de síntesis.

Puede apreciarse que la nucleación se produce con posterioridad a un periodo de inducción, que, en términos de las etapas mencionadas, comprendería la secuencia del 1 al 3. La velocidad de nucleación aumenta rápidamente, pero luego es casi nula. El crecimiento del cristal tiene lugar a continuación de la formación de los primeros núcleos. La velocidad de nucleación aumenta de forma

exponencial, pero rápidamente alcanza un régimen estacionario antes de disminuir a cero, lo que correspondería al instante en que los nutrientes están exhaustos [Cubillas].

La curva de trazos corresponde a la curva teórica de sobresaturación. La sobresaturación aumenta inicialmente dando lugar a las fases de nucleación y crecimiento. Luego se estabiliza en la misma medida que la velocidad de crecimiento tiende a un estado estacionario y, finalmente, disminuye a cero, lo que se corresponde con el instante en que todos los nutrientes en la solución son incorporados en la fase de crecimiento [Cubillas].

Recientemente, la síntesis directa de materiales zeolíticos ha recibido una esmerada atención, debido a que se han introducido en estos materiales varias funcionalidades con propiedades únicas y aplicabilidad potencial en la industria. El logro de estas funcionalidades se debe al estudio y racionalización de los procesos físicos y químicos implicados en el crecimiento de las zeolitas. En este sentido, puede ser consultado el resumen de Moliner [Moliner]. Aún más reciente es el estudio de Rimer y Oleksiak [Oleksiak 2014] sobre la síntesis de zeolitas en ausencia de agentes orgánicos direccionadores de la estructura, donde se analizan las fuerzas motrices para las transiciones de fases y se exploran los métodos para el control del polimorfismo.

1.1.7.1. Mecanismos de formación

La primera enunciación de los mecanismos de formación durante el acto de síntesis fue dada por Barrer [Barrer *et.al.* 1959]:

“El desarrollo de elaborados patrones espaciales, seguidos por adiciones progresivas de simples tetraedros (Al,SiO)₄ es difícil de imaginar, particularmente en el caso de estructuras de zeolitas muy abiertas. La formación de estas estructuras es, sin embargo, más sencilla de visualizar, si en la solución acuosa cristalizante existen unidades de construcción secundarias en la forma de anillos de tetraedros o poliedros. Estos pueden integrarse en diferentes coordinaciones simples para producir diferentes aluminosilicatos”

Hacia 1960 Flanigen y Breck [Flanigen y Breck 1960] reportan el empleo de la técnica de difracción de rayos x (DRX), para la constatación de la dependencia entre la cristalización y el tiempo de síntesis en procesos de obtención de zeolitas de baja relación Si/Al. Ellos logran describir un período de inducción seguido de una rápida y repentina cristalización. En palabras de Cundy y Cox [Cundy y Cox], los cambios morfológicos observados fueron interpretados como un orden sucesivo del gel, seguido por una repentina cristalización que lleva a la conclusión de que el crecimiento de cristales tiene lugar predominantemente en la fase sólida.

En resumen, los mecanismos de formación de las zeolitas son el resultado de una concatenación compleja de hechos que abarcan la totalidad de las transformaciones, a partir de una estructura

inicialmente aleatoria hasta los inicios de una red cristalina regular y periódica. Cundy y colaboradores en su extenso “review” referido exclusivamente a zeolitas aluminosilicatos [Cundy y Cox] abordan cronológicamente la aparición de diferentes propuestas de mecanismos de formación de los cristales de zeolitas durante el acto de síntesis hidrotermal, que ellos resumen como sigue:

- *Mecanismo de reordenamiento del gel*, mediante el cual la nucleación tiene lugar a través de un proceso de orden progresivo de las entidades presentes hasta la estructura final del cristal.
- *Mecanismo de transformaciones en fase sólida*, en el cual el gel amorfo inicial se entiende como una entidad dinámica, en equilibrio o próximo al equilibrio con la fase líquida. La disolución tiene lugar bajo la acción del calor y el medio. Así, el gel libera especies solubles activas en la solución, a partir de la cual los núcleos se forman y crecen los cristales. Sin embargo, no queda especificada la naturaleza de las unidades que migran.

Se sugiere que, en lo que respecta a la síntesis de zeolitas, el término “transformaciones en fase sólida” debe ser restringido a aquellas conversiones que involucran solamente fases sólidas o fases sólidas y gaseosas. [Cundy y Cox].

- *Mecanismo basado en el modelo de mediación de la solución*, en el cual una fase surge y nuclea de forma heterogénea, por adición a la superficie de los núcleos iniciales de iones aluminato y silicato monoméricos, a expensas de la disolución de una fase menos estable.

1.1.7.2. Aspectos generales para la síntesis de las zeolitas aluminosilicatos

Los aspectos generales para la síntesis de las zeolitas aluminosilicatos pueden resumirse como sigue [Davis 1992]:

- Cuanto mayor sea la temperatura de cristalización, el contenido de agua y la porosidad del substrato zeolítico que cristaliza tienden a ser menores. Las estructuras zeolíticas de mayor volumen poroso (Ej. Faujasita: FAU, Chabacita: CHA) cristalizan a temperaturas inferiores a 100°C. Las de mayor contenido de silicio, como las estructuras MOR, MFI, etc., requieren mayor temperatura.
- A mayor alcalinidad de la mezcla reactiva, menor es la relación Si/Al del producto sintetizado.
- En correspondencia con la ley de transformaciones de Ostwald, la primera especie producida (la menos estable termodinámicamente), puede ser progresivamente reemplazada por otras especies más estables, y así de forma sucesiva hasta la aparición de la fase más estable del sistema desde el punto de vista termodinámico. Este comportamiento es observable para una composición determinada de la mezcla reactante con el aumento del tiempo y la temperatura de cristalización.

- Generalmente se incorpora en la estructura casi todo el aluminio presente en la mezcla reactiva, quedando cantidades variables de silicio en solución.
- Puede existir una acción estabilizadora de la estructura cristalina por ciertas moléculas, lo cual ha sido explicado sobre una base termodinámica, como es la disminución del potencial químico de la sílice en la red cristalina.
- La formación y crecimiento de los núcleos de cristales se produce a expensas de la fase líquida y, entre estas fases, se muestra un necesario equilibrio de solubilidad. Como consecuencia de la menor solubilidad de los cristales de zeolita, en comparación con los geles amorfos de los cuales se forman, el proceso de cristalización debe continuar hasta la disolución completa de la fase amorfa.
- En la formación de las diferentes estructuras zeolíticas, a medida que aumenta la relación Si/Al, la temperatura a la cual se verifica el proceso hidrotermal de síntesis es superior, comparada con aquellas estructuras con inferiores relaciones Si/Al.
- La relación Si/Al y, por ende, la densidad de cationes compensadores de carga es muy variable, desde 1, en el caso de las estructuras tipo FAU (A, X e Y), hasta cuasi infinita en el caso de los materiales sintéticos de alto silicio. Estos últimos productos son variedades alotrópicas de SiO₂ producidos por tratamiento químico.
- Los productos de la síntesis, son, por lo general, sistemas dispersos, salvo los casos de cuerpos moldeados modificados. Generalmente, los tamices moleculares deben ser transformados en cuerpos moldeados con aglomerantes adecuados, para su empleo como adsorbentes, soportes catalíticos o intercambiadores iónicos.
- El uso de aglutinantes para la producción de cuerpos moldeados a partir de sistemas dispersos reduce el efecto de tamiz molecular. Más aún, la velocidad de reacción se reduce considerablemente por el incremento de la longitud de la trayectoria de difusión, por lo que, en aquellas aplicaciones en que sea posible, se recomienda el empleo de sistemas dispersos.
- A pesar de la ausencia de homogeneidad de los sistemas dispersos naturales, se pueden incrementar las posibilidades de su aplicación industrial, cuando son sometidos a procesos de modificación que permitan el mejoramiento de sus propiedades. La literatura reporta varios ejemplos de una reconversión isoestructural mediante tratamiento hidrotermal en medio alcalino (sódico), en el que se satisfacen las condiciones de temperatura, tiempo y relaciones molares para las que cristaliza el tipo de estructura deseado. Ello favorece la formación de una membrana zeolítica sobre un

substrato zeolítico natural en las mismas condiciones en las que se sintetizaría zeolita sintética en condiciones estáticas [Ma'rif]. De hecho, este proceso elimina los mencionados inconvenientes del uso de los aglutinantes, pudiendo ser empleados los soportes zeolíticos naturales de acuerdo a la granulometría que facilitan las plantas de procesamiento. Las propiedades mecánicas de estos soportes son suficientes para tolerar los esfuerzos físicos a los cuales serán sometidos.

1.1.8. Usos y aplicaciones de las zeolitas

Las propiedades de las zeolitas dependen fundamentalmente de su estructura de canales y cavidades y de la relación Si/Al de la estructura. Las zeolitas con una baja relación Si/Al son características de estructuras con un enrejado fuertemente aniónico y poseen un fuerte carácter hidrofílico. Estas estructuras han encontrado una amplia variedad de aplicaciones en procesos de desecación y purificación de gases [Barrett, Ackley, Hugon, Wang 2011], en la separación de N₂ y O₂ del aire, [Ackley, Salla-Cabau, Hugon] y colateralmente, en la obtención de oxígeno de alta pureza, [Ackley, Hugon, Ashcraft].

Las zeolitas con una alta relación Si/Al muestran comúnmente un fuerte carácter hidrofóbico, con una amplia variedad de aplicaciones en procesos catalíticos [Burton, Bozhenkova] y como trampas de hidrocarburos para convertidores catalíticos y para el control de emisiones. [Migliardini, Park]. Las cavidades y canales de su estructura porosa generan una alta superficie específica, que, en algunos casos, es superior a miles de m²/g.

Los avances en el estudio de las propiedades de las zeolitas han diversificado sus aplicaciones. Las zeolitas, en general, pueden remover agua a muy bajas presiones parciales. Por tal motivo, son unos desecantes muy efectivos con una capacidad de hasta un 25 por ciento de su peso en agua. Son conocidas sus aplicaciones en la remoción de compuestos orgánicos volátiles en corrientes de aire, en la separación de diferentes isómeros y mezclas químicas [Aguado, Díaz, Matito-Martos, Pina, Viricelle], en la separación de biomoléculas [Aguado, Lai], como adsorbentes en la purificación de corrientes de gases al remover el agua y algunas especies orgánicas volátiles [Zhao, Jensen]. En consecuencia, tienen aplicación como relleno en la construcción de papel de filtro [Crowley], y en otras esferas de la industria del papel con las siguientes ventajas: reducción del olor y de las fracturas. De igual forma, son muy útiles en la industria alimentaria, para la producción de cartones especiales destinados al empaquetamiento de alimentos aromáticos o que requieran ambientes secos [Loranger].

La necesaria presencia de cationes compensadores de la carga estructural da lugar a la manifestación de la propiedad de intercambio catiónico. En general, el uso primordial y más importante de las zeolitas es el de servir como intercambiadores iónicos [Townsend 1986 & 2001]. A

continuación, se relacionan algunos ejemplos de aplicaciones de las zeolitas como intercambiadores iónicos:

- Acuicultura. Elevados niveles de amoníaco disueltos en peceras o en estanques de piscifactorías pueden incrementar la mortalidad de los peces. La presencia de zeolita natural contribuye a aumentar la calidad del agua en estas situaciones, al actuar como material nitrificante, eliminando el amoníaco en disolución producido por los peces. Paralelamente, reduce los malos olores asociados al sulfuro de hidrógeno en los puntos muertos de aguas embalsadas y de estanques, e influye en la disminución de la turbidez del agua, por el efecto de secuestrar materias orgánicas. Con ello contribuye a promover el desarrollo del fitoplancton consumido por algunas especies y, a la vez, a espaciar los intervalos de recambio o incorporación de agua fresca, etc., [Colella, Mumpton, Ghasemi].

Por otra parte, estudios realizados sobre la incorporación de zeolitas naturales, como aditivo en la alimentación de diferentes especies de salmónidos y crustáceos (también en otras especies animales), demuestran el desarrollo de efectos positivos en el tracto digestivo de estos animales, al aumentar la eficiencia en la retención de nutrientes, lo que, unido a su capacidad para atrapar micotoxinas, redundan en una mejor eficiencia alimentaria [Khodanazary].

- Inhibición de la proliferación de bacterias y hongos. Se ha verificado que matrices zeolíticas conteniendo Plata (Ag) o Zinc (Zn) manifiestan una gran eficacia antimicrobiana. Los iones de Ag, debido a su interacción con los grupos tioles, inactivan las enzimas o interaccionan con el ADN de estos organismos, a través de reacciones fotodinámicas impidiendo su replicación. [Fenq, Cowa].
- Producción de detergentes ecológicos. Ciertas estructuras zeolíticas, por sus características estructurales, reemplazan a los compuestos de fosfatos en la remoción de los iones Ca^{2+} y Mg^{2+} por intercambio selectivo. Hacia finales del siglo pasado se menciona el empleo de una formulación dirigida al mercado, que comprende el empleo de un compuesto cristalino integrado por un 80% de zeolita X y un 20% de zeolita A, la cual presenta propiedades de intercambio superiores a las de una mezcla de las zeolitas puras [Zatta].
- Proceso de reducción de la dureza del agua. La presencia de zeolita contribuye a la remoción de los iones Ca^{2+} y Mg^{2+} existentes en el agua, al intercambiarlos con los iones Na^+ presentes en los canales y cavidades de la zeolita [Jasra]. Las zeolitas naturales son más ineficientes, menos consistentes y más costosas que las zeolitas sintéticas en esta área de aplicación. Desde este punto de vista y en sustitución de los tripolifosfato de sodio, la zeolita A, a tenor de su

funcionalidad y sus favorables propiedades ecológicas es de gran interés en la producción industrial de detergentes [Sekhon].

También merecen ser mencionadas sus aplicaciones en otras esferas:

- La construcción.

Según Mumpton [Mumpton], las rocas zeolíticas provenientes de las cenizas y tobas volcánicas desvitrificadas han sido empleadas durante más de dos mil años como piedra ligera, debido a la densidad del material constituyente. Hasta los años cincuenta del siglo pasado no fue identificada la presencia de estos materiales en diferentes construcciones. Muchas de las edificaciones Zapotecas próximas a Oaxaca, México, fueron construidas con bloques masivos de toba clinoptilolítica. Numerosas catedrales y construcciones públicas han sido edificadas con estos materiales como la Catedral de Oaxaca cuya construcción fue iniciada en 1535. También en Europa, desde los tiempos del Imperio Romano se han venido usando, como atestiguan las evidencias.

Feng en su artículo menciona el empleo de los polvos de zeolitas naturales como aditivo mineral activo en la composición de hormigones y morteros de altas prestaciones [Feng]. De igual forma, Ahmadi y Rosell-Lam mencionan su empleo como agregados ligeros en la fabricación de cemento, ladrillos y otros materiales, [Ahmadi, Rosell-Lam].

En 2005, la cantidad de zeolitas empleada en la industria de la construcción en China superó los 30 millones de toneladas [Nai-Qian].

En Cuba existen abundantes yacimientos de zeolitas naturales, encontrándose habitualmente en su composición estructuras del tipo clinoptilolitas (CLI), mordenitas (MOR) y heulanditas (HEU). Varios de estos yacimientos han sido estudiados para su utilización como árido ligero en materiales de construcción, debido fundamentalmente a su bajo peso volumétrico. Igualmente se han utilizado como adición en la producción de cementos mezclados y en la fabricación de un aglomerante alternativo base cal (cemento romano) dada su actividad puzolánica, o puzolanidad, corroborada por diferentes trabajos [Mehta, Rabilero, Urrutia, Prado, Gayoso 1993 y Sotolongo], en los que se puso de manifiesto el incremento de sus propiedades reológicas, físico mecánicas y estructurales [Gayoso 2010]. Más recientemente, se han corroborado las propiedades puzolánicas de las rocas zeolíticas cubanas por métodos conductimétricos [Rosell-Lam]. El trabajo de Ahmadi, también evalúa el empleo de la zeolita natural como un material cementoso suplementario [Ahmadi].

Además de las zeolitas naturales, existen reportes del uso de zeolitas sintéticas obtenidas a partir de residuos industriales, cuyo empleo en la composición de morteros contribuye al

incremento de la durabilidad del cemento, presumiblemente por la formación de hidroaluminatos que previenen la penetración de agua en el mortero y, por tanto, una disminución de la absorción de agua [Girskas].

- La construcción naval.

En la construcción del casco de barcos de ferrocemento se incorpora una tupida malla de varillas de acero y alambre impregnada de un mortero de alta densidad. La primera embarcación construida con estos materiales fue presentada en la Exposición Universal de París en 1855 por Josep Louis Lambot. [Sánchez].

La introducción de esta técnica en Cuba fue promovida por la escasez de madera y el bloqueo estadounidense. Los primeros registros de su empleo en la construcción naval en la Isla corresponden al año 1967. En el año 1969 se construyó en La Habana un primer camaronero de 15 metros de eslora, 4,4 de manga y 1,85 de puntal.

El empleo de la zeolita natural como árido ligero en la composición de morteros, con el fin de obtener un aligeramiento en el hormigón, trajo aparejado un aumento de la maniobrabilidad y ahorro de combustible. Los resultados empíricos fueron satisfactorios. El estudio de estos hormigones mostró un incremento sustancial de su resistencia, atribuyéndose este fenómeno a la reacción puzolánica ocurrida entre el mineral zeolítico (árido ligero) y los productos de hidratación del cemento [Gayoso 1994].



Figura 1.5. Porción de malla densa y de varillas de acero similar a la empleada en la reparación del casco de un barco de ferrocemento.

- Agricultura y remedición de suelos.

Las aplicaciones de las zeolitas en la agricultura se fundamentan, básicamente, en su capacidad de intercambio catiónico; ello explica su empleo en la remediación de suelos salinos. Por otra parte, su capacidad de hidratación contribuye a la mejora del uso de los recursos hídricos.

La selectividad de las estructuras tipo clinoptilolita (CLI) por cationes grandes explica su incorporación en la preparación de fertilizantes químicos, en cuya composición estén presente el amonio y/o el potasio, reduciendo así el empleo de fertilizantes nitrogenados sintéticos y disminuyendo sus pérdidas por lixiviación, desnitrificación, etc., con el consiguiente impacto sobre el manto freático. Estas estructuras presentes en la composición de los fertilizantes mejoran la capacidad de retención de nutrientes en los suelos, a través de una liberación más lenta de los elementos que, posteriormente, serán absorbidos por medio de las raíces de las plantas [Mumpton, Szerement, Tsintskaladze].

Es bien conocida en Cuba la creación de zeopónicos, como granjas verdes instaladas en las ciudades, donde las plantas son cultivadas en substratos compuestos mayoritariamente por zeolitas naturales. Estos substratos incorporan en el material zeolítico, previamente modificado, los nutrientes necesarios para el sustento de los cultivos [Lateef]. Los nutrientes vegetales, tales como el amonio, el nitrógeno y el potasio, que previamente se hayan incorporado a la estructura zeolítica, se liberan a demanda [Mumpton, Polat]. Es conocida la preparación de substratos desarrollada por la NASA, a partir del concepto técnico de zeopónicos, para experimentos en el espacio, relacionados con sistemas avanzados de ayuda a la vida [Ming].

La remediación del medio ambiente en general, y en particular de suelos y efluentes acuosos, contaminados por acción de residuos industriales de diferentes orígenes, incluidos los metales pesados [Kurniawan, Rhodes], está igualmente fundamentada en la perspectiva de la adsorción y el intercambio catiónico empleando zeolitas o productos derivados de las zeolitas. Son los casos de cationes de metales pesados tóxicos como Pb^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Cr^{3+} , etc. o de contaminantes radiactivos como Sr^{2+} y Cs^+ [Awual, Delkash, Faghihian, Ismail, Mumpton, Rhodes].

- Empleo en la industria nuclear, en la remoción de contaminantes radiactivos [Flanigen 2001, Lonin, Rhodes, Wietkamp 2000].

La zeolita natural tiene una alta capacidad de intercambio iónico y una afinidad particular por los cationes de metales pesados. Puede absorber estos elementos y otros isótopos radiactivos de las soluciones y mantenerlos en su estructura tridimensional [Delkash]. Esta propiedad permite que los residuos radiactivos queden secuestrados y guardados de forma segura, cuando las zeolitas se incorporan como carga en los cementos y vidrios. Las zeolitas son físicamente robustas y resistentes a la degradación nuclear y menos costosas que las resinas de intercambio catiónico.

Diferentes estudios han demostrado que la adición de zeolita natural al suelo contaminado por productos de fisión, tales como ^{137}Cs y ^{90}Sr , reduce notablemente la adsorción de estos productos por las plantas [Delkash]. Pueden mencionarse como ejemplos de saneamiento con zeolita natural los trabajos posteriores al accidente de la planta de energía nuclear en Sellafield (Windscale, Cumberland), Inglaterra en 1957; los que se llevaron a cabo tras el accidente nuclear en Three Mile Island (1979), Estados Unidos y los del desastre de la planta de Chernobyl (1986) [Delkash]. En el más reciente accidente de Fukushima (Aiichi, Tepco Tokyo Electric Power Co.), la compañía operadora de la planta nuclear en una primera fase, sumergió en las playas y canales próximos a la planta bolsas rellenas de zeolita. Con ello esperaban absorber gran parte de la contaminación por cesio. [Yamagashi].

Yamagashi *et.al.* realizaron un estudio para el almacenamiento seguro de los residuos de zeolita generados por el tratamiento del agua salina radiactiva en la central nuclear de Fukushima Daiichi. Este estudio investigó las propiedades fundamentales de la herschelita como absorbente. [Yamagashi].

- Las zeolitas en la composición de materiales abrasivos.

En la producción de muelas abrasivas pueden ser empleadas las zeolitas naturales. Es particularmente ventajosa la adición de zeolitas naturales en sustitución del CaO en la producción de muelas abrasivas, en aquellos casos en que el aglutinante es algún tipo de resina de furfural, resinas de urea-formaldehído, melaminas, poliéster, poliéter y resinas de poliamida, cuyo proceso de curado tenga lugar a temperaturas inferiores a 320°C [Stein, Strzemiecka]. Durante el proceso de producción de las muelas abrasivas, las zeolitas absorben el agua que se genera, durante el conformado de la muela abrasiva con resina. Al mismo tiempo, la interacción del CaO con el agua tiende a la formación de CaOH_2 , que conlleva un aumento del volumen de la pieza y el debilitamiento de la estructura, disminuyendo la fortaleza del producto final [Stein].

Hernández-Vélez *et.al.* [Hernández-Vélez] reportaron en el año 1995 un estudio sobre las transformaciones de fases de zeolitas naturales a altas temperaturas. Se trata de un proceso caracterizado por la aparición de un empaquetado silíceo y su tránsito hacia la fase cristobalita. Los materiales así obtenidos presentaron una dureza de magnitud intermedia entre el cuarzo y el corindón, por lo que pudieran introducirse en la sustitución de una parte del corindón en la fabricación de las muelas abrasivas.

Para completar este uso de las zeolitas, podemos añadir que existen múltiples composiciones de pastas dentales y cremas exfoliantes que incluyen algún tipo de zeolita en su composición [Stewart, Castro].

- En la industria médico-farmacéutica.

Se conocen diversos trabajos que emplean zeolitas naturales modificadas para el desarrollo de diferentes formulaciones farmacéuticas. Estos productos en su proceso de validación han sido sometidos a ensayos de toxicología, caracterización físico-química, ensayos de microbiología, estudios farmacológicos y clínicos. Su empleo reportaría amplios beneficios a la salud humana y animal. Rodríguez-Fuentes *et.al.* desarrollaron un producto nombrado “Enterex” como medicamento antidiarreico a partir de clinoptilolita natural [Rodríguez-Fuentes]. Gennaro *et.al.* tienen un estudio preliminar de factibilidad, tomando, igualmente, la clinoptilolita natural modificada, como portadora para la liberación sostenida de diclofenaco, un fármaco inhibidor no selectivo de la ciclooxigenasa y miembro de la familia de los antiinflamatorios no esteroideos, indicado como analgésico y antiinflamatorio [Gennaro]. Por otra parte, Prasat *et.al.* muestran resultados satisfactorios en el empleo de clinoptilolita como suplemento alimenticio en aves. En su estudio destacan que, incluso, añadiendo pequeñas cantidades de hasta un 1% en peso del suplemento con respecto al resto del pienso, el empleo de clinoptilolita como suplemento alimenticio reduce considerablemente la presencia de proteobacterias en el tracto gastrointestinal de las aves. El estudio fue dirigido exclusivamente a Klebsiella, Salmonella, Escherichia [Prasat].

El desarrollo de tamices moleculares por vía de síntesis, en cuya composición están presentes oligoelementos (Ca^{2+} , Mg^{2+} , P^{3+} , Zn^{2+} , etc.), hizo pensar que los tamices del tipo MeAPO, debido a su estructura y composición química, podrían ser materiales biocompatibles. Por tal motivo se valoró la posibilidad de su empleo en medicina, como remedio para dolencias óseas del cuerpo humano. Jacas-Rodríguez *et.al.* presentaron en 1996 la incorporación de Ca^{2+} en una estructura $\text{AlPO}_4\text{-5}$, junto a ensayos preliminares en perros, para el empleo de este tipo de tamiz molecular en el relleno de defectos óseos [Jacas-Rodríguez]. Posteriormente, junto a investigadores mexicanos, presentaron un estudio preliminar de una zeolita con estructura de chabacita como reconstituyente de piel [Arenas]. El proceso consistió en la caracterización de un tamiz molecular con incorporación de Zn^{2+} y Ca^{2+} en una estructura tipo CHA (chabacita) [González *et.al.*], pensado para la subsanación de las úlceras por decúbito y postflebíticas sin la aplicación de otros fármacos. Durante los ensayos con este material se observó la reepitelización sin aparición de fibrosis. A partir de esta colaboración, por ingeniería inversa, los mexicanos han obtenido un producto similar que

han dado en llamar erróneamente “cerámicas”⁽⁵⁾ mexicanas para cicatrización de piel [Piña-Barba].

Más recientemente, se han publicado diferentes trabajos que examinan las propiedades bactericidas de las zeolitas naturales y sintéticas, modificadas por intercambio iónico con soluciones de metales de transición. En ellos se pone de manifiesto que la actividad bactericida y la intensidad de la misma debe atribuirse más al tipo de catión incorporado que al tipo de zeolita en cuestión. [Demirci, Milenkovic].

- Sistemas de refrigeración y colectores solares térmicos.

La reducción global de emisiones de CO₂, trae aparejada la necesidad del empleo de procesos más eficientes de conversión energética. Hasta no hace mucho, la generación de frío y calor se ha llevado a cabo en procesos separados, poco eficientes y con considerables pérdidas energéticas. Con el empleo de materiales zeolíticos se puede elaborar una tecnología que genere frío y calor al mismo tiempo. Esta tecnología se fundamenta en la termodinámica de los ciclos de adsorción-desorción con el empleo de un líquido como refrigerante (puede ser agua, metanol, etc.) y de la zeolita como adsorbente. De este modo se minimizan las pérdidas de energía. Las fuerzas motrices para llevar a cabo estos procesos necesitan de energía térmica, que se puede obtener a través de fuentes de energía verde [Bonacorsi, Li 2015, Pinheiro].

- Producción de hidrógeno de forma sostenible.

El hidrógeno, considerado futura fuente de energía respetuosa con el medio ambiente, debe producirse a partir de fuentes renovables de energía, como son el reformado de compuestos derivados de la biomasa como el biogás y/o la electrólisis del agua. Para ello deben ser utilizadas energías renovables, tales como la luz solar, la energía eólica, la geotérmica, la mareomotriz y la energía hidráulica. [Chica, Li 2012, Michalkiewicz]. Las zeolitas pueden contribuir a este objetivo, como elemento para la adsorción del CO₂ que se genera en el proceso de reformado, como catalizador de las reacciones de reformado, o como elemento del cuerpo de sistemas de almacenamiento del gas [Hosseini, Sharma 2015].

En los últimos años, se ha incrementado el interés de los investigadores sobre las zeolitas en nuevos campos que plantean novedosos retos. Podemos citar su empleo como sensores químicos

⁵ En correspondencia con los avances en ciencia de los materiales, el vocablo “cerámica” ha adquirido un sentido más amplio. Es un sólido inorgánico obtenido a partir de compuestos metálicos y/o no metálicos que han sido conformados y endurecidos por acción de variaciones de la temperatura. Las zeolitas sintéticas no deben ser consideradas cerámicas, salvo excepciones, son materiales dispersos obtenidos a temperaturas inferiores a 200°C y presentan escasas propiedades mecánicas.

[Zhang, Xu, Pina], su incorporación en membranas cerámicas, etc. [Caro, Li 2007, Mohammadi], o como desecantes para nuevos sistemas de enfriamiento, [Khoukhi, Wang 2011]. La existencia de poros y canales en las zeolitas permite la utilización de esta matriz para el alojamiento de ciertos tipos de moléculas, con el fin de producir materiales compuestos nanoestructurados, que podrían emplearse como materiales ópticos, magnéticos y electro-ópticos con sustancial confinamiento cuántico. [Pina, Koseoglu]. La lista de usos y aplicaciones de los tamices moleculares es muy extensa. Se puede hacer, incluso, mención de su empleo en el cuidado de animales domésticos.

A tenor de la lucha por la sostenibilidad y el creciente interés del sector empresarial en estas temáticas, en los próximos años, el uso de las zeolitas naturales y sintéticas, pudiera estar más relacionado con la sostenibilidad y el desarrollo de nuevas tecnologías que contribuyan a un mayor respeto por el medio ambiente.

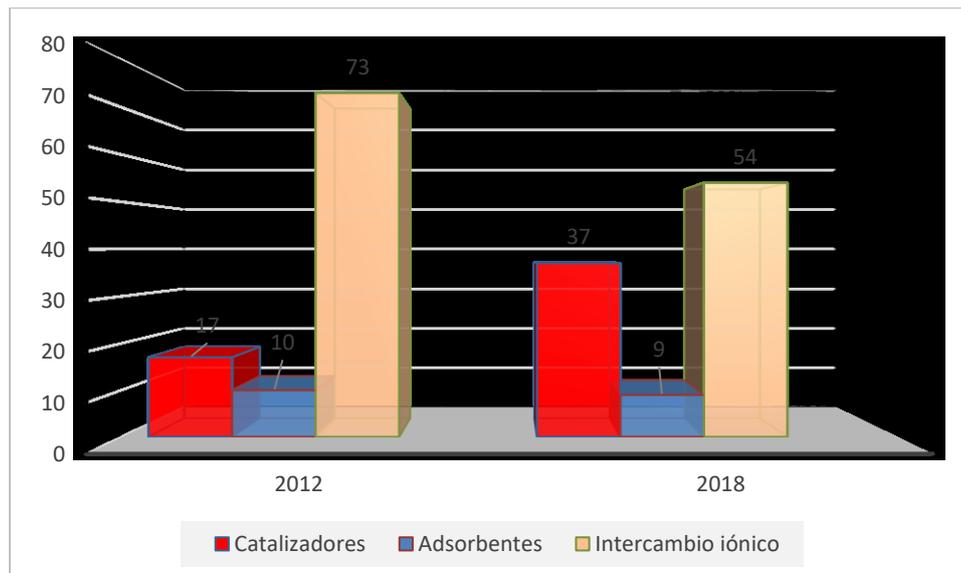
Desde su entrada en la esfera industrial se han desarrollado numerosas aplicaciones de las zeolitas sintéticas en la industria petroquímica, con unas estimaciones del consumo anual en el año 2012 de aproximadamente unos 1,8 millones de metros cúbicos [Yilmaz].

Para realizar un análisis del mercado en correspondencia con las tendencias de pronósticos es necesario establecer una división basada en criterios como el tipo, la aplicación, la función y la situación geográfica o alcance regional.

Sobre la base de la aplicación, el mercado se segmenta en:

- Intercambio iónico (incluye a los detergentes).
- Catalizadores.
- Secado, separación y adsorbentes.
- Otros.

En la figura 1.6 se muestran las aplicaciones convencionales de mayor incidencia en el mercado mundial de las zeolitas sintéticas en el intervalo 2012-2018, destacando su uso como desecantes/adsorbentes, el intercambio iónico (incluye la composición de los detergentes), y en catálisis. Otros factores que impulsan el crecimiento del mercado de las zeolitas se encuentra en la demanda para aplicaciones en el tratamiento de aguas, para refinerías, en nucleares, biogás, construcción, medicina, agricultura, etc. [Yilmaz]



La figura 1.6 Variaciones y proporción del consumo de zeolitas sintéticas por aplicaciones fundamentales en el intervalo 2012-2018 [Yilmaz, Grand View Research].

En el periodo 2012-18, el segmento líder en crecimiento en el mercado es el sector de los catalizadores y se espera mantenga un sostenido incremento debido a su uso ilimitado en diversas aplicaciones. El notable incremento en su aplicación como catalizador ha estado condicionado favorablemente por la industria petroquímica y la automovilística. Según las estimaciones debe tener un crecimiento contable en el mercado hasta alrededor de 5,4 mil millones de euros para 2023 a una tasa de crecimiento anual compuesta (CAGR: *Compound Annual Growth Rate*) del 2,6% durante el período de pronóstico. [Grand View Research]

Se predice que el segmento de adsorbentes presenciará un mayor crecimiento en la industria debido a su creciente utilización en sistemas de refrigeración y aire acondicionado, ya que ofrecen una mayor resistencia a los solventes, a la radiación y al calor. En correspondencia con este incremento estimado, en el período 2018 al 2026 debiera producirse un aumento sustancial de la demanda de zeolita tipo mordenita con una tasa de crecimiento del 2%. La esperada alta demanda de mordenita se debe a su uso como adsorbente, como catalizador y como tamiz de intercambio iónico, entre otras, en la conversión directa de metano a metanol. [Le, Grand View Research]

Comparativamente, en los países desarrollados (Europa, América del Norte y Japón), la aplicación en el sector de los intercambiadores iónicos (detergentes) ha mostrado una tendencia a la baja motivado por una mayor eficiencia de las zeolitas empleadas en las formulaciones, el uso de otros componentes y un mayor empleo de los detergentes líquidos que no utilizan zeolitas en su composición.

En términos contables generales, el mercado de las zeolitas sintéticas se estimó en 4,7 mil millones de euros hacia 2018 lo que representó aproximadamente el 61,1 % del mercado total (zeolitas naturales y sintéticas).

La división por alcance regional incluye:

- América del Norte.
- Europa.
- Asia-Pacífico.
- Latinoamérica
- África y Oriente Medio.

La figura 1.7 muestra el consumo aproximado de zeolitas sintéticas en el periodo 2012-18 dividido por regiones, pero atendiendo a su relativamente poca participación, agruparemos a Latinoamérica, África y Oriente Medio como Resto del Mundo.

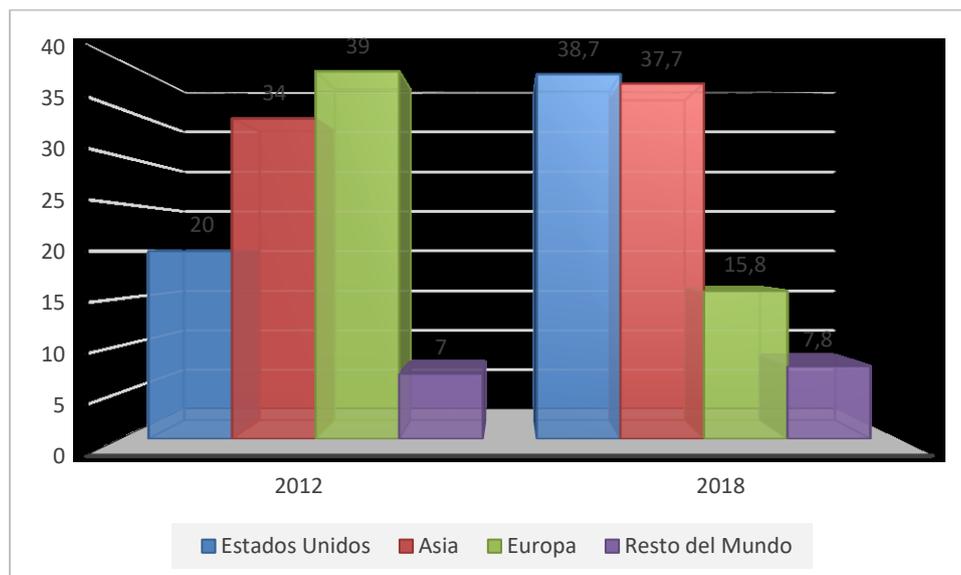


Figura 1.7. Comparativa de la variación del consumo anual de zeolitas sintéticas por regiones en el periodo 2012-18. [Yilmaz, Grand View Research].

Comparativamente, la región Asia-Pacífico tiene una participación importante en el mercado debido a la creciente inclusión de los gránulos de zeolita en la composición de detergentes, adsorbentes, catalizadores y otros. Esta tendencia estuvo favorecida por la irrupción de economías de países de la región Asia-Pacífico, debido a la presencia de economías líderes como China e India. En los últimos años, el consumo de petróleo de China ha aumentado rápidamente, por su parte, India se ha

convertido en uno de los mercados clave para las zeolitas sintéticas en Asia-Pacífico. El mercado en esta región está impulsado por la creciente población, el crecimiento económico, el aumento de la industrialización y el desarrollo de infraestructuras.

La demanda de adsorbentes también está creciendo en la región debido a su notable crecimiento en los sectores de la agricultura, los materiales arquitectónicos, la industria automotriz, la aeroespacial, la aviación, las industrias químicas y la filtración de agua. Asia-Pacífico dominó el mercado en 2018 con algo más del 35% del producto contable, con un impacto positivo por la creciente demanda de aplicaciones en sistemas refrigerantes, en detergentes, y una mayor utilización de las zeolitas en métodos de procesamiento avanzados en la industria nuclear para la eliminación de desechos nucleares. En ese mismo intervalo, Norteamérica y Europa juntas representaron casi el 50% de la cuota de mercado a nivel mundial. [Grand View Research].

La región de América del Norte crece significativamente en el periodo de análisis debido a un mayor consumo de los tamices moleculares de zeolita en la industria petroquímica.

No obstante, el mercado manifiesta algunas restricciones condicionadas por:

- Alto coste de producción.
- Restricciones al crecimiento del área de detergentes en América del Norte y Europa.

Como se ha manifestado, los tamices moleculares de zeolita también se utilizan cada vez más en nuevas áreas de aplicación, como productos farmacéuticos y biotecnológicos. Por lo tanto, se prevé que el uso creciente de estos tamices en nuevas áreas impulse el crecimiento del mercado mundial de las zeolitas sintéticas. También se prevé que los mercados emergentes de Oriente Medio y África ofrecerán nuevas oportunidades debido a la creciente demanda de la industria del petróleo y el gas.

Sobre la base del tipo de zeolita y de sus aplicaciones, el mercado global de las zeolitas sintéticas está segmentado, siendo las zeolitas sintéticas más empleadas:

- Zeolita A
- Zeolita X
- Zeolita Y
- Zeolita USY (*Ultra-Stable Y*)
- Zeolita ZSM-5
- Otras zeolitas (Zeolita P, Mordenita, Zeolita Beta)

A pesar de que existen numerosos y diferentes tipos de zeolitas y materiales semejantes reconocidos, a fecha de septiembre de 2019, comercialmente solo se emplean de forma regular unos

14 tipos de zeolita, siendo las más importantes las zeolitas de estructura LTA, las de estructura tipo FAU (X e Y) y la estructura tipo MFI (ZSM-5 incluida), por el volumen que de ellas se comercializan.

Según el tipo de zeolita, la zeolita A en su momento, en términos de volumen, representó la mayor participación en el mercado de zeolitas sintéticas como consecuencia de su gran participación en la industria de los detergentes. En la actualidad, la zeolita USY acapara el mayor segmento, con una participación del 46,3% del mercado total debido a sus aplicaciones en industrias de uso final como la agricultura, petróleo y gas, petroquímica y otras. [Grand View Research]

En términos de mercado, el mayor volumen lo ocupan las aplicaciones en detergentes, pero la tendencia se encamina hacia una merma de esta demanda, frente a un incremento en las aplicaciones como adsorbente/desecante y como catalizador [Yilmaz]. Otros factores que impulsan el crecimiento del mercado de las zeolitas se encuentran en la demanda para aplicaciones en el tratamiento de aguas, para refinerías, en nucleares, biogás, construcción, medicina, agricultura, etc.

A comienzos de este siglo (2003), científicos de la Universidad de California en Riverside sintetizaron una gran familia de materiales porosos semiconductores sin precedentes, de composición química diversa, que podrían competir con las zeolitas en algunos usos. Los nuevos materiales muestran distintas propiedades, como fotoluminiscencia, intercambio de iones y sorción de gas. También poseen una gran superficie y tamaños de poro uniformes, incluso, un tamaño de poro más grande que las zeolitas. No obstante, aún no han irrumpido en la esfera comercial. Para que este hecho se materialice, los costes del proceso de obtención de estos materiales solo se pueden justificar cuando sus funciones proporcionen un excelente control de selectividad y retornos que superan a los otros sistemas zeolíticos disponibles. Mientras no haya margen de rendimiento o coste, siempre se preferirá la solución más simple conocida [Pascanu]

Las zeolitas sintéticas pueden ser fabricadas con una elevada repetitividad y una gran pureza de la composición de fases, lo que implica mayor estabilidad térmica. Su estructura cristalográfica las hace muy aptas para su empleo como tamices moleculares e intercambiadores catiónicos de utilidad en los procesos de separación. Igualmente presentan propiedades catalíticas de considerable importancia industrial: todas las gasolinas son producidas empleando zeolitas en el proceso. A lo anterior se añade el hecho de que, en laboratorio, pueden ser obtenidas zeolitas sintéticas que no poseen homólogo natural, tales como la zeolita A, la ZSM-5 y otras [Milton 1968, Argauer, Chu, Bibby, Cambor 1999, Simancas]. Sin embargo, las zeolitas tienen también limitaciones, debido a que, al ser materiales porosos, cuyo tamaño de poro por lo regular es menor a 2 nm, resultan poco útiles en reacciones que involucran moléculas grandes, como son las moléculas farmacéuticas. Por otra parte, los elementos

que componen su estructura (aluminio, silicio y oxígeno), son aislantes. En consecuencia, tienen un uso limitado en aplicaciones que utilizan propiedades electrónicas, ópticas o electroópticas.

En el campo de las zeolitas naturales, las aplicaciones más numerosas, como ya se ha indicado anteriormente, se encuentran en la alimentación animal, en los aditivos para la fabricación de cementos, en materiales para control de olores, en camas de animales domésticos, en el tratamiento de aguas residuales y en aplicaciones de purificación de aguas. En 2013 la producción estimada de zeolitas naturales estuvo entre 2,7 millones y 3,2 millones de toneladas métricas, en un mercado donde China y Cuba acaparan casi el 70 por ciento de la producción, destinada principalmente a mejorar la resistencia del cemento. [Inglezakis y Zorpas 2014].

1.2. Procesos de separación

Según Seader [Seader *et.al.*] y Judson [Judson], la formación de una mezcla de especies químicas a partir de las especies separadas es un proceso espontáneo que no requiere suministro de energía. Estos procesos según el Segundo Principio de la Termodinámica corresponden a un aumento de la entropía. Sin embargo, por diferentes necesidades de la vida cotidiana y la tecnología, es necesario el proceso inverso en diferentes ocasiones, como, por ejemplo, en la separación de la mezcla de especies químicas en especies puras aisladas, lo cual no es un proceso espontáneo, sino que requiere el consumo de energía. Estas separaciones pueden tener lugar a diferentes escalas de magnitud.

Las técnicas bajo las cuales tienen lugar estos procesos de separación se fundamentan en el principio de que, cuando dos o más especies químicas que no reaccionan químicamente se mezclan entre sí, los componentes de la mezcla retienen sus propiedades e identidades individuales, con independencia de si la mezcla es homogénea o heterogénea. En estas circunstancias, el proceso de separación de las especies químicas puede entenderse como el conjunto de operaciones necesarias que transforman una mezcla de sustancias en dos o más productos que difieren en su composición, su tamaño o su estado físico. [Judson, Li].

Los procesos de separación de diferentes especies químicas aprovechan, en general, las diferencias que existen en las propiedades de los constituyentes integrantes de la mezcla. Los fundamentos de la teoría de la separación de mezclas se basan en el hecho de que los componentes de una mezcla poseen diferentes propiedades físicas y químicas [Prausnitz, Meloon, Strathmann, Judson]. Existen diferentes tipos de procesos de separación, fundamentados en una amplia variedad de propiedades de los materiales. La separación más eficiente será aquella bajo cuyas condiciones las diferencias entre las propiedades de dos sustancias sometidas al proceso tiendan a un máximo.

La figura 1.8 muestra un esquema general de un proceso de separación. A la izquierda, se indica el sentido y dirección de la mezcla de componentes en el sector de alimentación del proceso. La mezcla puede estar en estado sólido, líquido o gaseoso. A la derecha del proceso de separación, tras una o varias operaciones de separación, los componentes de la mezcla son inducidos a desplazarse a diferentes regiones espaciales, a través de alguno de los cinco métodos básicos de separación [Seader *et.al.*]. En la mayoría de los casos, la separación no es total, por lo que, si alguno de los flujos de productos contiene más de una especie, serán necesarias más operaciones de separación. Aquellos componentes de la mezcla que logran atravesar el dispositivo de separación se denominan *permeado*, todo lo restante se conoce como *retenido*. El retenido puede ser reciclado en el mismo módulo, o puede ser diferido a otro módulo conectado en serie.

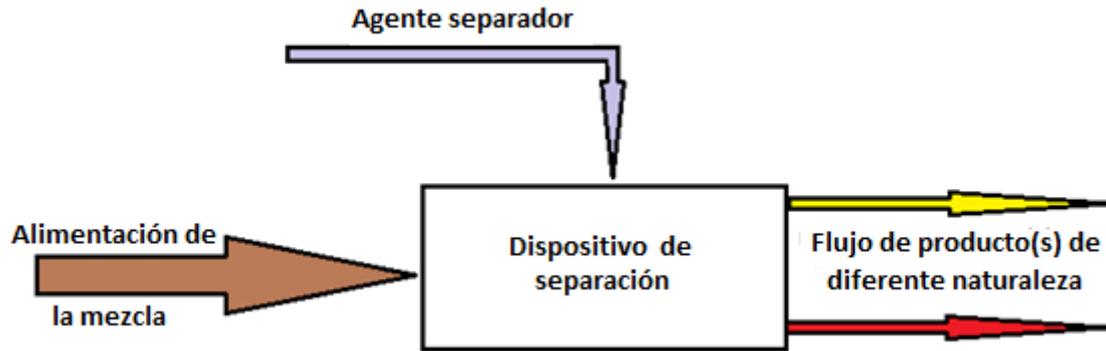


Figura 1.8. Esquema general de un proceso de separación.

Diferentes autores [Meloan, Matar *et.al.* Seader *et.al.* Judson 2003], realizan una detallada explicación de las técnicas básicas de separación, que pueden resumirse como sigue:

- Separación por creación de una fase inmiscible.
- Separación por adición de una fase inmiscible que modifica el equilibrio soluto-solvente.
- Separación por efecto de una barrera semipermeable.
- Separación por adición de una fase sólida.
- Separación bajo la acción de un campo de fuerza o gradiente.

Desde el punto de vista de las transformaciones que experimentan las diferentes especies químicas durante el proceso de separación, estas transformaciones se pueden agrupar en procesos químicos y procesos físicos. Los procesos físicos para la separación se caracterizan por la disociación de las especies, a partir de la manifestación de diferencias en sus propiedades físicas, tales como el tamaño de sus partículas constituyentes y/o la diferencia entre la densidad de sus fracciones, el punto de fusión, el punto de ebullición, las propiedades magnéticas, las propiedades eléctricas, la afinidad por la adsorción de ciertos sólidos y la difusión a través de ciertos tipos de membranas, etc. [Matar *et.al.*].

1.2.1. Procesos de separación más empleados

Entre los procesos de separación más empleados pueden mencionarse [Judson, Henley]:

- a) Separación vapor-líquido: un flujo *multifase* se separa en una fase vapor y otra fase líquida de diferente composición. La formación de vapor puede estar condicionada por suministro de energía térmica hasta lograr la evaporación de una de las fases, o por efecto de una reducción de la presión sobre el sistema que contribuye a la presencia de una expansión y a la vaporización de la fase con menor tensión de vapor.

- b) Destilación: es una separación, mediante vaporización, de una mezcla líquida de sustancias miscibles y volátiles en sus componentes individuales. En algunos casos la separación tiene lugar en grupos de componentes, sobre la base de las diferencias de los puntos de ebullición de los componentes en el sector de alimentación. Requiere por lo general múltiples etapas de vaporización-condensación.
- c) Cristalización: separación de un soluto de una disolución líquida. La formación de una fase sólida se logra por aumento de la concentración del soluto a expensas de la disminución de la concentración del disolvente (sobresaturación), ya sea por congelación parcial de la fase líquida o por su vaporización, presentando las fases resultantes composiciones diferentes. Es deseable que la sobresaturación sea baja, de ese modo es también mayor la rapidez de nucleación y la rapidez de formación de los cristales. Por lo general, los cristales obtenidos en estas condiciones presentan una alta pureza y un gran tamaño.
- d) Extracción: es un proceso fundamentado en la disolución de uno o varios de los componentes de una mezcla (líquida o que formen parte de un sólido) en un disolvente selectivo. De esta forma se aprovecha la diferencia de solubilidades de los componentes de la mezcla en el disolvente añadido. Se destacan particularmente dos procesos de extracción diferentes:
- Extracción líquido-líquido:
 - Extracción sólido-líquido o lixiviación.
- e) Cromatografía: se utiliza para separar e identificar especies químicas relacionadas con mezclas complejas que no se pueden separar por otros medios. En esta técnica de separación, los componentes de la muestra se distribuyen entre dos fases de diferente naturaleza, como consecuencia de la variación de velocidad que se establece al ser arrastrados por una fase móvil, líquida o gaseosa, a través de una fase estacionaria sólida o líquida. Las fases se eligen de tal forma que los componentes de la muestra se distribuyen de modo distinto entre la fase móvil y la fase estacionaria. En el desplazamiento de la fase móvil por la fase estacionaria se manifiestan interacciones que pueden tener su origen en diferentes mecanismos:
- Diferente afinidad de adsorción, debido a la diferencia de adsorción de los componentes de la muestra sobre la superficie de un sólido activo.
 - Diferente solubilidad de los componentes de la muestra en alguna de las fases.
 - Diferente afinidad de los componentes de la muestra para el intercambio iónico.

La intensidad de estas interacciones varía de una sustancia a otra, por lo que el desplazamiento se realiza a diferentes velocidades. La cromatografía aprovecha estas diferencias de movilidad para separar una mezcla, así los componentes que son retenidos con más fuerza por la fase estacionaria se mueven lentamente con el flujo; por el contrario, los

componentes que interaccionan débilmente con la fase estacionaria se mueven con mayor rapidez. Como consecuencia de la diferente movilidad, los componentes de la muestra se separan en bandas discriminadas que pueden analizarse cualitativa y/o cuantitativamente.

- f) Separación magnética: en esta técnica, una de las especies presentes posee propiedades magnéticas. La selectividad de la separación magnética está determinada por la resultante de las fuerzas que interactúan sobre cada una de las partículas susceptibles de separación. Las fuerzas que se manifiestan, además de la fuerza magnética, dependen del sistema particular de que se trate y de la naturaleza de las diferentes especies que componen la mezcla.

La bibliografía consultada menciona otros procesos de separación, entre los que se puede mencionar la separación por una barrera o membrana. [Judson, Seader, Henley].

1.2.2. Introducción a las membranas

Aunque ya en la Edad Media se empleaban recipientes cerámicos porosos para contener agua y recoger la permeada para su uso, las primeras membranas, propiamente dichas, se produjeron en Alemania en 1920 y fueron usadas como filtros bacterianos para uso de laboratorio. Desde entonces, la tecnología de membrana ha sido sensiblemente desarrollada. Hoy en día las membranas se producen a partir de un amplio rango de materiales y pueden ofrecer una buena selectividad, una alta permeabilidad y una considerable estabilidad química.

Además de la monografía de Bhave de 1991 [Bhave], y la de Burggraaf de 1993 [Burggraaf *et al.*], se han publicado otros resúmenes que presentan balances históricos parciales o generales del desarrollo y el estado de las membranas [Tsapatsis, Baker, Bernardo *et al.*, Lee *et al.*, Strathmann, Mallada, Baker 2012]. Más reciente es el artículo de Johnson [Johnson], donde se resume el “*State of the Art*” sobre la caracterización superficial, la visualización, la verificación y la cuantificación de las propiedades de las membranas.

La diversidad de estructuras de los diferentes tipos de membranas y sus funciones hace difícil una aproximación conceptual exacta a la definición de membrana. No obstante, podemos considerar pertinente la que hacen los especialistas Charpin y Cot, en su prólogo al libro de Bhave [Bhave], al definir la membrana como:

“Una barrera selectiva que actúa bajo el efecto de una fuerza de deriva en contacto con mezclas químicas, que permite la separación de los componentes como función de sus propiedades específicas de transporte”.

En la práctica una membrana es una lámina muy delgada de polímeros, geles, vidrio, metal, cerámica, carbón o “*composites*” de estos materiales, con alta permeabilidad y estructura uniforme de

poros, cuyos tamaños oscilan entre los macroporos con diámetros superiores a 50 nm, los mesoporos con diámetros de poros entre 50 nm y 2 nm, y los microporos con dimensiones inferiores a 2 nm. Las membranas actúan como una barrera semipermeable entre dos fases, evitando su contacto. Esta textura les proporciona propiedades muy valiosas en los procesos de separación de fases, de moléculas en estado líquido o gaseoso, de microorganismos, e incluso de radioisótopos, con mayor eficiencia y menor coste que con las técnicas convencionales. En otras palabras, la membrana es una barrera que separa dos regiones y controla el intercambio de sustancia, energía e información entre estas regiones de una manera singular.

Una película porosa puede ser considerada una membrana, si a través de ella tiene lugar alguno de los cuatro mecanismos de transporte siguientes:

- *Difusión tipo Knudsen.* Tiene lugar cuando el recorrido libre medio de las moléculas difundidas es mayor que el diámetro medio del poro en que las moléculas difunden; en consecuencia, las moléculas colisionan más frecuentemente con las paredes de los poros que con otras moléculas. Este modo de transporte es dominante para los poros cuyo diámetro medio está entre 2 nm y 50 nm, por lo que se produce regularmente en materiales nanoporosos y nanoestructurados, o a través de defectos en membranas poliméricas densas.

La difusividad *Knudsen* puede obtenerse a través de la velocidad cinética del gas y de parámetros geométricos asociados con la membrana. Se puede expresar como:

$$D_{Ki} = \frac{\varepsilon d}{3\tau} \left(\frac{8RT}{\pi M_i} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (1.13)$$

ecuación, en la que puede se aprecia que la difusividad es inversamente proporcional a la raíz cuadrada de la masa molecular del fluido.

Donde:

ε : Porosidad de la membrana,

d : diámetro de poros,

τ : la tortuosidad,

R : constante de los gases,

M_i : masa molecular del gas que difunde.

- *Difusión superficial.* Se puede expresar del mismo modo que la difusión en estado sólido, excepto que el modelo de la ecuación obtenida tiene un significado físico bidimensional. En la difusión superficial las moléculas que han sido adsorbidas por el medio poroso son transportadas a través de la superficie, y se desplazan por la misma por medio de saltos entre los mínimos de potencial producido en la superficie de los poros, como consecuencia de un gradiente superficial de concentración [Burggraaf 1999]. Sin embargo, las moléculas del gas que se difunde con destino a la superficie pueden escapar de su estado adsorbido al estado gaseoso, si su energía cinética es mayor que su energía de sorción. Por lo tanto, la difusión superficial solo es aplicable en un rango de temperaturas relativamente bajas, dependiendo de la energía de absorción de las moléculas del fluido, siempre que la energía de activación para la difusión en la superficie sea menor que la energía de sorción.
- *Condensación capilar.* Este mecanismo tiene lugar en la separación de mezclas gaseosas con vapores condensables y es altamente selectivo, porque la difusión de las especies que no condensan depende, supuestamente, de su retención en los poros del material poroso. Esto se explica a través del comportamiento del componente más condensable en la corriente de gas. Inicialmente, cuando la presión es baja, se puede observar que el poro se llena lentamente de gas. A medida que aumenta la presión, la adsorción continúa, hasta que se alcanza una presión crítica, después de la cual, el gas se condensa dentro del poro para formar un estado denso, similar a un líquido. En este punto el poro se llena de líquido, clave para el proceso de separación.

La ecuación de *Kelvin* (Ec. 1.14) predice el comportamiento de una o más especies de una mezcla de vapores, que puede ser condensada en los poros de un material poroso, si estos son lo suficientemente pequeños, aunque la presión de saturación de vapor no sea alcanzada.

$$\ln\left(\frac{P_v}{P_o}\right) = -\frac{4\sigma\bar{V}}{d_p RT} \quad (1.14)$$

Donde:

P : presión de vapor de una gota de dimensiones d_p

P_o : presión de saturación de vapor.

σ : la tensión superficial.

\bar{V} : el volumen molar del líquido.

- *Mecanismo de Tamiz molecular.* Este mecanismo es dominante cuando el tamaño de los poros de la barrera está comprendido entre 0,5 y 2 nm, siendo estas dimensiones comparables a las dimensiones de las moléculas del fluido.

Sin embargo, las causas de la permselectividad residen en distintos factores que están en relación con el mecanismo de transporte que tiene lugar. Por ejemplo, si predomina la difusión tipo Knudsen, la separación se basa en el movimiento a distintas velocidades de las moléculas de diferentes masas. Cuando predomina la difusión superficial, las propiedades adsorptivas serán las determinantes. La pervaporación estará muy relacionada con la condensación capilar y podrían estar presentes los efectos de tamiz molecular en todos los casos.

En general, los mecanismos de transporte de materia a través de la barrera están ligados a la estructura de la membrana en los diferentes procesos de separación. Los mecanismos de transporte por convección son los predominantes para las membranas macro y mesoporosas. Para las membranas densas el transporte se efectúa por un mecanismo de solución-difusión. En las membranas microporosas resulta muy complicada la descripción de un mecanismo predominante, pero se observan mecanismos de transporte mixto por convección - difusión para la presencia de líquidos en la fase de alimentación o de difusión de superficie para los gases.

En los últimos decenios ha aumentado el interés tecnológico por el empleo de la técnica de separación que utiliza algún tipo de membrana, y cuyo principio de funcionamiento está basado en las diferentes permeabilidades de las especies en la fase de alimentación a través de la barrera.

1.2.2.1. Factor de separación y coeficiente de separación

Como ya se ha mencionado, las especies químicas presentes se distribuyen en dos fases de formas diferentes, para lo cual es necesaria la separación física de las fases. Un elemento característico de estos procesos es el factor de separación, definido como la razón de las fracciones molares de las especies químicas presentes i y j antes y posterior a la ocurrencia de la separación y, en consecuencia, se define al factor de separación en términos de la composición de los productos [Coronas y Santamaría, Huang *et.al.*, Cui *et al.*]:

$$Sc_{ij}^s = \frac{\frac{X_{i1}}{X_{j1}}}{\frac{X_{i2}}{X_{j2}}} \quad (1.15)$$

Donde:

i, j : especies químicas presentes,

1 y 2: productos anterior y posterior a la separación.

Según el Profesor Judson [Judson]:

“El factor de separación permanecerá inalterable, si la fracción molar es reemplazada por el peso de la fracción, por la razón de los flujos de los componentes individuales o por la razón de la masa de los flujos de los mencionados componentes”.

Para:

- $Sc_{ij}^S = 1$: no ocurre separación.
- $Sc_{ij}^S > 1$: la concentración del componente i es mayor en el producto 1 que J y de esa forma el componente J tiende a concentrarse en el producto 2 más que el componente i .
- $Sc_{ij}^S < 1$: la concentración del componente J es mayor en el producto 1 que i , y de esa forma el componente i tiende a concentrarse preferencialmente en el producto 2 más que el componente J .

Así, el factor de separación refleja las diferencias en el equilibrio de la composición y el transporte, debido a los fenómenos físicos fundamentales bajo los cuales ocurre el proceso de separación.

Cuando dos sustancias presentan factores de separación similares, deben ser sometidas a múltiples y sucesivos pasos previos antes de lograr la separación, en cuyo caso estaríamos en presencia de un proceso de fraccionamiento.

La bibliografía establece diferencias entre el factor de separación y el coeficiente de separación [Koros *et al.*] De forma que se define al coeficiente de separación S_{ij} como la razón local de las fracciones molares de los componentes i y j de la composición en el flujo ascendente relativos a la razón local de las fracciones molares de los componentes i y j de la composición en el flujo descendente o la relación entre flujos a ambos lados de una barrera. También puede ser expresado de manera equivalente en términos de las concentraciones.

1.2.2.2. Procesos de separación con membranas

Existe una gran variedad de procesos de separación con membranas. A diferencia de los procesos clásicos de separación, los procesos de separación por membranas se caracterizan por:

- Ser un proceso cinético, no se fundamentan en el equilibrio de fases.
- La membrana es un medio ajeno al sistema, la cual actúa como barrera de separación entre la corriente de alimentación de la mezcla y el flujo de productos de diferente composición.

Los procesos de separación con membranas suelen presentar algunas ventajas generales, que, en la práctica, no se producen con la misma intensidad en todos los procesos en las que ellas participan. Entre estas ventajas pueden mencionarse las siguientes [Mácanas de Benito, Souza]:

- Los consumos de energía asociados al proceso suelen ser bajos, en teoría, aunque esto no siempre sucede en la práctica.
- Al presentar una mayor selectividad, no es necesario añadir aditivos y, por tanto, no se generan subproductos no deseables; no obstante, hay procesos de separación con membranas en los que se emplean aditivos.
- Las separaciones se pueden realizar de forma continua.
- Los procesos son más sencillos, lo cual hace más factible su escalado.
- Estos procesos son fácilmente combinables con otros procesos de separación, lo cual es interesante desde el punto de vista tecnológico.
- Es posible, en la práctica, el diseño de las características de las membranas para cada finalidad concreta, siendo esta la ventaja más interesante desde el punto de vista científico.

En los procesos de separación con membranas, generalmente isotermos, la separación de las especies no es un proceso espontáneo, sino que está estimulado por la presencia de fuerzas motrices. Considerando las fuerzas motrices presentes en el proceso de separación, los procesos de separación por membranas se pueden dividir según la tabla 1.5. [McGraw Hill 2005].

Tabla 1.5. Tipos de separación con membranas considerando las fuerzas motrices.

Fuerza motriz	Factor de separación	Operación
Gradiente de presión	Tamaño	Diferentes escalas de filtración y ósmosis inversa (desalinización)
Gradiente de presión parcial o de concentración	Difusividad o tamaño	Pervaporación, separación de gases orgánicos e inorgánicos
Gradiente de potencial eléctrico	Carga	Electrodiálisis, electroforesis, electrólisis
Gradiente de Concentración	Carga o tamaño	Diálisis, separación de soluciones iónicas (desalinización)
Otras	Difusividad y solubilidad	Pervaporación y transporte activo

Burganos [Burganos], manifiesta que estas fuerzas motrices pueden ser, por lo general, una diferencia de presión y, habitualmente, una diferencia de potencial químico o eléctrico. Algunas

fuerzas motrices como la presión, la concentración o la temperatura actúan de la misma forma sobre todos los componentes de la muestra, por el contrario, las fuerzas motrices como el potencial eléctrico son solo efectivas con los componentes que presentan carga neta. Sin embargo, existen procesos de separación en los que las especies químicas a separar muestran temperaturas diferentes, y es preciso mantener un gradiente de temperatura a través de la membrana como fuerza motriz del proceso [Tamburini].

La presencia de un mecanismo dominante en el proceso de transferencia de masa a través de una membrana es una función del tamaño medio de poros, de las propiedades de las especies que permean (masa molecular, dimensiones moleculares y calor de adsorción) y de las condiciones de presión y temperatura del sistema.

Considerando estos elementos, los parámetros principales en la operación de una membrana son:

- *El flujo.* En los procesos de transporte a través de una membrana solo tienen relevancia aquellas fuerzas motrices que dan lugar a flujos significativos de sustancia y corresponden a [Valerdi]:
 - *Diferencia de presión:* la diferencia de presión entre el sector de alimentación y el permeado por una membrana origina un flujo de volumen y este puede conducir a una separación de las especies químicas presentes, si sus correspondientes permeabilidades hidrodinámicas en la membrana difieren significativamente.
 - *Gradiente de concentración:* un gradiente de concentración a través de una membrana conduce a un flujo de masa. En el caso de que las difusividades de las especies químicas en el interior de la membrana posean diferentes valores es posible su separación.
 - *Gradiente de potencial eléctrico:* un gradiente de esta naturaleza puede conducir a un transporte de sustancia, si en su interacción con la membrana las especies químicas cargadas manifiestan diferentes movilidades.
- *La permeabilidad:* es una de las propiedades características de una membrana. Puede entenderse como una medida de la rapidez con la que un componente dado se transporta a través de la barrera, y queda determinada por la estructura de la membrana, las dimensiones de los componentes a permear, así como la naturaleza química y la carga eléctrica de la membrana y de los componentes.

El transporte de ciertos componentes a través de la membrana puede estar influido por determinados compuestos químicos, acoplado al transporte de otros componentes o activado por ciertas reacciones químicas que tienen lugar en la membrana. Estos fenómenos de transporte son referidos como transporte facilitado, transporte acoplado y transporte activo.

- *La selectividad o factor de separación.* La selectividad es otra de las propiedades características de una membrana. Esta propiedad está condicionada, entre otros, por los mecanismos de tamiz o los mecanismos de solución-difusión. Mediante estos mecanismos, los componentes son transportados a través de la estructura microporosa de la barrera, en correspondencia con sus dimensiones, o a través de la estructura homogénea de acuerdo a su solubilidad y difusividad.

1.2.3. Clasificación de las membranas

Las membranas pueden clasificarse en relación con diferentes criterios [Bhave, McGraw Hill 2005, Judson, Seader, Lara-Borrero] entre los que pueden mencionarse:

- Según la estructura de poros y los procesos de los que las membranas participan:
 - Membranas macroporosas (Procesos de Microfiltración).
 - Membranas mesoporosas (Procesos de Ultrafiltración).
 - Membranas microporosas (Procesos de Nanofiltración).
 - Membranas de Ósmosis inversa (RO: *reverse osmosis*).

La tabla 1.6 ilustra los valores típicos de operación de las membranas según la estructura de poros, así como las presiones y los valores medios de los flujos de trabajo [Kauskik]:

Tabla 1.6. Valores típicos de operación de las membranas, considerando la estructura de poros, las presiones y los valores medios de los flujos de trabajo.

Tipo	Tamaño de poros (μm)	Flujo $\text{L/m}^2 \text{ h}$	Presión (MPa)
Microfiltración (MF)	10^{-1} a 2,0	115	0,10 a 0,41
Ultrafiltración (UF)	$5 \cdot 10^{-3}$ a 10^{-1}	100	0,21 a 0,68
Nanofiltración (NF)	$5 \cdot 10^{-4}$ a $5 \cdot 10^{-3}$	17	0,62 (valor típico)
Ósmosis Inversa (RO)	$< 5 \cdot 10^{-4}$	---	1,37

- Según la naturaleza química del material con el que están fabricadas:
 - Orgánicas.
 - Inorgánicas.
 - Orgánica-Inorgánica (membranas mixtas).

Clasificación que se expondrá más adelante en detalle.

En la Tabla 1.7 se propone una clasificación de las *Membranas Inorgánicas (MI)* atendiendo al material que las compone.

Tabla 1.7. Clasificación de las membranas inorgánicas según el material que las compone.

Tipo	Características del material
Cerámicas	Son materiales densos o porosos, con una o varias capas superpuestas, obtenidos con la tecnología cerámica, sobre la base de sílice, alúmina, aluminosilicatos, zirconia, etc.
Metálicas	Son láminas muy finas de metal depositadas sobre un soporte poroso o tratado de forma adecuada para lograr la permeabilidad deseada.
Vítreas	Son piezas de vidrio de borosilicato (fundamentalmente) con dos fases inmiscibles, una de las cuales se elimina por tratamiento químico para dar la permeabilidad perseguida.
De carbón	Son láminas finas de tamices moleculares de carbón obtenidas por pirólisis de ciertos polímeros.
Compuestas	Son combinaciones de fases, capas, recubrimientos, nano impurezas o rellenos de varios de los materiales anteriores o líquidos que amplían notablemente las propiedades.

Existe, también, una clasificación de las membranas según el método de obtención, pero no será objeto de análisis en este trabajo.

Se pueden establecer otras clasificaciones de membranas, siguiendo diferentes criterios:

- Atendiendo a su morfología física, las membranas pueden ser de:
 - Estructura isotrópica o simétrica.
 - Estructura anisotrópica o asimétrica. Se sintetizan sobre diferentes tipos de soportes, con mayor incidencia en el empleo de soportes inorgánicos, lo que contribuye a que los sistemas presenten mejores propiedades mecánicas que las membranas no soportadas. De igual forma, poseen mayor resistencia al ataque

químico y mejor estabilidad térmica que las membranas poliméricas. Las membranas asimétricas suelen estar constituidas por un número de capas, cada una de las cuales difiere de sus vecinas en su estructura y en el valor de su permeabilidad. En estas membranas las propiedades de separación y su permeabilidad están básicamente determinadas por la capa superficial, mientras que la subestructura desempeña el rol casi exclusivo de soporte mecánico, sin ninguna influencia en las propiedades de separación.

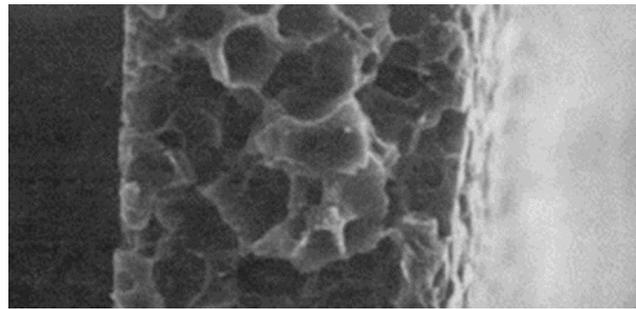


Figura 1.9. Sección transversal de una membrana anisótropa [Matsuyama *et al.*]

La Figura 1.10 es una representación esquemática de la sección transversal de una membrana asimétrica, donde puede destacarse la estructura de múltiples capas y su diferenciación.

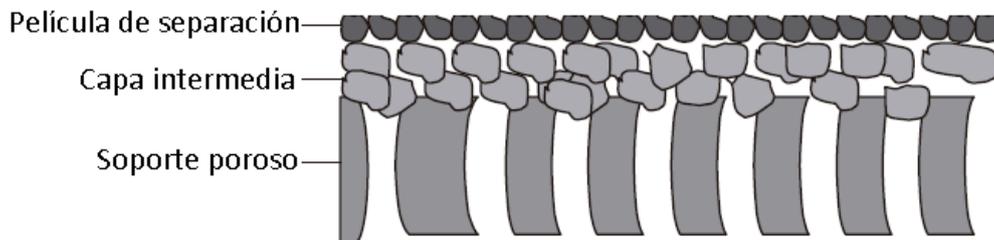


Figura 1.10. Representación esquemática de la sección transversal de una membrana asimétrica.

- Según su geometría, las membranas se clasifican en:
 - **Tubulares.** La estructura tubular es la configuración geométrica más simple de una membrana. Esta se dispone sobre la superficie interior del tubo en diámetros que oscilan entre 6 y 25 nm. Un módulo tubular se compone de varias membranas tubulares dispuestas como tubos (Ver Figura 1.11).

Dentro de la configuración de membranas de forma tubular, existen tres categorías fundamentadas en sus dimensiones:

- Membranas de fibra hueca (diámetro < 2mm).
- Membranas capilares, (diámetro 1 – 5 mm).
- Membranas tubulares (diámetro > 5 mm).

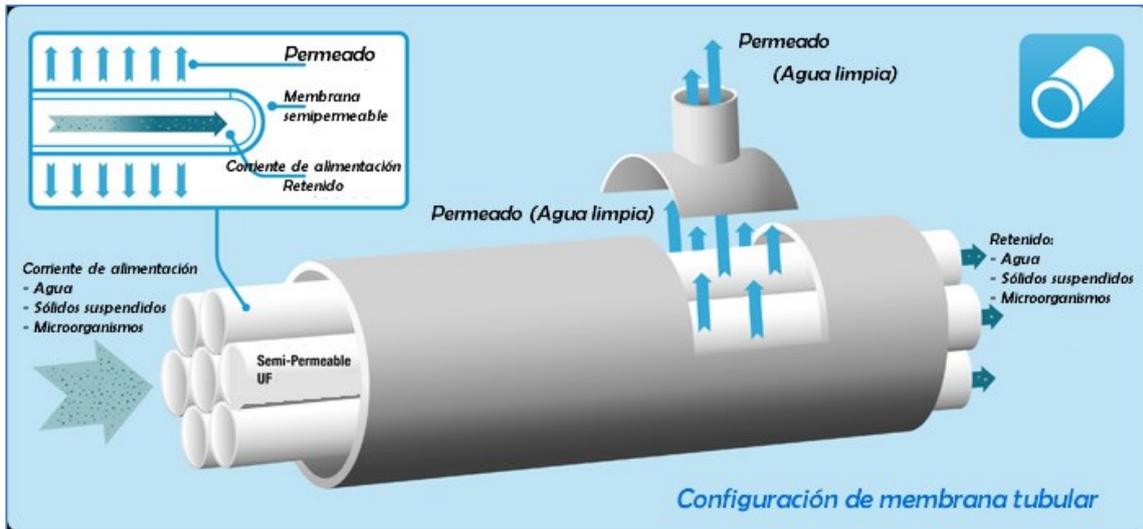


Figura 1.11. Representación de la configuración de un módulo de membrana tubular [tomado de (<http://www.kochmembrane.com>)]

- **Planas.** Esta configuración se emplea por lo general en laboratorio, aunque existen algunos ejemplos de aplicación industrial. En esta estructura la solución de alimentación fluye a través de los espaciadores, atravesando los conjuntos de membranas que se ensamblan a partir de módulos individuales que se superponen. La figura 1.12 es la representación de un módulo de configuración plana.

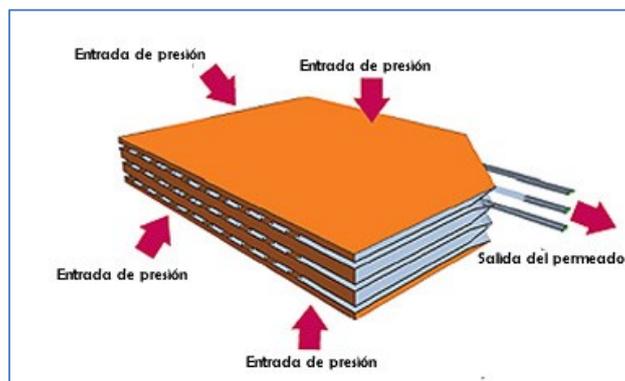


Figura 1.12. Representación de un módulo de configuración de membrana plana.

- **Espiral.** Las membranas en espiral se desarrollaron inicialmente para su uso en ósmosis inversa, pero su empleo se ha extendido al campo de la ultrafiltración. En esencia, es una hoja plana arrollada con un espaciador de permeado que lleva uno de sus lados conectado y laminado a un tubo colector del permeado. La corriente de alimentación que discurre longitudinalmente tiene lugar a través de uno de los extremos del espaciador, mientras el permeado se desplaza entre las membranas hacia el tubo perforado a través del que es evacuado (Ver Figura 1.13).

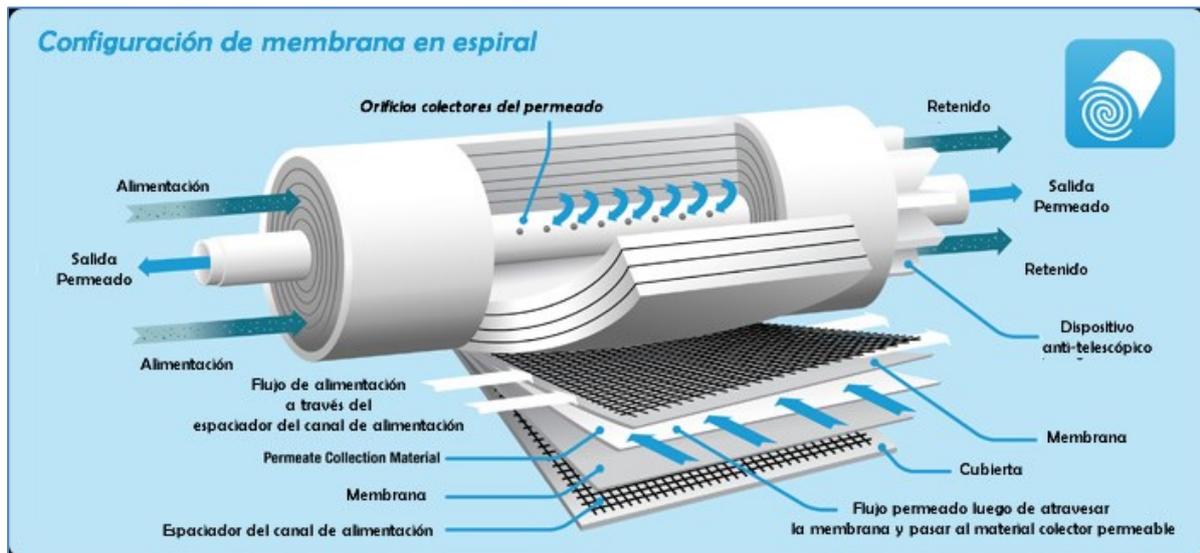


Figura 1.13. Representación de un módulo de configuración de membrana en espiral [tomado de (<http://www.kochmembrane.com>)

Otros criterios de clasificación de las membranas son:

- En función del proceso de separación del que participan.
- Atendiendo a la diferencia de concentración a ambos lados de la barrera.
- Según la diferencia de carga entre la barrera y las fases presentes en el estado de alimentación (Membranas de intercambio catiónico).
- Según aquellos procesos en los que, además de la diferencia de presión a ambos lados de la barrera, la temperatura en la fase de alimentación sea un parámetro a considerar.

1.2.3.1. Las membranas según su naturaleza química.

Por su importancia en el tratamiento de este trabajo, abordaremos esta clasificación con mayor profundidad.

En las investigaciones para la obtención de membranas, la finalidad principal ha sido lograr sistemas de separación de sólidos suspendidos, emulsiones, microorganismos, aerosoles, mezclas de gases, etc., que fueran cada vez más eficientes y rentables. Con estos objetivos surgieron en los años

'60 las membranas orgánicas (poliméricas), que dominaron el mercado hasta los años 80. Es, a partir de esta década, cuando comienzan a aparecer comercialmente las membranas cerámicas con estructura de "composite".

- **Membranas orgánicas.** Aunque las membranas orgánicas pueden obtenerse prácticamente a partir de cualquier polímero, las primeras membranas sintéticas de naturaleza orgánica se obtuvieron de celulosa y sus derivados. Su punto débil era que presentaban una baja resistencia al ataque químico y a la temperatura.

El desarrollo de nuevos polímeros con mayor resistencia al ataque químico y a temperaturas de transición vítrea (T_g) superiores a la de la celulosa, ha permitido la inclusión de estas membranas en procesos antes no dirigidos a membranas poliméricas. Entre los polímeros utilizados pueden mencionarse el poliacrilonitrilo y las poliamidas. Hay otros polímeros, como la polisulfona y la poliéter-sulfona, que tienen la ventaja de presentar un comportamiento hidrofóbico, buena estabilidad química y mayor temperatura de transición vítrea comparada con la celulosa, además de buenas propiedades mecánicas. Sin embargo, el carácter hidrofóbico de estos últimos polímeros mencionados los hace susceptibles de ser contaminados. Esto puede incidir en una disminución del flujo que circula a través de las membranas de las que forman parte y en la reducción de su vida útil [Sinha].

- **Membranas inorgánicas.** Los nuevos productos, descendientes de los dispositivos que permitieron en los años '40 producir el uranio enriquecido, necesario para el desarrollo de la energía nuclear en aquella época, ocupaban un espacio al que las membranas poliméricas no podían acceder, debido a las condiciones agresivas del medio, a las temperaturas elevadas, o a la agresividad de los materiales filtrados. A ello se añade la ventaja de que las membranas inorgánicas pueden esterilizarse lo que junto a la probada biocompatibilidad de algunas composiciones las convierte en candidatos idóneos para su aplicación en procesos farmacéuticos y para su uso en biotecnología. En el ámbito de la biotecnología en particular, algunas propiedades de separación y permeación han sido reportadas exclusivamente en membranas inorgánicas microporosas [Caro *et al.*].

El desarrollo de las membranas inorgánicas ocurrido en las décadas 80 y 90 produjo fundamentalmente la mejora de su eficiencia en la microfiltración y la ultrafiltración [Burggraaf 1993]. También se verificó que un sistema de separación, bajo las condiciones de flujo a contra corriente o en flujo cruzado, presentaba un gradiente de concentración superior al de los sistemas que operan bajo el régimen de flujos paralelos. Este hecho y la geometría de multicanales contribuyeron a la mejora de la competitividad de los productos

obtenidos, lo que tuvo un gran impacto en el incremento de numerosas aplicaciones. En el mercado dominado originalmente por unas pocas firmas francesas, se introdujeron poderosas firmas norteamericanas, inglesas y japonesas, en algunos casos por asociación o compra de las francesas [Caro *et.al.*].

En los últimos años se han abierto nuevas perspectivas en el uso de las membranas inorgánicas. Al agregarles nanocompuestos activos catalítica, adsorbtiva, electromagnéticamente, etc., se emplean bajo el nuevo concepto de “reactor de membrana” [Huang, Keun, Srinivasan].

Las membranas inorgánicas pueden ser de muchos tipos, en función de la finalidad perseguida en la aplicación, diferenciándose, tanto por el proceso de creación o fabricación, como por los materiales de los que están compuestas.

Considerando la morfología o estructura de las membranas, disponemos de una nueva clasificación:

- **Membranas orgánicas-inorgánicas:** la posibilidad de incorporar polímeros y componentes inorgánicos en un material ha sido explorada desde los inicios de la industrialización de los polímeros. La inserción de materiales inorgánicos, como carga en el sistema, podría mejorar sus propiedades ópticas y mecánicas. El desarrollo alcanzado por la química inorgánica en las últimas décadas y la introducción del concepto de “*materiales híbridos orgánicos-inorgánicos*”, unido a la multifuncionalización, ha permitido el desarrollo de productos “a medida”, con coexistencia de fases orgánica e inorgánica a escala nanométrica. Esto las convierte en materiales óptimos para aplicaciones tales como óptica no lineal, electrónica, sensores y catalizadores [Pereira-Nunes].

El desarrollo de membranas orgánicas-inorgánicas presenta mejoras en las propiedades de permeabilidad, selectividad, así como en sus propiedades térmicas y mecánicas.

El trabajo de Pereira-Nunes [Pereira-Nunes] realiza un extenso análisis de las características de los sistemas híbridos orgánicos-inorgánicos destacando:

- Polímeros con rellenos impermeables. Se trata del relleno de la matriz polimérica con una carga inorgánica impermeable, como ejemplo más simple de material compuesto.

En esta parte de su análisis realiza una somera discusión de diferentes efectos y sus implicaciones:

- Efecto de la forma del relleno.
 - Efecto de la química de la superficie.
 - Efecto del volumen libre.
- Polímeros con rellenos permeables. Son membranas de matriz compuesta. El término *matriz compuesta* fue introducido en 1988 por Kulpatrinpaja [Pereira-Nunes], quien propuso la introducción de silicalita dentro de una matriz de acetato de celulosa, incrementando la selectividad CO₂/H₂ desde 0,77 a 5,15.

Uno de los primeros intentos de introducir un material disperso zeolítico dentro de una matriz orgánica fue reportado en 1991 [Jia]. Los tamices moleculares presentan una mayor selectividad con relación a las membranas poliméricas, pero la preparación de membranas zeolíticas libres de defectos a gran escala es extremadamente difícil. La incorporación de un material zeolítico dentro de una matriz polimérica permite la combinación de una superior selectividad de los gases característica de los tamices moleculares con las facilidades de procesamiento de las membranas poliméricas.

Más actualizado es el resumen de Souza [Souza], donde expone una clasificación de las membranas de polímero-inorgánico atendiendo no solo a la naturaleza química de sus componentes, sino también a la sinergia entre ellos, como consecuencia de la naturaleza de la interface o la naturaleza de los enlaces e intercambio de interacciones por los componentes orgánicos e inorgánicos. Según esta clasificación, las membranas orgánicas-inorgánicas pueden ser de dos tipos:

- *Tipo I*: fases orgánicas-inorgánicas conectadas por fuerzas de Van der Waals, enlaces de hidrógeno, fuerzas electrostáticas o interacciones π - π . Se corresponde con aquellos casos donde no se manifiestan enlaces covalentes o enlaces iónicos y, por consiguiente, las interacciones entre las fases orgánicas-inorgánicas son débiles.
- *Tipo II*: fases orgánicas-inorgánicas donde, al menos una fracción de las fases presentes están conectadas por enlaces covalentes, enlaces iónicos o enlaces tipo ácido-base de Lewis.

Debido a las diferencias entre las propiedades de las fases polímero e inorgánica y a la fuerte tendencia a la agregación de los nano-rellenos, es muy difícil la preparación de una membrana de matriz mixta. Este tipo de membranas suele presentar defectos en la frontera

polímero-partícula, como consecuencia de la débil adhesión entre el polímero y las partículas inorgánicas, [Souza]. Las tres categorías principales de defectos en la interface son:

- Espacios vacíos o tamices “en caja”. Se presentan cuando la orientación del estrés no es uniforme alrededor de las partículas inorgánicas, aunque existen otras causas que pueden dar lugar a la formación de este defecto y que son mencionadas por Souza [Souza].
- Capa de polímero rigidizada alrededor de las partículas inorgánicas. Se origina cuando la orientación de la distribución de tensiones alrededor de las partículas inorgánicas es uniforme. La movilidad de la cadena de polímero en las proximidades de la superficie de la partícula es menor que en el resto del polímero.
- Obstrucción de los poros de las partículas inorgánicas. Este fenómeno puede tener lugar antes, durante, o ser posterior al proceso de fabricación de la membrana. Los poros de las partículas pueden quedar obstruidos con cadenas del polímero, con un disolvente o con otras partículas menores durante la fase de alimentación.

1.2.4. Métodos de preparación de las membranas

Los métodos de preparación de las membranas dependen del material seleccionado y de la técnica empleada para tal o cual geometría. Algunos métodos suelen ser comunes para los sistemas dispersos, sean polímeros o cerámicos. Otros métodos de preparación son exclusivos de ciertos materiales. [Basile, Gugliuzza, Winston].

A continuación, abordaremos brevemente algunos métodos de preparación de membranas sintéticas [Basile, Gugliuzza, Winston].

1.2.4.1. Métodos de preparación de las membranas orgánicas

Membranas con estructura simétrica:

Marcado (*Track etching*). Una lámina de polímero (en muchas ocasiones de policarbonato) es sometida a bombardeo iónico. La hoja de polímero, irradiada en estas condiciones y en función de su composición, es posteriormente sometida a un tratamiento químico en un baño alcalino o de peróxido de hidrógeno, eliminando de forma selectiva la trayectoria descrita por los iones de alta energía dentro del material polimérico. Como resultado se obtienen poros de configuración cilíndrica.

Precipitación a partir de fase vapor. Una solución de polímero, compuesta por el polímero y un disolvente, es colocada en un entorno no disolvente saturado con vapor del disolvente. El vapor del disolvente saturado suprime la evaporación del disolvente de la película que

contiene al polímero y, como consecuencia, las moléculas no disueltas se difunden dentro de la película, ocasionando la coagulación del polímero.

Membranas con estructura asimétrica

La mayor parte de las membranas empleadas en la industria presentan estructura asimétrica (Ver. Figura 1.10), y están compuestas por dos o más capas. La capa superficial es la más delgada y de mayor densidad y el resto presenta una secuencia de arriba abajo con porosidad ascendente. La capa superficial es la responsable de las propiedades de permeación, la capa más interna es responsable principalmente de las propiedades mecánicas.

Las técnicas más empleadas para obtener membranas con este tipo de estructura son los métodos de inversión de fases, y dentro de estos los más usados son: la separación de fase térmicamente inducida (TIPS, *thermally induced phase separation*) y la técnica de inversión de fase “seco-húmeda”. La técnica de inversión de fase es también conocida como técnica de *Loeb-Sourirajan*, porque fue empleada por Loeb y *Sourirajan* en el desarrollo de la primera membrana de celulosa para el proceso de desalinización de agua de mar [Matsukata].

Por regla general, las membranas se forman al precipitar de una solución, al utilizar un solvente, o incluso un no solvente, o por enfriamiento de la solución hasta una región de inmiscibilidad. Las membranas asimétricas se obtienen como resultado del gradiente de difusión del no solvente o el gradiente de temperatura en las capas, posterior a la coagulación del polímero. El diferente estado de la estructura de poros (macro, meso o microporosa) se puede obtener a través de diferentes métodos. Entre los procedimientos del método de inversión de fase se destacan [Guillen, Mulder]:

- Precipitación provocada por un vapor de no solvente. En este supuesto, la película obtenida a partir de una solución de polímero se coloca en una atmósfera saturada de no solvente. En esas condiciones tiene lugar un proceso de desolvatación, que se desarrolla en dos etapas: una primera evaporación del solvente, que da lugar a la formación instantánea de una delgada capa del polímero en la superficie, y una segunda de intercambio “solvente-no solvente”. En el proceso de intercambio “solvente-no solvente”, el no solvente se difunde a través de la delgada película de polímero en la superficie hacia la solución del polímero, mientras el solvente se volatiliza, contribuyendo a la formación de una estructura porosa.
- Precipitación por evaporación del solvente, a partir de una solución que contiene el polímero en una mezcla de solvente/no solvente. Se caracteriza por la selección de un no solvente menos volátil que el solvente. Como resultado se obtiene una lámina de porosidad controlada en la superficie.

- Precipitación del polímero al disminuir la temperatura hasta el punto de separación de fases entre el solvente y el polímero. Se utiliza por lo general en la fabricación de membranas macroporosas para la microfiltración.
- Procedimiento de precipitación por inmersión. En la separación de fase térmicamente inducida (TIPS), la inversión de fase es obtenida por disminución de la temperatura de la solución del polímero con un solvente generalmente no volátil. El polímero es mezclado con alguna sustancia que actúe como un solvente a altas temperaturas, el resultado es que la solución del polímero se dispone en forma de película. El enfriamiento de la solución genera su inmiscibilidad, como consecuencia de la disminución de la acción del solvente. La no volatilidad del solvente permite su remoción con algún líquido miscible con el solvente, pero no miscible con el polímero. Las membranas que presentan una geometría tubular (Figura 1.11) o una geometría plana (Figura 1.12) pueden ser fabricadas por este método. Es el método más utilizado industrialmente.

El desarrollo de membranas con estructura asimétrica es también posible por otras vías:

- Procedimiento de modificación de la textura y creación de una porosidad abierta. Por este método se somete una lámina de polímero a esfuerzos tangenciales. Es el caso de las membranas de polipropileno utilizadas en la microfiltración. El diámetro de los poros se puede ajustar en este caso entre 0,1 y 3 μm .

1.2.4.2. Preparación de las membranas zeolíticas

Existe una gran diversidad de materiales como la sílice, el carbón microporoso, la alúmina, etc., que se emplean en la preparación de membranas microporosas, en las que aparecen mecanismos de transporte que permiten separaciones efectivas. Sin embargo, son las zeolitas los materiales microporosos que suscitan mayor interés, considerando aspectos tales como:

- Resistencia química.
- Estabilidad térmica.
- Estructura regular.

Por otra parte, técnicas habituales como la impregnación, el intercambio catiónico, la deposición química y otras permiten modificar sus propiedades, transformándolas en más selectivas en los procesos de separación de mezclas.

La formación de una membrana zeolítica requiere, idealmente, la preparación de una película continua, libre de defectos y aproximadamente bidimensional, de cristales de zeolitas donde solo tenga lugar el transporte a través de los poros, lo que representa un desafío considerable para las, aún

insuficientes, técnicas de preparación. El procedimiento más difundido consiste en depositar cristales de zeolitas sobre un soporte poroso, lo que le confiere al sistema la necesaria resistencia mecánica y permite el desarrollo de estructuras más extensas.

En la práctica, una estructura de membranas zeolítica se considera razonablemente libre de defectos, si presenta únicamente imperfecciones aisladas, de tamaños comparables a los poros de la estructura zeolítica. La existencia de una estructura zeolítica continua introduce cambios cuantitativos y cualitativos en el sistema. A ambos lados de la barrera, que es frecuentemente de solo unas micras de espesor, pueden existir condiciones diferentes (presión total, composición, temperatura). Este hecho permite que pueda ser usada para separaciones que no podrían ser desarrolladas en un adsorbato con cristales discretos de zeolita. Así, por ejemplo, la alta presión del lado de la membrana, junto a la concentración de los componentes permeantes, podría ser suficiente para bloquear otras moléculas por mecanismos tales como la adsorción en poros de zeolitas, o la condensación capilar en microdefectos cristalinos. Esto a veces conduce a la separación de los componentes y es la razón por la que las zeolitas son percibidas como tamices moleculares: las moléculas pequeñas permean y las grandes son retenidas.

En la síntesis hidrotermal *in situ*, el método más difundido es la síntesis hidrotermal en fase líquida. En ella el soporte poroso, sobre cuya superficie se ha realizado un tratamiento inicial ácido o básico, es sumergido dentro del gel precursor con las especificaciones molares adecuadas, siendo la membrana sintetizada a presión autógena. En los trabajos de Piera [Piera *et.al.*], la estructura tipo mordenita (MOR) aparece entre otros tipos de estructuras.

Como alternativa a los procedimientos anteriores, en época más reciente se emplea la llamada preparación por transporte en fase vapor [Dong, Matsukata, Koegler, Lastoskie]. Es un método de conversión de gel seco, a partir de la impregnación de la superficie con un gel precursor (en unos casos), el secado de este y el posterior tratamiento hidrotermal adecuado en una atmósfera de vapor que contiene moléculas orgánicas y agua en las proporciones necesarias para “zeolitizar” sílice o capas de sílice y alúmina, previamente depositadas sobre el soporte [Dong, Geus, Sano, Myatt].

Para que el crecimiento *in situ* se produzca eficazmente en algunas de las estructuras zeolíticas, es necesaria una optimización de las condiciones de síntesis en los periodos de nucleación y crecimiento, en uno o repetidos tratamientos durante la preparación. Los resultados de permeación de tales membranas demuestran su capacidad para la separación de gases, que resulta potenciada además por la variedad de los substratos empleados para soportar a los tamices moleculares zeolíticos, entre los que se incluyen la alúmina porosa, el acero inoxidable y otros.

La síntesis empleando el calentamiento por microondas ha sido reportada igualmente para diversas estructuras [Fang, Koegler, Mintova]. Las referencias demuestran que este procedimiento permite periodos de cristalización pequeños, lo que es atribuible al incremento intensivo del calentamiento. Por otra parte, los flujos convectivos en el sustrato poroso posibilitan un alineamiento de las partículas dentro del sustrato [Chao, Li 2008].

La ausencia de información cuantitativa sobre los procesos químicos y de transporte que se manifiestan durante la síntesis de zeolitas hace difícil la propuesta de esquemas apropiados para la formación de las deseadas películas. Un número elevado de ciclos no es deseable para obtener una estructura zeolítica libre de defectos. Ciertamente un único ciclo de síntesis conduce, en ocasiones, a la ausencia de suficiente conexión entre cristales, sin embargo, una secuencia de ciclos de síntesis puede conducir a capas relativamente gruesas de material y a agrietamiento durante la remoción de las especies orgánicas direccionadoras de estructuras (*templates*), cuando estos son empleados en el acto de síntesis.

La presencia de un soporte introduce nuevos factores que hay que tener en cuenta en el acto de síntesis en *fase líquida*, entre los que pueden mencionarse:

- El mecanismo de nucleación cambia, porque la superficie del soporte proporciona sitios de nucleación que no están presentes en una síntesis homogénea.
- El soporte puede ser parcialmente disuelto en el gel de síntesis y cambiar su composición, direccionando hacia la obtención de otra composición de fases que no sea la prevista en el acto de síntesis.
- Como el soporte puede restringir selectivamente la difusión de los componentes del gel, la síntesis dentro de los poros del soporte puede producirse con una composición diferente que la de la solución madre, lo que impone adicionalmente restricciones al crecimiento de los cristales.
- Para mejorar el control de las características de las membranas preparadas por síntesis hidrotermal, existen algunas propuestas [Kita, Lai, Yan], pudiendo mencionarse entre otros, los siguientes procedimientos:
 - Semillamiento del soporte con cristales de la zeolita que será sintetizada con el fin de controlar el proceso de nucleación.
 - Tratamientos post-síntesis como intercambio catiónico, cocción, tratamientos en fase líquida o vapor, etc.

Las modificaciones post-síntesis, usando materiales no zeolíticos para bloquear cualquier poro no zeolítico, pueden incrementar la selectividad [Yan 1997, Nomura 1997], así como la deposición en fase vapor [Nomura 2005].

El procedimiento más eficaz en el control de la formación de la membrana es la segregación de los procesos de nucleación y crecimiento. Se parte de una síntesis homogénea, en ausencia del soporte poroso, lo que da lugar al proceso de nucleación y a un incipiente crecimiento cristalino, obteniendo así cristales coloidales de zeolita. Estos cristales se emplean como semillas que se depositan sobre el soporte y este se pone en contacto con una solución conteniendo los necesarios nutrientes para el crecimiento. Considerando que la concentración necesaria de nutrientes para un crecimiento secundario es inferior a la requerida para la nucleación, la nucleación adicional disminuye considerablemente y casi todo el crecimiento de los cristales tiene lugar sobre las semillas de cristal existentes. Controlando la composición y concentración de la solución de crecimiento secundario, se disminuye la probabilidad de cristalización de fases indeseadas de zeolitas y la disolución del soporte puede ser eliminada; además se puede controlar, en cierta medida, la dirección de crecimiento de los cristales. Se han desarrollado múltiples estrategias para controlar la orientación de los cristales de zeolitas, aunque muchos de los trabajos reportados se han llevado a cabo sobre soportes no porosos [Gorgojo].

Es importante obtener una película orientada de zeolita por dos razones:

- El número de defectos intracristalinos puede ser reducido, si los cristales crecen uniformemente en la misma dirección.
- Se prevé una mayor permeabilidad, cuando los canales principales están alineados en la dirección del flujo.

Son muy relevantes, por la profundidad del análisis y su extensión, el resumen de Caro [Caro y colab] y las obras de otros autores [Gorgojo *et al.*, Fedosov]. En ellas presentan breves análisis de los métodos conocidos hasta el momento de su publicación, para la preparación de una membrana zeolítica con una película selectiva continua y cristales de zeolitas embebidos en la matriz. Uno de los más recientes es el trabajo de Rangnekar [Rangnekar]. En él aborda, entre otros elementos, aspectos de la síntesis de membranas, incluidos el empleo de semillas y métodos de crecimiento secundario. El trabajo de Yanshuo Li [Li 2008], intenta resumir la síntesis de membranas zeolíticas mediante el empleo de microondas, así como los mecanismos de formación de las membranas de zeolita obtenidas en esas condiciones de síntesis. Su trabajo demuestra que, mediante el empleo de este método de síntesis, se observan diferencias en la morfología, la orientación, la composición y la permeabilidad de la membrana en comparación con la tradicional síntesis hidrotérmal.

Con independencia de la secuencia de etapas desarrolladas en el proceso de síntesis, se destacan en general tres líneas de actuación:

- **Membranas de zeolitas autosoportadas.** La síntesis tiene lugar sobre soportes temporales de teflón y celulosa, o en la interface entre dos fases. Las membranas obtenidas presentan muy baja resistencia mecánica y en la práctica son poco utilizables [Talavero].
- **Membranas de zeolitas soportadas.** Es, seguramente, la línea de actuación más difundida. El tipo de estructura zeolítica es desarrollado por síntesis hidrotérmal “*in situ*” sobre la superficie o en los poros de un soporte cerámico poroso [Caro].
- **Membranas en las que el material zeolítico está embebido en una matriz polimérica.** Es el método de desarrollo de membranas que incorpora material zeolítico de forma más directa. El empleo de dos materiales con diferentes permeabilidades y selectividad contribuye a un mejor diseño de la membrana, permitiendo la combinación de la menor complejidad tecnológica en la preparación del polímero con las propiedades absorbentes y de selectividad del material zeolítico. Por otra parte, la adición de un material inorgánico como las zeolitas en una matriz polimérica contribuye a una mejora de las propiedades físicas, a la estabilidad térmica, a la resistencia mecánica y a la vez, a una mejora en la estabilidad de la membrana polimérica frente a los cambios en la permselectividad con la temperatura [Oyama, Fernández-Barquín, Bastani, Muntha].

1.2.4.3. Preparación de membranas compuestas

Una membrana compuesta es una membrana anisotrópica integrada por un soporte altamente poroso que proporciona la necesaria resistencia mecánica y una capa de material permselectivo (típicamente 0,2 - 1,0 μm) que se deposita sobre el soporte para garantizar la separación [Ghasemzadeh]. Según la IUPAC se refiere a las membranas que poseen capas químicas o estructuralmente diferentes [Mcnaught]

En el caso de las membranas compuestas en las que interviene un polímero se destacan dos métodos fundamentales en la preparación de membranas compuestas:

- **Recubrimiento por inmersión (Dip Coating).** Es un procedimiento de inversión de fase “seco-húmedo”. En primer lugar, el sustrato es sumergido en un baño conteniendo una solución de un determinado polímero. Durante la extracción del baño, se deposita una película delgada de la solución de recubrimiento en la superficie del sustrato de la membrana. El solvente es removido por evaporación, dando lugar al desarrollo subsecuente de una capa delgada del polímero inicialmente disuelto en la solución en la superficie del sustrato de la membrana [Nandi].

- **Polimerización interfacial.** Este método fue desarrollado en la década de los años '70 por Cadotte [Cadotte] y colaboradores, y descrito en su patente de 1981. En la actualidad es el más frecuentemente empleado en la preparación de membranas de *RO* y *NF*. En este procedimiento la membrana es obtenida por un proceso de polimerización que tiene lugar en la interface entre dos líquidos insolubles [Song]. Las membranas así obtenidas son por lo general densas y delgadas.

Una secuencia de etapas habitual en la preparación de este tipo de membranas sería la siguiente [Lau 2011, 2015]:

- a) Pretratamiento del soporte poroso para la viabilidad del proceso por inmersión en una solución acuosa de un monómero de amina.
- b) Inmersión en una solución orgánica de un monómero de cloruro de acilo. Como las dos soluciones son inmiscibles entre ellas, la aparición de una película polimérica tiene lugar en la interface entre las superficies líquidas en contacto, cuando uno de los monómeros atraviesa la interface y reacciona con el otro.
- c) Tratamiento térmico a temperaturas entre 60°C - 90°C para densificar la membrana y mejorar la adhesión de la película al soporte poroso.
- d) Lavado y secado de la membrana.

1.2.5. Preparación de las membranas de matriz mixta

La definición de membranas compuestas de la IUPAC excluye a las membranas de matriz mixta orgánica-inorgánica, es por ello que, por su importancia para la realización de este trabajo, deseamos adentrarnos en su preparación. El desarrollo de membranas de matriz mixta orgánica-inorgánica permite la obtención de materiales compuestos de mejor rendimiento y funcionalidad, a partir de las características individuales de las estructuras que las componen.

La matriz de la membrana y los materiales utilizados para su síntesis son factores de vital importancia en tanto controlarán el desempeño de la membrana en el proceso de separación. El tipo de material define el mecanismo de separación, así como la morfología de la membrana fabricada. La selección de materiales para la preparación de membranas no es una práctica aleatoria, sino que considera las propiedades definidas de un material seleccionado que se origina en sus características estructurales y su naturaleza química y física [Wu].

Los factores que juegan un papel en la selección del material pueden ser:

- Selectividad y permeabilidad del material.
- Resistividad química.

- Robustez mecánica.
- Resistencia térmica.
- Viabilidad económica y de ingeniería.

Las membranas de matriz mixta son producto de la incorporación de una fase sólida dispersa en una fase continua, típicamente polímeros, materiales vidriosos o gomosos. Estas membranas pueden prepararse mediante inversión de fase o fundición con disolvente (solvent casting) de una solución de polímero con el relleno, produciendo un tipo de membrana de matriz mixta asimétrica o de película delgada, respectivamente [Vandezande]. En ambos casos, el material inorgánico se prepara por separado y luego se dispersa físicamente en la fase continua de polímero mediante mezcla de solución, seguido de solidificación del polímero. Los rellenos pueden ser sólidos no porosos como sílice, titania y sus derivados funcionalizados o sólidos porosos como las zeolitas

En el desarrollo de las membranas de matriz mixta hemos considerado como material orgánico a la polisulfona (PSF) y como material inorgánico disperso a la zeolita LTA.

La PSF como polímero es un material adecuado para la producción de membranas debido a sus excelentes propiedades fisicoquímicas, lo cual está relacionado con la repetitividad de su cadena $[OC_6H_4OC_6H_4SO_2C_6H_4]_n$. Esta estructura le provee unas excelentes propiedades tales como la estabilidad térmica (150-170°C), ser químicamente inerte en todo el rango pH, una adecuada resistencia mecánica (tenacidad a la fractura, a la flexión y a la torsión) y una adecuada procesabilidad [Mei-Tan].

1.2.6. Características microestructurales y propiedades físico-químicas de las membranas

Como en cualquier otro material técnico, las propiedades físico-químicas de las membranas están indisolublemente ligadas a la estructura de las sustancias cristalinas cuando están presentes, a la composición, al estado de la superficie de los granos, y a la textura del material. Se considera imprescindible que una membrana tiene que estar libre de grietas y defectos.

No sólo el factor de separación y el poder de separación caracterizan a una membrana, hay otras características principales de las membranas que están en estrecha relación con estas, a saber: su espesor, el tamaño de los poros, la permeabilidad, la tortuosidad de los canales, la resistencia química, las propiedades de la superficie, la resistencia mecánica, la elasticidad y la dilatación térmica. La mayor parte de los métodos de caracterización está establecida desde hace mucho tiempo, aunque constantemente se enriquecen con nuevos métodos [Glaves, Lin, Voncken] y en ellos se tienen en cuenta las antes mencionadas características principales de las membranas.

Ya desde el comienzo de la década de los 80 se hicieron las primeras menciones a membranas de tamices moleculares de carbón, destacando sus elevados valores de permeabilidad y selectividad nunca antes reportados. Se han consignado resultados muy buenos para las separaciones CH₄/H₂, He/N₂, CO₂/CH₄, y H₂/C₃H₆. Por ejemplo, Günay [Günay] obtiene para la separación O₂/N₂ selectividades de hasta 7-8 y permeabilidades tan altas del filtrado (O₂) como 1.10⁻⁸cm³.cm/cm².s.cm Hg, equivalentes a 4,7.10⁻⁶m³.m/m².h.bar.

Las membranas zeolíticas son de muy reciente desarrollo. Suzuki [Suzuki] sintetizó por primera vez las membranas de zeolita NaA soportadas en sílice o alúmina y las aplicó a la separación de mezclas de CH₄/C₂H₆/C₃H₈ lográndose no solo el efecto de tamiz molecular, sino también muy interesantes acciones catalíticas. La patente de Okamoto [Okamoto], describe una membrana de zeolita LTA obtenida sobre un soporte poroso de mullita por semillamiento de la superficie del soporte con cristales de zeolitas, preferiblemente zeolita A de dimensiones 1-5 μm y posterior tratamiento hidrotermal en fase vapor o directamente en la solución, en presencia de un gel de aluminosilicato de sodio, en un rango de temperaturas preferentemente entre 80°C y 100°C e intervalos de tiempo entre 120 y 300 min. El espesor de la película desarrollada estuvo entre 10-50 μm, obteniendo resultados perspectivas en la permeabilidad y la permselectividad de líquido. Sin embargo, tiene la desventaja de que la membrana se sintetiza esencialmente fuera del soporte. Este mismo esquema de crecimiento *in situ* de soles depositados se describe en otros trabajos para diferentes estructuras [Cui 2004, Lovallo, Mintova 1997]

El artículo de Exter [Exter], describe una membrana de zeolita MFI orientada, de 10 - 100 μm de espesor sobre obleas de silicio o de silicio conteniendo ventanas de nitruro de silicio. Los tratamientos post-síntesis para sellar la porosidad remanente, remover los direccionadores empleados, unido al espesor excesivo, a los peligros de aparición de grietas durante el secado y a la complejidad del método hacen que sea inviable.

1.3. Algunas aplicaciones industriales de las membranas

La tecnología de separación por membranas ha tenido un incremento en sus aplicaciones en las últimas tres décadas. Los sistemas de membranas están hoy disponibles en múltiples formas y tamaños, cada uno de los cuales atiende a la solución de un problema particular o a un conjunto de ellos en la vida cotidiana o en la industria.

La ventaja particular de este método de separación es que es un procedimiento puramente físico y puede transcurrir en la mayoría de los casos prácticos sin calentamiento, por lo que es menos probable que los componentes de la mezcla sufran degradación térmica. Desde este punto de vista, hay menor consumo de energía, en comparación con otros métodos convencionales de separación

como la destilación, la sublimación o la cristalización. En estos, la aplicación de otros procesos de separación es imposible, como son los casos de la destilación azeotrópica [Stichlmair, Rousseau] en los procesos de destilación o de la cristalización isomórfica en los procesos de cristalización [Well].

En los procesos de separación por membrana las fuerzas motrices, tal y como se expone en la tabla 1.5, pueden estar condicionadas, entre otros factores, por un gradiente de presión, de concentración o de potencial eléctrico. En correspondencia con la tabla 1.6, las membranas a las que hacemos mención, presentarían poros en el intervalo entre 0,5 μm a 0,1 μm . Estas tecnologías incluyen la filtración por ósmosis inversa, la nanofiltración, la ultrafiltración y la microfiltración. En el caso de la microfiltración y la ultrafiltración, los distintos poros en la barrera de separación permiten que el líquido fluya a través de esta, pero retardan o rechazan el paso de especies más grandes que los poros. En las capas de barrera de ósmosis inversa no se aprecian poros distintos y permiten que el fluido se difunda a través de la capa de la barrera, pero rechazan a la mayoría de los iones disueltos en la mezcla.

La base de datos NanoMemPro contempladas por la Prevención y Control Integrados de la Contaminación (*IPPC siglas en inglés: Integrated Pollution Prevention and Control*) contiene las operaciones donde las membranas pueden ser introducidas en la industria como la mejor técnica de separación disponible y es una forma de integración de los procesos de membranas en el sector industrial. Esta base de datos se encuentra a disposición de todos los usuarios, se rige por las directivas IPPC, adoptadas por el Consejo Europeo en septiembre de 1996 y define las obligaciones que deben cumplir las actividades industriales y agrícolas contaminantes.

Pabby [Pabby] en su libro *Handbook of Membrane Separations: Chemical, Pharmaceutical, Food, and Biotechnological Applications*, presenta una detallada información sobre las tecnologías de separación con membrana y sus aplicaciones en diferentes esferas. En esta obra se ofrece una detallada información sobre los mecanismos de separación con membranas, los modelos de transporte y otros aspectos de importancia vinculados a los procesos de separación.

Es necesario mencionar también el libro *Membrane Technology and Applications* de Baker [Baker], editado por John Wiley & Sons, cuya primera edición tuvo lugar en 2012 y del que se encuentra disponible la tercera edición. Este manual está considerado como una de las mejores obras que existen en tecnología de membranas. En los capítulos iniciales aborda una temática general centrada en antecedentes históricos, preparación de membranas, teoría del transporte, etc. La parte fundamental de la obra consiste en una descripción completa de las membranas de separación, su fabricación, sus aplicaciones actuales y sus perspectivas de futuro.

Por todo lo anteriormente expuesto, se puede afirmar que el espectro de aplicaciones industriales básicas que actualmente utilizan los procesos de separación por membranas, así como sus

perspectivas de futuro, son impresionantes y su uso continúa en expansión. Las principales aplicaciones en los diferentes ámbitos y las perspectivas de futuro se exponen a continuación [Strathmann, Pabby, Baker]:

- Aplicaciones medioambientales. Los procesos de separación de membranas se usan fundamentalmente en el tratamiento de afluentes acuosos y lodos contaminados para reducir el impacto de metales pesados, la demanda biológica de oxígeno (*BOD: siglas en inglés, Biological Oxygen Demand*) y la demanda química de oxígeno (*COD: siglas en inglés, Chemical Oxygen Demand*), que permita la reutilización de las aguas, al menos en procesos industriales.
- La industria química:
 - Separación de gases.
 - Separación de solventes.
 - La minería.
 - Recuperación de químicos y contaminantes del agua y de aguas residuales.

Las membranas densas y las porosas pueden ser empleadas como barreras selectivas para la separación de gases. Para aquellas en que el diámetro medio de poros es inferior a $0,1 \mu\text{m}$, la difusión a través de los poros es gobernada por la difusión tipo Knudsen, pero, como ya se ha indicado, para dimensiones de los poros comprendidas entre $0,2$ y $5,0 \text{ nm}$ se produce la separación por efecto del tamaño de las moléculas en relación con el tamaño de los poros. El transporte a través de este tipo de membranas es complejo e incluye tanto la difusión de la fase gaseosa como la difusión de las especies adsorbidas en la superficie de los poros [Baker].

A pesar de que las membranas microporosas son un tema de gran interés desde el punto de vista investigativo, en el ámbito industrial, el proceso de separación de gases se efectúa generalmente utilizando membranas poliméricas densas. En este tipo de membranas, el mecanismo de separación al que se recurre es el de solución-difusión.

La primera aplicación industrial de la separación de gases fue la separación de hidrógeno/nitrógeno empleando membranas poliméricas. Esta técnica fue desarrollada por el grupo Monsanto en 1980. Posteriormente tuvieron lugar otros tipos de separaciones.

El empleo de membranas para la separación de solventes orgánicos no está aún muy desarrollado, pero en la esfera industrial ya se lleva a cabo la separación de pequeñas

moléculas de solventes de hidrocarburos más grandes que las de las mezclas resultantes de la extracción de aceite residual al vacío en las refinerías [Pabby, Baker].

En el ámbito de la minería, las aplicaciones fundamentales están dirigidas a la remoción y tratamiento de las aguas residuales. El objetivo es la reutilización del agua de las minas mediante el tratamiento de los efluentes secundarios para su empleo en las labores mineras, el tratamiento de las aguas contaminadas a partir de su descarga desde la planta. Este reciclaje del drenaje puede contribuir a la recuperación del agua y su empleo, tanto en la mina como en las poblaciones colindantes, en usos en los que no se requiera su potabilidad. Por otra parte, a partir de los procesos de tratamiento de las aguas residuales de las labores mineras, se pueden recuperar metales de alto valor comercial como el oro, zinc, cobalto, tungsteno, molibdeno, etc. [Pabby, Baker, Abdullah].

En las plantas de procesamiento electroquímico, la separación por membranas es empleada en el tratamiento de limpieza de las cubetas de los baños con la ayuda de las membranas de electrodiálisis. Ello permite la reutilización de las soluciones, disminuyendo el impacto ambiental del flujo del residuo de las placas [Baker, Benvenuti].

- La industria farmacéutica y biotecnológica:
 - Producción de antibióticos.
 - Remoción de virus.
 - Obtención de enantiómeros ópticamente puros.
 - Obtención de fármacos a partir de cultivos celulares.

El desarrollo de la tecnología de separación empleando los procesos de membranas, también ha repercutido en la industria farmacológica y la biotecnología. La combinación de la separación molecular con reacciones químicas o con reactores de membranas, ofrece importantes y nuevas oportunidades en el mejoramiento de la productividad y la eficiencia en los procesos biotecnológicos y farmacéuticos. En este ámbito, muchas de las operaciones críticas de filtración por membrana, como la filtración estéril y de virus, se realizan en el modo de filtración de flujo directo. A medida que la solución pasa a través de la membrana, tiene lugar la remoción por exclusión del tamaño de los virus en relación con la distribución del tamaño de los poros o por adsorción. La filtración estéril se utiliza para esterilizar productos sensibles al calor y para mantener baja la carga biológica mediante el filtrado de productos intermedios y tampones [Baker].

En la producción enzimática de antibióticos se pueden usar las membranas en diferentes partes del flujo productivo. En este proceso, lo más relevante y lo primero que

determina el coste del procedimiento es la recuperación de la enzima de los caldos de fermentación, a través de un proceso de separación de las células de los medios de crecimiento líquido. Este proceso tiene lugar por el procedimiento de retención a través de una membrana de microfiltración. Se diferencia así del otro proceso de coste superior basado en enzimas inmovilizadas [Boi].

También se aplican en la industria farmacéutica y biotecnológica los procesos de membrana utilizando el gradiente de potencial eléctrico como fuerza motriz del transporte en los llamados procesos de electromembrana. Estos procesos se verifican en fase líquida, y están destinados a la extracción selectiva y a la pre-concentración de analitos cargados, a partir de las muestras en el medio acuoso. El proceso se efectúa a través de una membrana líquida soportada, que comprende un solvente orgánico inmiscible en agua dentro de una solución acuosa aceptora. Los analitos, objetos de la aplicación de este proceso, suelen ser sustancias farmacológicas y las muestras acuosas, fluidos biológicos como la sangre o la orina. [Huang *et.al.* 2017, Pedersen- Bjergaard].

En la obtención de enantiómeros ópticamente puros, la separación quiral de drogas por medio de los biorreactores de membranas presenta un gran potencial. Muchos fármacos se obtienen a partir de mezclas racémicas de dos isómeros de imagen especular. En ocasiones, solo uno de estos enantiómeros tiene un efecto farmacológico beneficioso y el otro es mucho menos activo, o puede producir efectos secundarios indeseables. Por esta razón, muchos medicamentos deben separar sus enantiómeros componentes antes de ser utilizados [Baker, Uzir].

El cultivo celular es un proceso ampliamente utilizado, por el cual las células se extraen de su entorno natural y se cultivan artificialmente en condiciones controladas y monitorizadas. En el medio de cultivo coexisten el sustrato y los productos de la reacción microbiana. Los procesos de ultrafiltración por exclusión del tamaño que tienen lugar en reactores de membrana han permitido la obtención, entre otros productos, de proteínas de anticuerpos monoclonales, a partir de células de mamíferos genéticamente modificadas [Baker].

- Aplicaciones biomédicas:
 - Hemodializador.
 - Riñones artificiales.
 - Hígados artificiales.
 - Pulmones artificiales.

- Membranas en biología regenerativa y en medicina.
- Inmunoaislamiento de drogas para producir tejidos celulares.

La aplicación de los procesos de separación por membranas tiene una gran repercusión en el campo de las aplicaciones biomédicas.

Los hemodializadores representan en la práctica el hígado artificial. Estos sistemas de membranas son capaces de sustituir o integrar las funciones del hígado, cuando el deterioro del órgano natural alcanza un valor crítico igual al 30% de su actividad hepática normal.

En esa misma línea, los riñones artificiales constituidos por reactores de membranas, pueden considerarse equiparables a los hemodializadores. El riñón artificial se utiliza para eliminar los productos metabólicos de la sangre, corregir el equilibrio de electrolitos-agua y el equilibrio ácido-base en la insuficiencia renal aguda y crónica. En casos de intoxicación, sirve para eliminar las sustancias tóxicas. En las situaciones de edema, contribuye a eliminar el exceso de agua. Su principio de funcionamiento es la diálisis de sustancias a través de una membrana semipermeable [Morelli].

El dispositivo denominado pulmón artificial se emplea para ayudar o para sustituir el funcionamiento de este órgano, reemplazando o asistiendo la capacidad de intercambio de gases del órgano natural. Estos módulos están integrados por conjuntos de membranas de fibra hueca, a través de cuyas delgadas paredes entran en contacto íntimo las fases de la sangre y el gas [De Bartolo].

Los avances en los procesos de membranas también han permitido nuevos, más efectivos y más rentables métodos para el diagnóstico de precursores de la carcinogénesis. Shim *et. al* [Shim], refieren el empleo de una membrana nanopore de separación laminar y la proteína de enlace metil (MBP: siglas en inglés, Methyl Binding Protein), para detectar la metilación sobre ADN de doble cadena (dsDNA: double stranded DNA). Los resultados mostrados en este ensayo podrían contribuir a la detección precoz de la metilación y, como consecuencia del diagnóstico, a una intervención temprana, que contribuiría a aumentar la efectividad del tratamiento, reduciendo de esta forma la tasa de mortalidad por cáncer [Shim].

- En la industria alimentaria.
 - Tratamiento y producción de jugos de frutas y vegetales.
 - Aguas embotelladas
 - Producción de bebidas alcohólicas.

En el tratamiento y producción de jugos de frutas y vegetales, la tecnología de membranas se emplea de diferentes formas. La concentración de jugos naturales se puede lograr por eliminación del agua por permeado. Al no emplearse energía térmica en el proceso, no hay degradación de los azúcares y componentes del sabor, incluso durante la etapa de concentración puede lograrse un mejoramiento del color. La eliminación de partículas finas permite purificar y clarificar, aclarando el jugo y confiriendo al producto una vida útil más prolongada [Ghosh].

El agua de consumo humano varía su calidad de un lugar a otro, principalmente en las poblaciones costeras. La baja calidad y el sabor desagradable de algunas aguas conlleva el mayor consumo de agua embotellada en esas poblaciones. En los países desarrollados es donde tiene lugar un mayor consumo de agua embotellada por habitante [Ali]. Algunos fabricantes de agua embotellada se han propuesto obtener un producto reproducible, con independencia de las fuentes de abasto. Para ello emplean la tecnología de membrana con el fin de excluir bacterias y microorganismos sin la adición de productos químicos, por un lado y, por otro, para eliminar la mayoría de los componentes minerales que acompañan al agua. Posteriormente, en el proceso de producción incorporan un paquete de ingredientes que otorgan al agua un sabor y una sensación particularmente reconocibles, fidelizando así al cliente con la marca de agua embotellada.

En la producción de vino, entre otras técnicas, se introducen las membranas en el proceso de clarificación, sin emplear tierra de diatomeas, con el fin de eliminar sólidos suspendidos, levaduras y bacterias. La automatización del proceso de filtración reduce pérdidas, optimiza los costes y reduce la mano de obra en el proceso de producción [El Rayess].

La creciente demanda en el mercado de bebidas no alcohólicas y el aumento del contenido de etanol en los vinos, asociado al calentamiento global, es en la actualidad una preocupación para enólogos y empresarios vinícolas. Un vino puede ser desalcoholizado, sin añadir agua. La adición de agua está prohibida por las regulaciones de la Comisión Europea (Council Regulation, (EC) 2009). Un vino desalcoholizado puede seguir denominándose vino, mientras contenga un mínimo de 8,5 vol. %. Los procesos de membrana permiten contribuir al cumplimiento de este objetivo [Catarino].

En la producción de cervezas es especialmente relevante la consistencia y la calidad del agua que se va a utilizar en el proceso de producción. El agua incide en las propiedades

de la cerveza en cuanto a cuerpo, intensidad en nariz y recorrido en boca. Es muy importante para una marca el poder ofrecer las mismas propiedades de su producto, con independencia del lugar donde se produzca. Los procesos de membranas permiten el empleo de las aguas disponibles localmente y tratarlas con un contenido iónico aceptable. Además, las membranas se emplean en la microfiltración con flujo cruzado que remueve microorganismos, mantiene las deseables propiedades organolépticas y propiedades nutricionales, en detrimento del empleo de los procesos de pasteurización. Desde esta perspectiva contribuye a la estabilización del producto, a la mejora de la eficiencia operativa del proceso de producción en la clarificación continua y a la filtración final de la cerveza [Esmaeli].

- Los altos precios del petróleo y la desaceleración de la producción de etanol a partir de cereales, por el alto coste del maíz, han llevado al desarrollo de investigaciones relativamente recientes que optimizan el proceso de obtención de etanol, a partir de fuentes renovables como la celulosa. [Shu, Wei].

Las potencialidades de esta línea de obtención de etanol, a partir de la biomasa de celulosa son [Shu]:

- La celulosa es un subproducto de desecho de la agricultura, de alta disponibilidad y además renovable.
- La lignina residual del proceso puede emplearse como combustible para la producción de vapor y la consiguiente generación de electricidad.
- El empleo del bioetanol como combustible reduciría hasta en un 90 por ciento la generación de gases de efecto invernadero.

El empleo de membranas de filtración permitiría mejorar el proceso y reducir los costes en las diferentes etapas.

Objetivos

2

2. OBJETIVOS

El objetivo general de esta tesis es el desarrollo y caracterización de membranas de matriz mixta orgánica-inorgánica integradas por una zeolita Linde Tipo A (LTA) y una matriz polimérica de polisulfona.

A partir de este objetivo principal, se proponen los siguientes objetivos específicos:

- Optimizar la obtención de materiales inorgánicos microporosos del tipo Na-LTA, por síntesis hidrotermal estática, desarrollando un método de síntesis simple y económico.
- Desarrollar la preparación de láminas de materiales compuestos, zeolita-polímero, para su empleo como membranas de posible aplicación en la depuración de efluentes líquidos.
- Evaluar la capacidad de utilización de las zeolitas a desarrollar en la adsorción de metales pesados.
- Evaluar la capacidad de depuración de las membranas a desarrollar.

Para la consecución del primer objetivo, los materiales microporosos del tipo Na-LTA serán obtenidos por síntesis hidrotermal, sin el empleo de agentes orgánicos direccionadores de estructuras, ni técnicas de semillamiento.

El planteamiento del segundo objetivo está determinado por las ventajas y desventajas del empleo aislado de los materiales microporosos zeolíticos y de los poliméricos en el desarrollo de membranas. El desarrollo de materiales compuestos es factible desde el punto de vista formal. Estos materiales son estables desde el punto de vista mecánico, más económicos con respecto a otros sistemas y habitualmente eficientes en tareas de separación.

El tercer objetivo es complementario a los anteriores y, en el campo de la depuración de efluentes para el que se desean desarrollar las membranas, la eliminación de metales es uno de los problemas de mayor impacto medioambiental. La evaluación de la capacidad de las zeolitas a desarrollar, mediante procesos de bajo coste, para la adsorción (eliminación) de metales en solución se estudiará de forma anexa.

El cuarto objetivo es la evaluación de la capacidad de tratar aguas residuales mediante las membranas desarrolladas. Para ello se evaluará la depuración de un pigmento orgánico disuelto en agua.

El cumplimiento de alguno de estos objetivos no sería posible sin la previa adecuación y puesta a punto de algunos equipos del laboratorio, tanto en la parte de síntesis de la estructura zeolítica como en la etapa de caracterización de la permeabilidad de la matriz mixta zeolita/polisulfona.

Trabajo experimental

3

3. TRABAJO EXPERIMENTAL

3.2. Metodología.

En este capítulo se presenta el trabajo experimental realizado dirigido al desarrollo y la caracterización de las membranas de matriz mixta. Se presenta dividido en cinco bloques fundamentales:

- Materias primas y reactivos: contiene la descripción de las materias primas y reactivos utilizados.
- Experimental: presenta los aspectos esenciales en la síntesis de los materiales microporosos del tipo Na-LTA y de la preparación de las membranas de matriz mixta.
- Caracterización físico-química: con una breve exposición de las técnicas de análisis y caracterización de los materiales utilizados y desarrollados.
- Software de gráficos y análisis de datos: presenta el software utilizado en la parte gráfica y su contribución al análisis de los datos obtenidos mediante las diferentes técnicas de caracterización, considerando que la representación gráfica contribuye a una mejor interpretación de los resultados experimentales.
- Evaluación de errores: considerando la importancia de la estimación de errores en el trabajo experimental y su necesario control.

Al final del trabajo tenemos dos anexos complementarios, cuyo desarrollo contribuyó al logro de los objetivos propuestos:

- Anexo 1: describe la preparación y caracterización de los soportes cerámicos utilizados como sostén mecánico de las membranas de matriz compuesta durante la realización de las medidas de permeabilidad.
- Anexo 2: describe la metodología y resultados de la evaluación de la zeolita obtenida como adsorbente en la remoción de metales pesados.

3.3. Materias Primas y Reactivos

Todos los reactivos empleados están dentro del nivel de calidad: "Reactivos para análisis (PA)" y han sido utilizados sin ninguna modificación adicional. En las disoluciones acuosas o en los experimentos donde ha sido necesaria su presencia, se utilizó agua desionizada calidad mili-Q (resistividad 18.2 M Ω -cm a 25°C):

- a) Hidróxido de sodio, NaOH, Sigma Aldrich.
- b) Aluminato de Sodio, Na₂Al₂O₄·3H₂O, Sigma Aldrich.
- c) Silicato de Sodio, Na₂SiO₃·5H₂O - Sigma Aldrich.

- d) Etanol, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ (>99,8%) - Sigma Aldrich.
- e) Nitrato de Cobre, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, MERCK.
- f) Nitrato de Cromo, $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, Sigma Aldrich.
- g) Polvos de alúmina DK-206 (Martinswerk, Alemania, 95%; $6 \mu\text{m}$ tamaño medio de partícula; $1.3 \pm 0.1 \text{ m}^2/\text{g}$ de superficie específica).
- h) Metil-2 pirrolidona, $\text{C}_5\text{H}_9\text{NO}$ - Sigma Aldrich, 99%, densidad 1,033 kg/l, cuya estructura química se muestra en la Figura 3.1.

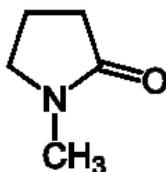


Figura 3.1 Estructura química del Metil-2 pirrolidona

Desde el punto de vista físico, es un líquido higroscópico, incoloro (ligeramente amarillo), de olor característico de amina. Químicamente, es un disolvente aprótico⁶ con una baja volatilidad y un perfil de baja toxicidad. Se emplea como un eficaz disolvente para una amplia gama de productos químicos.

- i) Optapix PAF 35 (Schimmer & Schwarz, Alemania), (10000 – 30000) $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$. Es una disolución de poly(vinyl alcohol) - PVOH al 35%.
- j) Polisulfona $[\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-C}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-OC}_6\text{H}_4\text{-4-SO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-O}]_n$, P3500, Sigma Aldrich, cuya estructura química se muestra en la Figura 3.2.

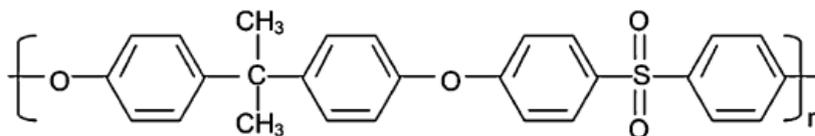


Figura 3.2 Estructura química de la polisulfona.

Es un termoplástico, amorfo, de color ligeramente amarillo y translúcido, que manifiesta una muy buena estabilidad frente a las radiaciones. Entre sus propiedades pueden mencionarse:

- Temperatura de transición vítrea: 185°C , manteniendo sus propiedades entre -100°C y 150°C .
- Excelente resistencia al impacto, incluso a bajas temperaturas.

⁶ Se dice de los solventes polares o no polares que no forman puentes de hidrógeno

- Fisiológicamente inerte, por lo cual es apto para estar en contacto con alimentos.
- Bajos niveles de impurezas.
- Alta resistencia química. Es altamente resistente a los aceites minerales, álcalis y electrolitos con pH en el rango entre 2 – 13.
- Resistencia a la hidrólisis, lo cual favorece su empleo en medios acuosos.

k) Rojo de Metilo, C₁₅H₁₅N₃O₂, Panreac.

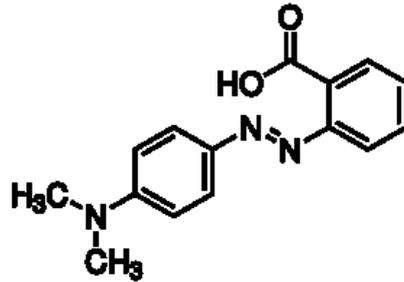


Figura 3.3 Estructura química del rojo de metilo

3.4. Experimental

3.4.1. Síntesis de materiales microporosos del tipo Na-LTA

Como se ha mencionado en el capítulo 1, las zeolitas sintéticas se pueden obtener por distintos procesos, entre otros a través de la síntesis hidrotermal. Diferentes parámetros físico-químicos pueden afectar al proceso de síntesis de la zeolita, en primer lugar, mencionaremos el tiempo de tratamiento hidrotermal, que puede incidir en la fase zeolítica, la morfología y la cristalinidad. Por otra parte, la temperatura de cristalización tiene marcados efectos en la síntesis. Con carácter general, la fase zeolítica deseada típicamente solo puede ser obtenida dentro de determinado rango de temperaturas [Subotic]. Además, la alcalinidad en los soles de partida puede afectar a la reactividad del sistema, por variación de los núcleos de cristalización en la solución del gel de síntesis, a través de la nucleación adicional en la superficie y en las proximidades de las partículas del gel, influenciando el tiempo de reacción por disolución de las especies [Bronic 2012].

El empleo de agentes direccionadores de la estructura presenta desventajas: en primer lugar, su elevado precio que encarece el proceso de síntesis. Los sistemas obtenidos en estas condiciones necesitan cuidadosos procesos de calcinación post-síntesis para su remoción, lo que incide en el aumento del gasto energético y de otros recursos. Por otra parte, el uso de agentes direccionadores en la síntesis tiende a cambiar la relación Si/Al del producto final y, por tanto, las propiedades de la estructura, lo cual puede afectar drásticamente a sus aplicaciones [Jafari].

En este trabajo decidimos realizar la síntesis de las estructuras microporosas del tipo Na-LTA, debido a su alta capacidad de intercambio catiónico, su mayor accesibilidad al volumen interno y su propiedad de selectividad a la forma. En nuestro caso hemos obtenido estos materiales en un proceso estático, en correspondencia con las facilidades del laboratorio, procurando realizar dicho proceso con una química del gel, que permita su desarrollo óptimo a bajas temperaturas, en el menor intervalo de tiempo, sin etapas previas de envejecimiento del gel, sin el empleo de semillamientos y sin el empleo de agentes direccionadores de la estructura, para de esta forma también evitar el desarrollo de complejos procesos post-síntesis.

La síntesis de estructuras zeolíticas con semillamiento manifiesta un mejor control sobre la formación de la estructura deseada al separar adecuadamente los procesos de nucleación y crecimiento con un breve intervalo de cristalización [Alfaro, Xing]. No obstante, el empleo de semillas en el proceso de síntesis necesariamente implicaría la obtención previa de estas con una alta cristalinidad. Por otra parte, manifestaría influencias en el tamaño de los cristales con relación a los cristales empleados como semillas.

Bajo tales condicionantes hemos procedido a desarrollar la síntesis hidrotermal en un proceso a presión autógena y como se ha mencionado, sin el empleo de agentes direccionadores de la estructura, sin siembra de cristales, y sin etapas de envejecimiento de las soluciones de partida.

Los experimentos de síntesis se han desarrollado desde un planteamiento clásico, asumiendo que la fase resultante posterior al acto de síntesis, y el rendimiento del proceso dependerán, entre otros, de los siguientes parámetros:

- El módulo de silicio,

$$\eta = \frac{SiO_2}{Al_2O_3} \quad (3.1)$$

- La alcalinidad relativa de la mezcla reactiva:

$$\alpha = \frac{Na_2O}{Al_2O_3} \quad (3.2)$$

- La temperatura de cristalización $T(^{\circ}C)$,
- El tiempo de tratamiento hidrotermal $t(min)$.

Los experimentos fueron desarrollados inicialmente a pequeña escala, hasta ajustar las mejores condiciones de síntesis con el mayor rendimiento para nuestro sistema. Posteriormente, sobre la base de esas condiciones, se pasó a una etapa de escalado, con el fin de obtener las cantidades necesarias de material zeolítico para el resto del trabajo en el menor número de intentos. Las condiciones finales son extrapolables a un proceso industrial.

El empleo del método de síntesis hidrotermal precisa de la formación inicial de un gel en un medio de pH alcalino; con ese fin, los reactivos precursores empleados fueron pellets de hidróxido de sodio, silicato de sodio, aluminato de sodio y agua desionizada calidad mili-Q.

Como es conocido, la composición de los precursores para la formación de la mezcla de reacción tiene un papel muy importante en la determinación de las fases y la composición del producto zeolítico que se va a desarrollar [Flanigen 1960, García 2002].

La Figura 3.4 muestra el diagrama ternario de fases estimado por Oleksiak [Oleksiak] mostrando las fronteras aproximadas para cristales de zeolitas obtenidos a 100°C, con 90-98% de agua empleando como fuente de sílice el silicato de sodio.

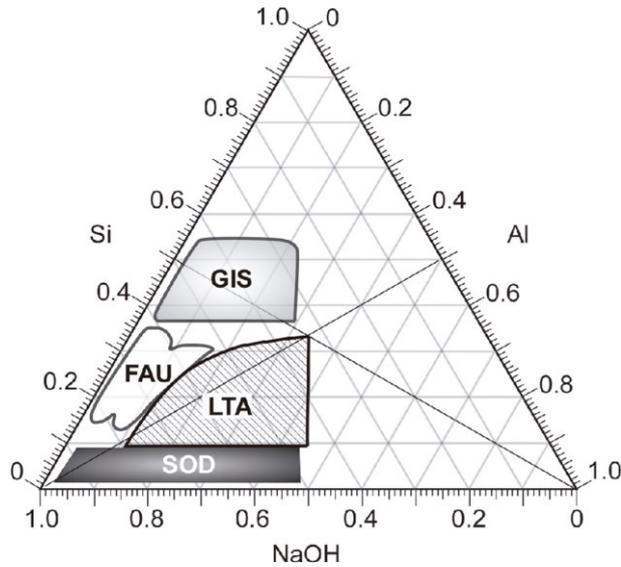
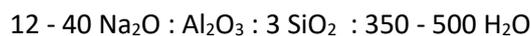
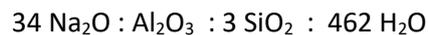


Figura 3.4. Diagrama ternario de fases estimado por Oleksiak mostrando las fronteras aproximadas para cristales de zeolitas obtenidos a 373 K, con 90 – 98 % de agua empleando como fuente de sílice el silicato de sodio. [Oleksiak]

A partir del estudio de los diagramas ternarios de zeolitas preparadas en sistemas libres de agentes direccionadores de la estructura y sin semillamiento, en el sistema $\text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$, [Dyer 1988, Flanigen 2011, García 2013, Oleksiak] complementado con la experiencia personal anterior, se aprecia que la cristalización de la fase LTA por vía hidrotérmal se manifiesta de forma satisfactoria con los condicionamientos anteriores y sin periodo de inducción previo, en el intervalo de temperaturas (95 – 105 °C), en un amplio rango de composiciones molares, pero hemos seleccionado los siguientes límites:



Se realizaron experimentos de síntesis para determinar los parámetros adecuados del sistema en las condiciones del laboratorio, a partir del estudio de soluciones de síntesis con una relación molar conocida. En la obtención de la forma sódica de la zeolita A se tomó como referencia de partida a modificar la composición del sol de un trabajo previo [Davis y *et-al.*]:



La tabla 3.1 muestra el valor real de los parámetros propuestos en el desarrollo de cada síntesis individual. Se observa que la relación conocida como módulo de silicio, $\eta = \frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3}$ se mantuvo inalterable en todos los ensayos.

Tabla 3.1. Esquema de las relaciones experimentales propuestas para las síntesis hidrotermales

No. Exp.	Valores de los parámetros				
	$\eta = \frac{SiO_2}{Al_2O_3}$	$\alpha = \frac{Na_2O}{Al_2O_3}$	$\beta = \frac{H_2O}{Al_2O_3}$	$T(^{\circ}C)$	$T(min)$
1	3	34	462	100	30
2	3	34	462	100	45
3	3	34	462	100	60
4	3	34	462	100	75
5	3	34	462	100	90
6	3	34	462	100	120
7	3	40	462	100	75
8	3	34	462	105	60
9	3	34	462	105	75
10	3	34	351	95	30
11	3	34	351	95	60
12	3	18.4	351	95	30
13	3	18.4	351	95	60
14	3	18.4	351	95	90
15	3	18.4	351	95	75
16	3	18.4	351	95	120
17	3	18.4	407	95	60
18	3	18.4	351	95	75

El análisis de los resultados parciales permitió simplificar el esquema de desarrollo y el número final de los experimentos.

Estudio del tiempo de tratamiento hidrotermal

A partir del establecimiento de una temperatura de síntesis de 100°C y de una relación molar de partida con módulo de silicio $\eta = 3$, se realiza un estudio del tiempo de activación para la obtención de la fase zeolítica Na-LTA.

Se realizó un estudio de la composición de fases del material disperso obtenido tras el proceso de síntesis y de su rendimiento, en función del tiempo de tratamiento hidrotermal a intervalos de 30, 45, 60, 75, 90 y 120 min de una misma mezcla de reacción en reactores individuales. Ver figura 3.5



Figura 3.5 Imagen de los reactores empleados para el estudio del tiempo de tratamiento adecuado.

Para lograr la mezcla de reacción ha sido necesaria una fuente de aporte de sílice y una fuente de aporte de aluminio. Para ello se prepararon dos soluciones de forma simultánea:

Fuente de aluminio: La solución A se obtuvo por disolución de la masa prevista de $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ en la proporción correspondiente de agua desionizada a la temperatura seleccionada hasta solubilidad total aparente y la posterior adición del NaOH correspondiente bajo intensa agitación.

Fuente de sílice: Un segundo sol nombrado B, se obtuvo a partir de una solución de la masa prevista de $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ bajo agitación vigorosa en la proporción de agua desionizada a 55°C y adición final hasta solubilidad aparente del correspondiente NaOH.

A diferencia del procedimiento de Davis [Davis *et.al.* 2003], en el cual las soluciones son mantenidas durante 24 horas a una temperatura de -5 °C con fines de envejecimiento, en nuestro trabajo, una vez las soluciones estuvieron disponibles, el sol B es vertido lentamente y mezclado bajo agitación vigorosa con el sol A y trasvasado al reactor. Los soles son mezclados a la temperatura que cada uno alcanza durante el proceso de disolución del hidróxido de sodio. Desde ese instante, se

somete el sistema a tratamiento hidrotermal en condiciones estáticas de la solución precursora, a la temperatura de tratamiento correspondiente (100 °C) en los reactores confeccionados para el estudio. (Ver figura 3.5). El tiempo de tratamiento se estima una vez cerrada la estufa, a partir del establecimiento del equilibrio térmico del sistema.

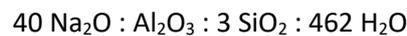
Finalmente, las autoclaves son enfriadas bajo una corriente de agua a temperatura ambiente. Una vez recuperados los sólidos precipitados por filtración, son lavados intensamente con agua desionizada hasta conseguir un pH constante de las aguas. Posteriormente, son secados a 50 °C durante 12 horas.

Estudio de la influencia de la alcalinidad relativa de la mezcla reactiva

Con la misma temperatura utilizada en el estudio del tiempo óptimo de tratamiento hidrotermal y el mismo módulo de silicio $\eta = 3$, hemos llevado a cabo un ensayo para comprobar la influencia de la alcalinidad relativa de la mezcla reactiva.

La variación de la concentración de Na_2O trae aparejada una variación del pH y, por tanto, de la concentración de los grupos hidroxilos. Ello conlleva, en principio, una variación de la rapidez de disolución del gel y, por consiguiente, de la rapidez de nucleación. Como consecuencia, se manifiesta una variación en la reactividad del sistema, que se traduce en cambios en los intervalos de tiempo del tratamiento de síntesis hidrotermal para la obtención de una fase específica.

La relación molar observada en esta experiencia corresponde a:



Para acometer esta relación se varió la cantidad total de NaOH, dividida a partes iguales entre la solución A y la solución B.

Escalado del sistema

Una vez determinados los parámetros de síntesis, para el escalado se emplea una autoclave confeccionada a partir de la modificación de una olla de presión doméstica de acero inoxidable 18/10 modelo MAGEFESA STAR (Fig. 3.6), a la que se ha obturado el orificio correspondiente a la válvula chimenea, válvula de funcionamiento o rotor, manteniendo activa la válvula de seguridad, que ha sido verificada previamente hasta una presión de 2,2 bar. Esta presión es muy inferior a la presión de vapor de agua (1,4 bar) correspondiente a la temperatura máxima de las síntesis hidrotermales (110°C) que serán llevadas a cabo

Por diseño, las válvulas chimeneas o rotor disparan a sobrepresiones entre 1,1 a 1,3 bar y por seguridad, las ollas de presión están diseñadas para admitir sobrepresiones de al menos 5 bar sin que se produzcan fugas o exista riesgo de explosión.

Entre un proceso de síntesis y otro, la olla doméstica empleada como reactor es sometida a una limpieza interna con abrasivo para disminuir las posibilidades de semillamiento.



Figura 3.6 Modelo de olla de presión doméstica empleada como reactor en el escalado.

3.4.2. Preparación de la membrana de matriz mixta orgánica-inorgánica.

La membrana de matriz mixta se ha obtenido mediante el método de inversión de fase, a través de un proceso de coagulación precedido de la aplicación de la técnica de “dip-coating”. Este proceso consiste en la dispersión de la fase inorgánica en el disolvente orgánico; a continuación, la disolución del polímero en el disolvente que contiene la fase inorgánica dispersa, la posterior deposición por “dip-coating” de la dispersión sobre placas de vidrio, confeccionadas para tales propósitos y, finalmente, la coagulación de la dispersión por inmersión de las placas de vidrio recubiertas de la suspensión en un medio no solvente, agua en este caso.

Se ha empleado como material inorgánico disperso la zeolita tipo Na-LTA obtenida y caracterizada previamente. En el proceso hemos seguido las siguientes etapas:

- a. Clasificación de los polvos de zeolitas a través de un tamiz de 105 μm . De este modo hemos recuperado la fracción inferior dispersa, con el objetivo de disponer de granos de polvos lo más homogéneos posible y con una mayor superficie específica, tratando de evitar la presencia de agregados.

- b. Eliminación de parte del agua que pudiese haber adsorbido el material zeolítico disperso a través de tratamiento térmico en estufa a 285 °C por intervalo de 12 horas. Esta temperatura se seleccionó tras conocer el comportamiento térmico del material sintetizado.
- c. Dispersión de la fracción inferior a 150 µm, en proporciones de 10 y 20 por ciento en peso con relación a 60 cm³ del disolvente orgánico metil-2 pirrolidona. El proceso se efectúa en un baño de ultrasonido por intervalos de 15 min, antes de la adición del polímero polisulfona en proporción del 15% en peso. La agitación posterior se lleva a cabo con el empleo de un agitador magnético a 300 rpm durante 12 horas a una temperatura de 37 °C hasta total disolución del polímero.

Previamente, el polímero fue sometido a tratamiento en estufa con recirculación de aire a una temperatura de 150°C durante un intervalo de 2 horas, en un paso previo a la preparación de las disoluciones, con el objetivo de disminuir la humedad contenida.

- d. Deposición de la suspensión orgánica-inorgánica sobre placas de vidrio empleando la técnica de “dip-coating”: este proceso estuvo caracterizado por inmersión de las placas dentro de la suspensión en la dirección normal a la superficie de la misma con una velocidad constante de módulo 0.03 m/s, permanencia durante 5 s y extracción con el mismo módulo de velocidad, en sentido opuesto.
- e. Obtención de las películas de matriz orgánica-inorgánica por coagulación de la mezcla dispersa depositada sobre las placas de vidrio como consecuencia de la inmersión de las placas de vidrio recubiertas en agua desionizada.
- f. Recuperación de las películas de matriz mixta del medio acuoso y posterior proceso de posible evaporación de algún solvente remanente mediante tratamiento térmico en estufa a una temperatura de 60 °C durante 24 h.
- g. Caracterización morfológica y de la permeabilidad de las láminas obtenidas.

3.5. Caracterización físico-química

Los ensayos de caracterización físico-química se detallan a continuación. En cada uno de ellos se destacan aspectos generales de la técnica y seguidamente la metodología empleada. Los distintos ensayos se llevaron a cabo en diferentes laboratorios de los Institutos de Cerámica y Vidrio, el Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid y en el Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, todos pertenecientes a la Agencia Estatal CSIC.

3.5.1. Difracción de rayos x. Método de polvos.

Los rayos x son una radiación electromagnética con longitudes de onda comprendidos entre 10 nm y 0,01 nm y por consiguiente energías en el orden de los keV. Es por ello, que los mismos pueden ser empleados para explorar las estructuras cristalinas, pues su longitud de onda está en el orden de las distancias interatómicas de este tipo de red.

En su interacción con la red cristalina de la sustancia que atraviesan, se manifiesta el fenómeno de difracción, que es un fenómeno interferencial. Los rayos dispersados estarán completamente en fase, si la diferencia de camino óptico es igual a un número entero de longitudes de onda.

La ecuación de Bragg (ver 3.3), establece la condición esencial para que se produzca el fenómeno de difracción cuando el haz de rayos X incide sobre estos dos planos cristalográficos y son difractados bajo el mismo ángulo ϑ [Waseda]

$$2d_{hkl} \text{sen}\theta_{nh,nk,nl} = n\lambda \quad (3.3)$$

Siendo n un número entero denominado orden de difracción que ha de ser consistente con $\text{sen}\vartheta$ menor o igual que 1, siendo d_{hkl} la distancia entre los dos planos de la familia.

La caracterización de la composición de fases presentes en el material disperso producto de la síntesis hidrotérmica se efectúa a partir del estudio de los patrones de difracción de polvos obtenidos en un difractor Bruker D8 ADVANCE, con radiación monocromática ($\lambda = 0,15406$ nm) correspondiente al CuK α . Los datos se obtienen en el intervalo $4^\circ < 2\theta < 50^\circ$ con un paso de 0.05 (2θ) a razón de 1.5 s/paso. La identificación de fases se lleva a cabo con ayuda de la colección de patrones simulados para zeolitas [Treacy and Higgins]. Las intensidades relativas se consideran a partir de la normalización de las reflexiones obtenidas por difracción de rayos x método de polvos, con relación a la reflexión de mayor intensidad en cada caso.

3.5.2. Análisis por espectroscopía infrarroja.

La espectroscopía infrarroja (IR) es la técnica de caracterización que se fundamenta en el estudio de la interacción de la radiación electromagnética del espectro infrarrojo con la materia y el análisis de sus resultados [Faraldos].

En lo que corresponde a este trabajo, la espectroscopia IR es empleada para caracterizar los modos de vibración de la estructura de la zeolita y para dilucidar los cambios que pudieran tener lugar antes y durante el proceso de cristalización. En nuestro caso se ha empleado para caracterizar la estructura del producto obtenido.

El estudio por espectroscopía infrarroja se ha realizado con ayuda del espectrofotómetro Bruker IFS 66V/S Vacuum FT-IR, en el intervalo de número de onda $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$, con 64 barridos y resolución de 2 cm^{-1} . Las muestras se han mezclado previamente con *KBr* en una proporción del 5% en peso y prensadas, con el objeto de obtener las pastillas que posteriormente fueron colocadas en el portamuestras.

3.5.3. Análisis por espectroscopía ultravioleta-visible

La espectroscopia ultravioleta visible (UV-VIS) es uno de los métodos físicos que se aplican al análisis cuantitativo y a la determinación de estructuras moleculares. Esta técnica estudia la interacción de la materia con la radiación electromagnética en el rango de las regiones visible, ultravioleta e infrarroja cercana, es decir, las longitudes de onda comprendidas entre los 100 y los 900 nm.

En este trabajo esta técnica se ha empleado para medir la radiación absorbida (la intensidad de color) de las aguas después del filtrado a través de la membrana de matriz mixta con una carga de zeolita del 10% respecto de la solución de concentración 6mg/l de rojo de metilo antes del filtrado y así determinar la concentración de la solución coloreada después del filtrado. Para realizar la recta de calibrado se toman 3 alícuotas con diferentes concentraciones por dilución de dos de ellas en agua destilada. Se determina el pico de máxima respuesta del equipo para la alícuota de máxima concentración y tomando ese punto como referencia, se realizan las mediciones del resto de alícuotas. Finalmente se compara la muestra obtenida del proceso de filtrado respecto de la recta de calibración.

El estudio por espectroscopía UV-VIS se ha realizado con ayuda del espectrofotómetro UV/VIS Shimadzu UV-2100, en el intervalo de longitudes de onda de $200 - 800 \text{ nm}$ con un barrido de paso 5 nm , empleando para los líquidos cubetas de cuarzo en forma de cilindro de 16 mm de diámetro. Este equipo está optimizado para mediciones sensibles como el análisis del agua.

3.5.4. Isotermas de adsorción/desorción. Determinación de la superficie específica

La adsorción es el fenómeno de depósito y concentración de una sustancia denominada adsorbato o soluto, sobre la superficie de un sólido o un líquido (adsorbente). Su manifestación se debe a la presencia de fuerzas intermoleculares sin equilibrar por parte de las moléculas que se encuentran en la superficie del sólido o del líquido, razón por la cual atraen a las moléculas de otras sustancias en sus inmediaciones, reduciendo por esta vía la magnitud de las fuerzas atractivas y consiguientemente, disminuyendo la energía superficial en la interfase [Dabrowski].

En dependencia de la naturaleza de la interacción adsorbato-adsorbente, el fenómeno de adsorción puede ser clasificado como fisisorción o quimisorción.

La adsorción física o fisisorción es un proceso reversible caracterizado por la manifestación de interacciones débiles adsorbato-adsorbente del tipo Van der Waals, dipolo-dipolo y puente de hidrógeno, que dan lugar a la formación de una monocapa o multicapas con calores de adsorción semejantes a las entalpía de condensación de la sustancia adsorbida (ΔH) en el orden entre 20 a 40 kJ/mol. Es un proceso exotérmico, en el cual la energía liberada es adsorbida por la red del sólido. La molécula adsorbida mantiene su identidad, ya que la energía involucrada es insuficiente para romper el enlace, aunque su geometría puede ser distorsionada.

En la adsorción física de gases un gas, nitrógeno u otro, es adsorbido en la superficie del sólido y en caso de sólidos porosos también en la superficie de los poros. La técnica de caracterización más conocida para la determinación de la Isoterma de adsorción es la volumétrica, empleando para la determinación del área superficial el modelo BET (*Brunauer-Emmet-Teller*) aplicado a la isoterma. El estudio de la adsorción de nitrógeno a la temperatura de -195.75°C es el más frecuente de los casos sobre sólidos porosos, y en casos específicos, zeolitas y carbones activados. La caracterización de zeolitas con nitrógeno a -195.75°C no es trivial. El llenado de poros de dimensión 0.5 - 1 nm ocurre a presiones relativas de 10^{-7} a 10^{-5} , donde la velocidad de difusión y el equilibrio de adsorción es muy lento. Teniendo esto en cuenta, para el análisis de las zeolitas que contienen microporos de tales dimensiones, se suele emplear Argón como adsorbente, a la temperatura del argón líquido (-185.85°C). El argón llena microporos de dimensiones de 0,5 - 1 nm a presiones relativas mucho más altas, en el rango de 10^{-5} a 10^{-3} en comparación con el nitrógeno, lo que conduciría a procesos acelerados de difusión y equilibrio y, por lo tanto, a una reducción en el tiempo de análisis. [Quantachrome]. El empleo de la adsorción de argón o de dióxido de carbono, se suele utilizar con preferencia para un estudio más preciso de la microporosidad.

La formación de una monocapa de las moléculas del gas sobre la superficie del sólido y de sus poros es empleada para la determinación de la superficie específica. El principio de la condensación

capilar puede ser aplicado para evaluar la presencia de poros, el volumen de poros y la distribución del tamaño de poros.

En esta etapa del trabajo con el fin de llevar a cabo el análisis de la textura en la obtención de los datos experimentales se empleó un equipo volumétrico Micromeritics ASAP 2020 para mediciones de adsorción empleando N_2 y Ar como adsorbatos. A través de este sistema obtuvimos el valor de la superficie específica utilizando el modelo de BET empleando los datos del proceso de adsorción en el rango de las presiones relativas (P/P_0) comprendido entre 0.05 a 0.16. El volumen total de poros se estimó a una presión relativa de 0.98. El diámetro promedio de poros se valoró en la rama de desorción empleando el algoritmo de Barret-Joyner-Halenda (BJH) en el intervalo de presiones relativas entre 0.95 y 0.14.

Las muestras destinadas a nuestro análisis son previamente secadas y desgasificadas a una temperatura de 350°C durante un intervalo de 12 horas bajo condiciones de vacío (10^{-1} Pa) (ISO 9277:2010-09).

3.5.4.1. El método *t*-plot en el análisis de las isotermas

El método *t*-plot de análisis de datos de isotermas fue introducido por de Boer [Boer]. Este método es un procedimiento ampliamente utilizado que permite estimar el volumen de micro y/o mesoporos y área de la superficie específica por comparación con una isoterma de adsorción de referencia de un material no poroso que presente la misma química de la superficie. En este método, el espesor promedio de una película adsorbida se determina primero para un material de referencia que no contiene porosidad, o solo macroporosidad, y que tiene la misma química superficial que el material poroso estudiado. Luego, el llamado *t*-plot se obtiene trazando el volumen adsorbido a una presión dada en función del espesor promedio de la película adsorbida $t_{(p)}$ obtenida a la misma presión para el material de referencia no poroso. [Galarneu *et.al.* 2018]

Para la adsorción en un sólido de geometría desconocida que presenta la misma química superficial que la superficie plana conocida, la gráfica *t* se obtiene representando para cada presión la cantidad adsorbida de gas (mol/g) para este sólido en función de la presión $t_{(p)}$. Si el gráfico *t* de este sólido es una línea recta, este tiene el mismo comportamiento de adsorción que la superficie plana, por lo que puede considerarse como una superficie plana para el adsorbato, y la constante de proporcionalidad es simplemente el área de la superficie de este sólido. [Galarneu *et.al.* 2014]

Los datos de la isoterma medida pueden ser transformados en *t*-plot convirtiendo las presiones relativas (p/p_0) en valores *t*-plot a través de la relación 3.4. Esta ecuación debe aproximarse a la adsorción en mesoporos, macroporos y en una superficie plana en un rango de presión estrecho justo

por encima del llenado completo de microporos, pero por debajo de la condensación de vapor en los mesoporos:

$$t = \left[\frac{13,99}{0,034 - \log\left(\frac{P}{P_0}\right)} \right]^{0,5} \quad (3.4)$$

3.5.5. Análisis gravimétrico mediante adsorción/desorción de vapor de agua

La cinética de adsorción/desorción de agua permite estudiar la capacidad de un material para adsorber agua bajo unas condiciones de humedad y temperatura controladas. Las isothermas de adsorción de agua muestran la variación de la masa de la muestra respecto a la masa de la muestra seca en función de la humedad relativa (*HR*). El ajuste de los datos experimentales mediante modelos matemáticos permite obtener información sobre cómo interacciona la muestra con la humedad y la temperatura, así como la estabilidad y el comportamiento del material, los cambios reversibles o irreversibles (mediante ciclos consecutivos de adsorción-desorción), la obtención de isothermas de adsorción y cinéticas, la identificación de cambios de transición, polimorfos, contenido amorfo, estudio de formación de hidratos y solvatos, y los estudios de secado y calores de adsorción.

La capacidad de adsorción de agua ha sido obtenida con el analizador gravimétrico de sorción de vapor de agua AQUADYNE DVS-2 de Quantachrome Instruments. Este instrumento se caracteriza por su alta sensibilidad ($\pm 0.1 \mu\text{g}$) combinada con una alta capacidad de carga en la balanza (hasta 5g). La precisión en *HR* puede alcanzar desde $\pm 0,8\%HR$ a 20°C hasta $\pm 1,8\%$ a 70°C . Dicho instrumento posee, además, un termostato de calentamiento/enfriamiento, cuyo funcionamiento está supeditado a un dispositivo fundamentado en el efecto Peltier, y una cámara de muestra de fácil acceso.

Durante el proceso se coloca una porción de la muestra, en forma de película en pequeñas porciones, en una de las balanzas que se encuentran situadas en el interior de una cámara termostaticada a 25°C , y se establece la humedad relativa en la cámara termostaticada en el rango entre 0 y el 95 %. Las atmósferas de humedad controlada son reguladas automáticamente por el equipo, haciendo pasar una corriente de nitrógeno seco en agua. De forma automática y siguiendo una secuencia programada, se determina, en primer lugar, el peso seco de la muestra calentada previamente a 80°C en una *HR* del 0% y con corriente de nitrógeno seco hasta que el peso de la misma permanezca constante en el tiempo. A continuación, el equipo varía automáticamente la humedad relativa en intervalos de 10%, o de 5% en el tramo de mayor de *HR* entre 90 y 95%, determinando el

cambio de masa respecto a 27 ± 0.1 °C en cada una de las etapas. Además, en la zona de la isoterma de bajas presiones (0 a 30% HR) se toman los datos en intervalos de HR del 3%.

Después de una serie de captaciones de vapor de agua en equilibrio a diferentes HR, se obtiene la isoterma del vapor de agua a la temperatura deseada. Las curvas cinéticas de la adsorción de vapor de agua se trazan midiendo el cambio de peso en tiempo real de las muestras en las condiciones deseadas.

3.5.6. Microscopia electrónica de barrido. Análisis morfológico

El primer prototipo de microscopio electrónico de barrido capaz de examinar una muestra con un haz de electrones y obtener una imagen fue realizado por Konl (Alemania) en 1935. Desde entonces a la fecha, ha evolucionado y continúa evolucionando.

Considerando la longitud de onda del haz de electrones que se genera en los microscopios electrónicos, la Microscopía Electrónica de Barrido (MEB; SEM: siglas en inglés) es una alternativa a los problemas de resolución que presentan los microscopios ópticos. El MEB permite obtener resolución atómica, por tanto, es una herramienta muy importante en el análisis de muestras hasta el nivel nanométrico. Los diferentes tipos de señales, obtenidas por la interacción entre el haz de electrones y la muestra, proporcionan un nivel de resolución y de detalles gráficos que no pueden ser observados con instrumentos convencionales. Estas herramientas permiten conocer con gran precisión aspectos de la microestructura de la muestra, las características topográficas de la superficie y la composición química del material.

Los componentes básicos del MEB son el cañón de electrones, el sistema de lentes, los detectores de electrones, así como los monitores de imágenes y fotografía (Ver esquema figura 3.7), y toda la electrónica asociada a ellos.

Cuando el haz de electrones interactúa con la muestra, tienen lugar interacciones entre los átomos que componen la muestra y dichos electrones. Como consecuencia de ello aparecen simultáneamente diferentes señales atribuidas a: electrones secundarios, electrones retrodifundidos, rayos X característicos, electrones Auger, cátodo luminiscencia, etc. Todas estas señales son captadas por sensores diferentes.

El detector de electrones secundarios permite obtener imágenes de alta resolución SEI (*Secondary Electron Image*). Un detector de electrones retrodispersados permite la obtención de imágenes de composición y topografía de la superficie BEI (*Backscattered Electron Image*). Finalmente, el detector de energía dispersiva EDS (*Energy Dispersive Spectrometer*) permite analizar los Rayos X emitidos por la muestra y realizar diversos análisis e imágenes de distribución de elementos en

superficies pulidas. La radiación característica, producto de la interacción de los electrones con la muestra, permite analizar la composición de esta, una de las aplicaciones más importantes de los microscopios electrónicos.

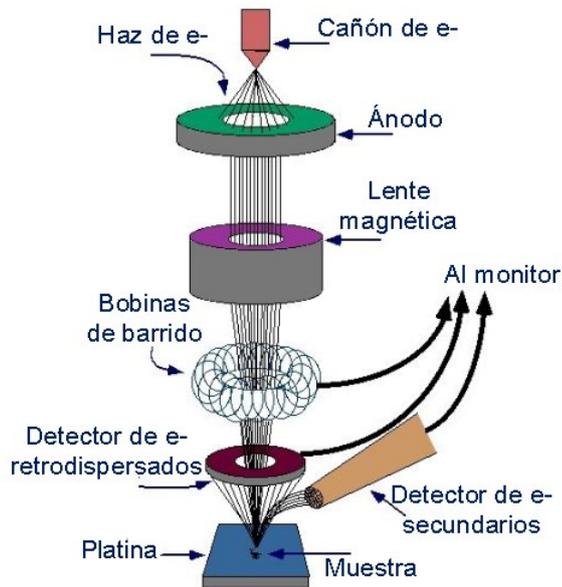


Figura 3.7. Esquema de las partes de un microscopio electrónico de barrido (tomada de <http://ssyf.ua.es>)

En nuestro trabajo las evidencias de los aspectos morfológicos, del tamaño de partículas en el sistema disperso y en las membranas orgánico – inorgánico y el análisis de distribución de elementos en la superficie se han estudiado con el empleo de un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo HITACHI S-4700 con unidad Oxford EDS incorporada.

Preparación de las muestras:

Todas las muestras analizadas, tanto en polvo como en sistemas continuos, se han colocado directamente sobre un disco de grafito adhesivo, ubicado en la superficie de un portamuestras. Posteriormente, se metalizan mediante “*sputtering*” con una capa conductora de oro o de plata de un espesor menor o igual a 10 nm, con el fin de hacerlas conductoras.

3.5.7. Espectroscopia de Emisión Atómica por plasma de acoplamiento inductivo (ICP-AES).

En la técnica de emisión atómica, los átomos requieren energía para pasar del estado fundamental al estado excitado. Esta energía puede ser suministrada por diferentes fuentes, lo que da lugar a diversas técnicas de emisión, que se muestran en el esquema de la tabla 3.2.

La técnica de Espectroscopia de Emisión Atómica por plasma de acoplamiento inductivo se basa en el análisis de la radiación electromagnética emitida por los átomos contenidos en la muestra. Para excitar la muestra, esta se introduce en el seno de un plasma de Ar. En nuestro caso concreto, las muestras disueltas se nebulizan en el seno del Plasma. Debido a la elevada energía del plasma, existen muchos niveles excitados y permite una gran selectividad y precisión en los análisis.

Tabla 3.2 Técnicas espectroscópicas de emisión en función de la fuente de energía.

Fuente de energía	Técnica espectroscópica de emisión
Llama	Fotometría de llama.
Eléctrica	Espectrometría de emisión.
Radiación electromagnética	Fluorescencia atómica.
Rayos x	Fluorescencia de rayos x.
Plasma	ICP-AES.

Esta técnica es capaz de determinar y cuantificar la mayoría de los elementos de la Tabla Periódica a excepción de C, N, O, H y los gases nobles. En nuestro caso las muestras se han llevado a disolución. Para ello existen dos vías:

- 1) Digestión, mediante disolución; técnica utilizada fundamentalmente en mezclas de ácidos inorgánicos introducidos en recipientes herméticamente cerrados y tratados con ayuda de un horno microondas.
- 2) Fusión alcalina, mediante la cual la muestra se disuelve en el fundente a alta temperatura en crisoles de platino o grafito. El fundido es disuelto en un ácido inorgánico para su análisis posterior. Este método de tratamiento se emplea usualmente en la determinación de Si y Al, así como en la de minerales altamente refractarios, como la cromita, granate, magnetita, zircón y otros [Brenner].

Las muestras introducidas en forma líquida son transformadas en un aerosol con ayuda de un nebulizador y excitadas mediante un plasma de argón. Las emisiones de los átomos excitados se recogen mediante un sistema óptico basado en un policromador, con una red de difracción tipo Echelle combinado con detectores SCD (SCD: Sulfur Chemiluminescence Detector). De este modo se obtienen espectros de emisión para las líneas seleccionadas en cada elemento.

Esta técnica se emplea en el análisis de las concentraciones durante el ensayo de remoción de metales pesados. Para la aplicación de la misma se emplea una curva de calibrado con tres patrones, un espectrómetro Thermo Jarrell Ash modelo Iris Advantage con sistema de visualización axial y óptica auxiliar con fuente de radiofrecuencia de 40,68 MHz, red de difracción tipo Echelle, dispersión cruzada por prisma y un mecanismo de inyección de carga (CID) como detector de estado sólido

3.5.8. Análisis Térmico. Termogravimetría (ATG) y Análisis térmico diferencial (ATD)

El Análisis Térmico corresponde al conjunto de técnicas analíticas que estudian la evolución de diferentes propiedades de una muestra o sus productos de reacción cuando es sometida a la variación controlada de la temperatura. Del conjunto de técnicas que comprende el Análisis Térmico, mencionaremos las dos más importantes, que además serán objeto de aplicación en este trabajo [Faraldos]:

- Termogravimetría (TG): Mide la variación de la masa de la muestra (pérdida o ganancia) bajo los efectos de un programa controlado de calentamiento o enfriamiento en una atmósfera controlada. Se destacan tres formas diferentes de análisis:
 - Isotérmico: La muestra es sometida a una temperatura constante, bajo cuyas condiciones se analiza la variación que pueda experimentar la masa.
 - Cuasi-isotérmico: La muestra se somete a un tratamiento térmico, hasta la obtención de una masa constante en cada una de las etapas de un conjunto de variaciones de temperatura.
 - *Dinámico*: El tratamiento térmico se produce a una velocidad constante de forma lineal.
- Análisis Térmico Diferencial (ATD).

Esta técnica se fundamenta en el registro de la diferencia de temperatura entre la muestra objeto de estudio y un material de referencia que no sufre transformaciones en el rango de temperaturas del análisis. Los cambios de temperatura en la muestra se producen como consecuencia de las reacciones exotérmicas o endotérmicas que tienen lugar en ella. [Brown]

Las curvas que se obtienen a través de la aplicación del ATD, son características de cada material, aunque su forma esté influida por las condiciones en que se desarrolla el experimento. El área del pico en una curva ATD depende de la masa de muestra empleada, de la entalpía de la reacción, y de una serie de factores adicionales como la geometría y la conductividad térmica de la muestra. Es además importante tomar en consideración la constante de calibrado del sistema que es función de la temperatura. Considerando esto, no es posible convertir directamente el área de los picos en unidades

de masa o de energía si no se conoce el valor de la constante del sistema para una determinada temperatura, de lo que se deduce la importancia de un buen calibrado en el ATD.

No obstante, el ATD es una buena técnica de caracterización de un proceso, pero no de identificación, por lo que debe ser complementada con el empleo de otras técnicas.

Ambos análisis se realizan con un equipo STA 409 (Netzsch, Alemania), dotado de un horno que puede alcanzar altas temperaturas (hasta 1600°C), en atmósfera de aire con un flujo de 200 cm³.h⁻¹ e introduciendo las muestras en crisoles de platino.

3.5.9. Microscopia de Fuerza Atómica [Haugstad]

En 1986 G. Binnig y C. Quate conciben el Microscopio de Fuerzas Atómicas (*AFM*, siglas en inglés, *Atomic Force Mycroscopic*), como un desarrollo de los conceptos empleados en el Microscopio de efecto túnel (*STM*, siglas en inglés, *Scanning Tunneling Microscope*). [Binnig 1986].

En el Microscopio de Fuerza Atómica, una punta afilada, típicamente de silicio y de dimensiones micrométricas (0,1 nm de diámetro) situada en el extremo de una palanca o cantiléver flexible sondea la superficie de una muestra. La interacción entre la muestra y la punta modifica el comportamiento del cantiléver, ya sea por variaciones en la deflexión, por la amplitud de oscilación, o por otras causas. El movimiento de barrido relativo punta-muestra lo genera un escáner piezoeléctrico y las deformaciones que sufre el cantiléver, producto de la interacción punta-muestra producen cambios en la posición del haz láser, reflejado por el cantiléver e incidente sobre el fotodiodo.

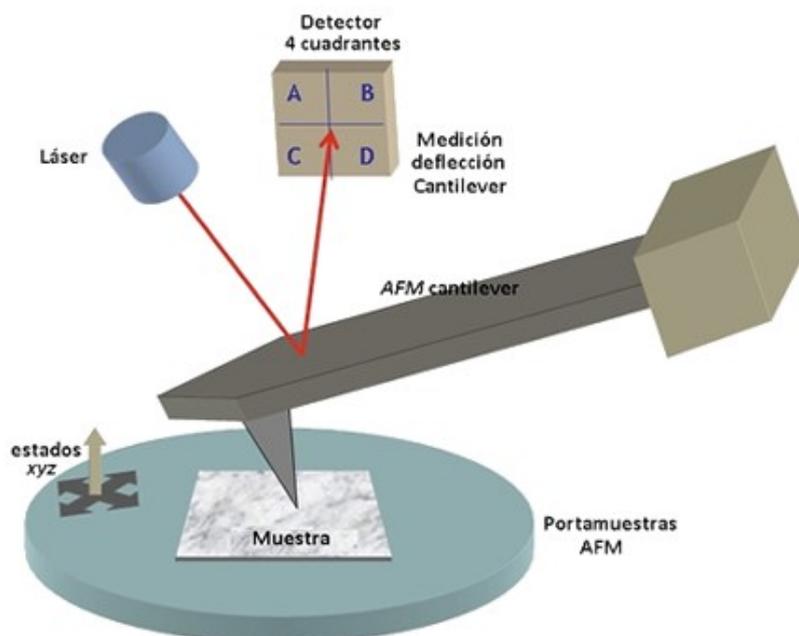


Figura 3.8. Representación esquemática de los elementos fundamentales de un AFM.

El cambio en la posición del haz láser incidente sobre el fotodiodo proporciona la medida de la cantidad flexionada por el cantiléver y, por consiguiente, la magnitud de las fuerzas surgidas durante la interacción punta-muestra. El fotodiodo está dividido en cuatro cuadrantes y la diferencia de tensión entre los cuadrantes superiores AB y los inferiores CD muestra la deformación Δz que experimenta el cantiléver, lo que permite calcular la magnitud de la interacción que experimenta la punta en la dirección "z" mediante la Ley de Hooke.

$$F_z = k_z \Delta z \quad (3.5)$$

Siendo:

k_z la constante elástica en la dirección z

Este proceso permite determinar con precisión los cambios en la inclinación y/o amplitud de la oscilación de la punta. El registro de todos los cambios, a medida que la punta se desplaza por la muestra, va generando una micrografía de la superficie.

La naturaleza e intensidad de las fuerzas ejercidas dependen en gran medida de la separación entre punta y muestra. El modelo que describe esta interacción se ajusta a un potencial del tipo Lennard Jones (ecuación 3.6), lo que permite expresar las fuerzas intermoleculares manifiestas entre punta y muestra en función de la separación entre ambas:

$$V_z = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{z} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{z} \right)^6 \right] \quad (3.6)$$

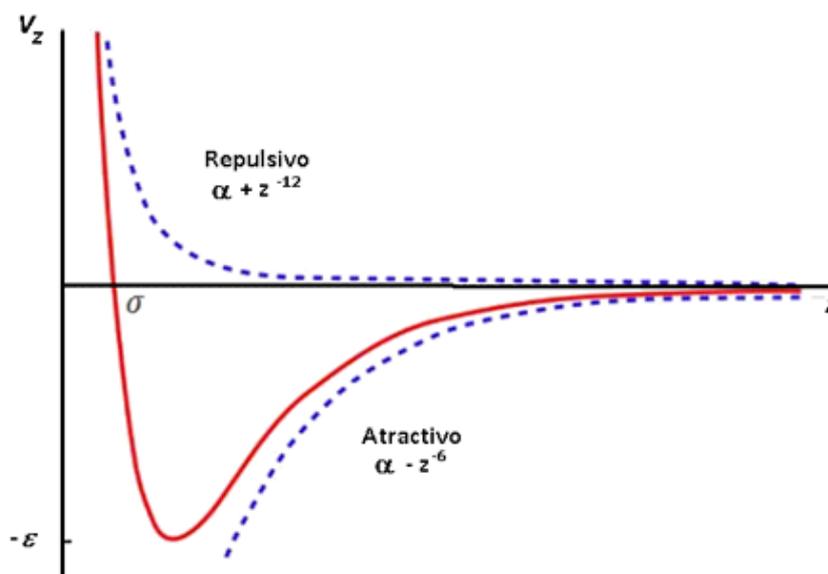


Figura 3.9. Potencial de Lennard-Jones. Modelización de las fuerzas de interacción entre punta y muestra en función de la separación entre ambas.

Con el AFM, a diferencia del STM, se pueden caracterizar todo tipo de muestras (conductoras, aislantes, material biológico, etc.). El AFM es, además, sensible a las propiedades mecánicas y magnéticas de las muestras. Esta técnica ha supuesto una revolución desde su aparición, no solo en la caracterización de materiales, sino también porque permite su manipulación a escala nanométrica. La caracterización mediante AFM también permite cuantificar las variaciones morfológicas de una muestra en diferentes escalas, lo que, unido a un conjunto de programas diseñados a tal efecto para el tratamiento de los datos, posibilita la elaboración de un análisis estadístico de magnitudes características como la altura media, la rugosidad o la longitud de correlación.

Aproximación al tamaño de poros mediante AFM

El AFM es una técnica efectiva en la determinación de aspectos de la superficie de una membrana. Entre otros aspectos, con el empleo de la técnica del AFM, pueden ser estimados tamaños de poros en superficies porosas.

La Figura 3.10 contiene a la derecha la imagen por topografía de una región de una membrana de matriz mixta orgánica-inorgánica, observada al aire por AFM, con el perfil de línea. Uno de los poros hacia la izquierda está señalado por la línea. A la derecha, la imagen del perfil trazado. Mediciones sobre este perfil, pueden aportar información sobre las dimensiones de los poros

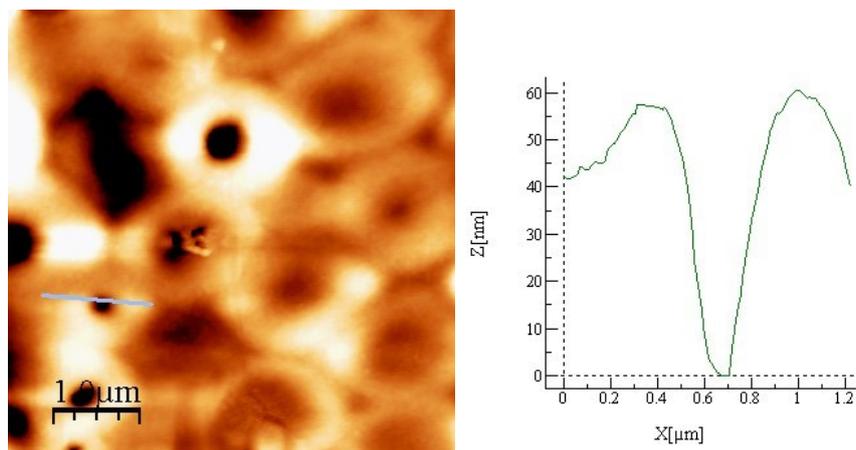


Figura 3.10 Imagen por topografía de una porción de la superficie de una membrana de matriz mixta orgánica-inorgánica, y el trazado de perfil.

Los ensayos de caracterización con el empleo de la técnica de AFM fueron desarrollados con un microscopio comercial (Nanotec Electrónica S.L.) en el modo “*tapping*” también conocido como modo

atractivo y en atmósfera seca en presencia de $N_{2(g)}$. Bajo estas condiciones, la humedad ambiental fue mantenida por debajo del 10% HR para evitar la condensación capilar.

La punta de Silicio empleada fue del tipo Nanosensors PPP-NCHR, con una constante de fuerza $K=40N/m$, radio de la punta $R_{tip}=10$ nm, frecuencia de resonancia $f_0=300$ kHz. Durante todas las adquisiciones de imágenes se empleó una frecuencia de barrido por línea entre 0.5 - 1 Hz y analizadas con el programa de control, adquisición y tratamiento de datos WSxM 4.0 Beta 1 de WSxM Solutions [Horcas]. La calibración se realizó con una muestra patrón de Budget Sensor con resolución lateral de 1 nm y vertical de 0.1 nm.

3.5.10. Evaluación de las membranas a la permeabilidad al nitrógeno

Mediante la técnica de permeabilidad al nitrógeno es posible realizar una estimación de los tamaños de poros de la membrana y a su vez obtener una idea de la calidad de la misma. Ésta técnica resulta eficiente a la hora de comprobar la existencia de defectos. El método consiste en el paso de una corriente de gas a través de la membrana. Este flujo de gas sufre una pérdida de presión que es característica de la estructura porosa de dicha membrana. Mediante las medidas de la presión media en la superficie anterior y posterior de la membrana y del caudal de gas que la atraviesa, es posible determinar el tamaño de poro o los tamaños de defecto de la capa.

Esta técnica de caracterización, por su alta sensibilidad, puede estar limitada por la existencia de defectos que contribuyen a mostrar resultados irreales. Cualquier discontinuidad de gran tamaño en la membrana va a hacer que se obtengan medidas que de ninguna manera reflejan la correlación de la estructura general. Este hecho no es aislado y ha de tenerse en cuenta en cualquiera de las técnicas que emplean una corriente de gas como elemento para realizar la caracterización del sistema. Ello a su vez es una ventaja, ya que nos da información de estos defectos o “grandes poros”. Los resultados de permeabilidad se corresponden con los de los mayores poros o “defectos” de la membrana ensayada.

Una distribución muy amplia del tamaño de poro puede dar lugar a errores de cálculo del tamaño medio de poro. Tampoco se recomienda el empleo de este método en aquellos casos donde no tenga lugar una caída de presión a través de una membrana o estructura porosa a la que se le somete un flujo de gas [Uchytíl].

Equipo para medir la permeabilidad de gases

Las instalaciones de los laboratorios del Instituto de Cerámica y Vidrio nos han permitido realizar la caracterización de la permeabilidad al nitrógeno mediante un módulo cuyo diseño toma en consideración los siguientes aspectos:

- La existencia de dos cámaras diferentes independientes: una de alta presión y otra de baja presión, separadas ambas por la membrana que se desea caracterizar. La instalación permite realizar medidas de presión y de caudal a ambos lados de la membrana.
- El equipo posee, igualmente, varios portamuestras, capaces de permitir la caracterización de membranas soportadas sobre distintas configuraciones geométricas (planas y tubulares) y ubicadas en superficies internas o externas de las configuraciones geométricas.
- El módulo es capaz de soportar presiones de hasta 4 MPa, lo que permite que en el estudio de las membranas se apliquen grandes diferencias de presión, para que el flujo de gas pueda permear la membrana.
- El diseño instrumental garantiza la estanqueidad del sistema para evitar fugas.

Un esquema del equipo, con las características mencionadas, se muestra en la Figura 3.11. El módulo donde se inserta la membrana (módulo de membrana), está dividido en dos cámaras, una de alta presión ($\uparrow P$) y otra de baja presión ($\downarrow P$), separadas ambas por la capa o membrana que se desea caracterizar.

Durante las operaciones, se introduce un gas en la cámara de alta presión. El sentido de transporte del gas debe producirse desde la cámara de alta presión a la cámara de baja presión atravesando la membrana. A mayor presión en la cámara de alta, la pérdida de presión relativa producida por la membrana será menor.

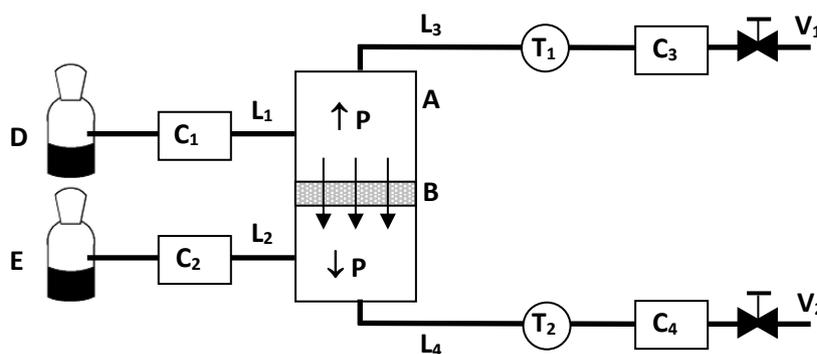


Figura 3.11. Esquema del equipo de ensayo de permeabilidad: A – Módulo de membrana, B – Membrana, C₁, C₂, C₃ y C₄ – Caudalímetros, T₁ y T₂ – Transductores de presión, D y E – Balas de nitrógeno, L₁ y L₂ – Líneas de entrada, L₃ y L₄ – Líneas de salida, V₁ y V₂ – válvulas de salida.

Para introducir el gas en el módulo de membrana, el diseño del equipo presenta 2 líneas, una hasta la cámara de alta presión (L₁) y otra hasta la cámara de baja presión (L₂). La línea de entrada a la

cámara de alta presión es suficiente para introducir el gas en el módulo de membrana; no obstante, en su momento, el creador del diseño consideró importante la instalación de la línea L_2 debido a que en ciertas condiciones de permeabilidad (Ej. superficies exteriores de membrana en soportes tubulares), el gas debe ser introducido en el sentido opuesto. En tal situación, la cámara de baja presión se convierte en la de alta presión y viceversa. Para regular el caudal de nitrógeno en ambas líneas (y, por tanto, la presión en ambas cámaras) el diseño incorpora la utilización de caudalímetros a la entrada de las dos cámaras del módulo (C_1 y C_2).

Dos transductores permiten medir las presiones en la cámara de alta presión y en la de baja presión, para obtener así la pérdida de presión que sufre el flujo de gas al atravesar la membrana a la salida de ambas cámaras (T_1 y T_2). Los transductores están dispuestos en dos líneas de salida (L_3 y L_4), en las cuales será posible regular y medir el flujo de salida de gas gracias a 2 caudalímetros (C_3 y C_4).

En la figura 3.12 se muestra el módulo de ensayo de permeabilidad para membranas. El módulo es de acero inoxidable y posee un cierre que se ajusta al resto del módulo mediante 8 tuercas. Para evitar la pérdida de estanqueidad por fuga de gas, el cierre se ajusta al resto del módulo con juntas tóricas. La muestra se introduce desplazando este cierre (figura 3.12b).

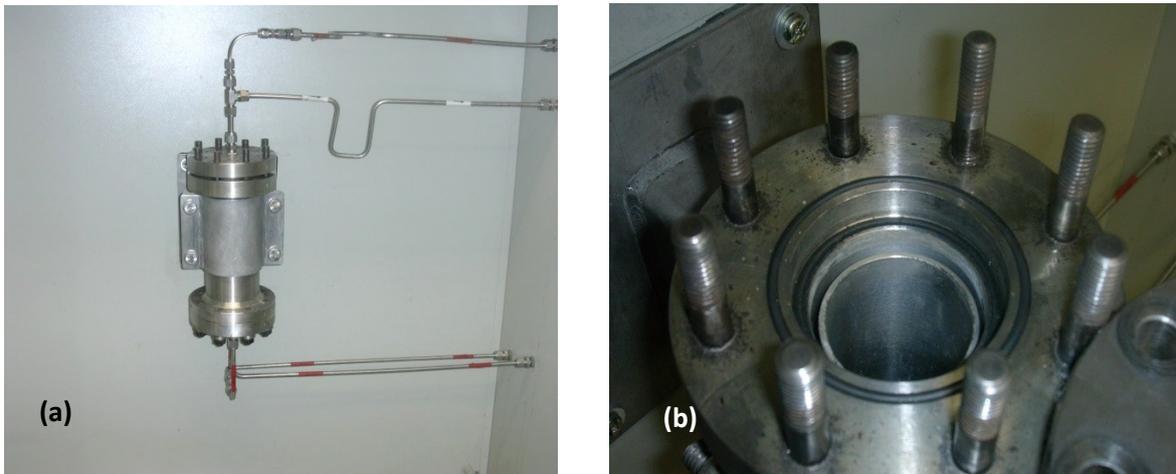


Figura 3.12. Imagen fotográfica del módulo de membrana: (a) Vista general, (b) Interior del módulo

Los caudalímetros instalados son de la marca Brooks (modelo 5850E), capaces de regular caudales de entre 0 y $10 \text{ l}\cdot\text{min}^{-1}$, en un rango de presiones óptimo entre 1 y 5 MPa. Los cuatro caudalímetros están conectados a un controlador de flujo digital en donde se puede regular y medir el caudal de gas en todo momento. Los transductores de presión son de la marca Wika (modelo 0195) cuyo rango de medida se encuentra entre 0 y 4 MPa.

La figura 3.13. muestra el equipo montado con sus distintos elementos.



Figura 3.13. Fotografía del equipo de ensayo de permeabilidad de gases: (a) Módulo de membrana, (b) Controlador de flujo digital, (c) Transductores de presión, (d) Ordenador, (e) válvulas de salida, (f) líneas de conducción de gas.

El sistema está informatizado. Mediante un programa de adquisición de datos se puede realizar el seguimiento de las variaciones de caudal en las 4 líneas y de los cambios de presión sufridos tanto en la cámara de alta presión como en la de baja. También, mediante una hoja de cálculo asociada a dicho programa, se pueden variar las presiones en ambas cámaras con el objeto de realizar el proceso de calibración.

Considerando las propiedades mecánicas de la membrana compuesta y la diferencia de presión a la que debe ser sometida entre su superficie superior e inferior, se introduce un soporte cerámico en el portamuestras y el conjunto soporte cerámico-membrana compuesta se adhiere con resina epóxica al portamuestras que se va a introducir en el banco de trabajo. Es aconsejable que el flujo de gas se desplace en el sentido de la membrana hacia el soporte cerámico, porque así, trabajando por compresión, se minimiza la posibilidad de ruptura por tracción de la membrana compuesta.

Colocación de la membrana en el portamuestras



Figura 3.14. Imagen del sistema del soporte cerámico con la membrana objeto de análisis, situado sobre el portamuestras para el ensayo de permeabilidad.

3.5.11. Evaluación de la membrana de matriz mixta. Ensayos de filtración

El ensayo de filtración se llevó a cabo en un dispositivo en régimen de flujo tangencial. En este dispositivo, debido a la diferencia de presión a ambos lados de la membrana, una corriente de alimentación en flujo continuo paralela a la superficie de la membrana, ocasiona una separación en la dirección normal a la corriente de alimentación de la membrana generando dos flujos, el retenido o concentrado y el filtrado o permeado, como se ilustra en la figura 3.15.

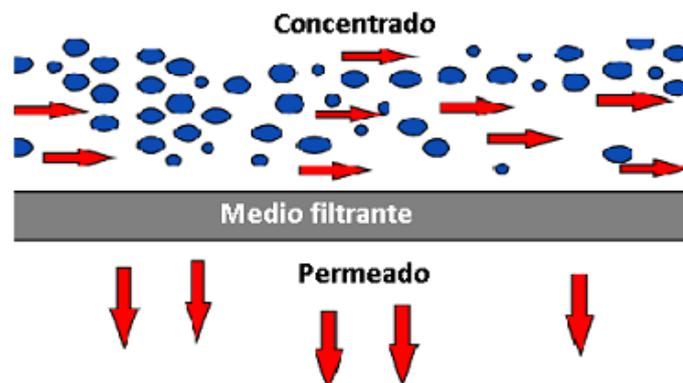


Figura. 3.15. El fluido de alimentación o concentrado fluye paralelo a la superficie del medio filtrante y cómo los elementos filtrados o permeados son separados del mismo.

El diseño ha sido de forma tal:

- El flujo retenido puede ser reincorporado mediante un circuito al tanque de alimentación.
- La bomba impelente debe ser capaz de proporcionar la necesaria presión de flujo.

Para este ensayo se preparó una disolución de rojo de metilo de concentración 6mg/l, que se hace circular por el sistema, siendo recogida una muestra del permeado para análisis por UV-VIS empleando el procedimiento de comparación por intensidad del color.

El dispositivo utilizado se muestra en la figura 3.16., en el extremo inferior izquierdo de la imagen se destaca el vaso de precipitado donde se recupera el permeado para su posterior análisis.

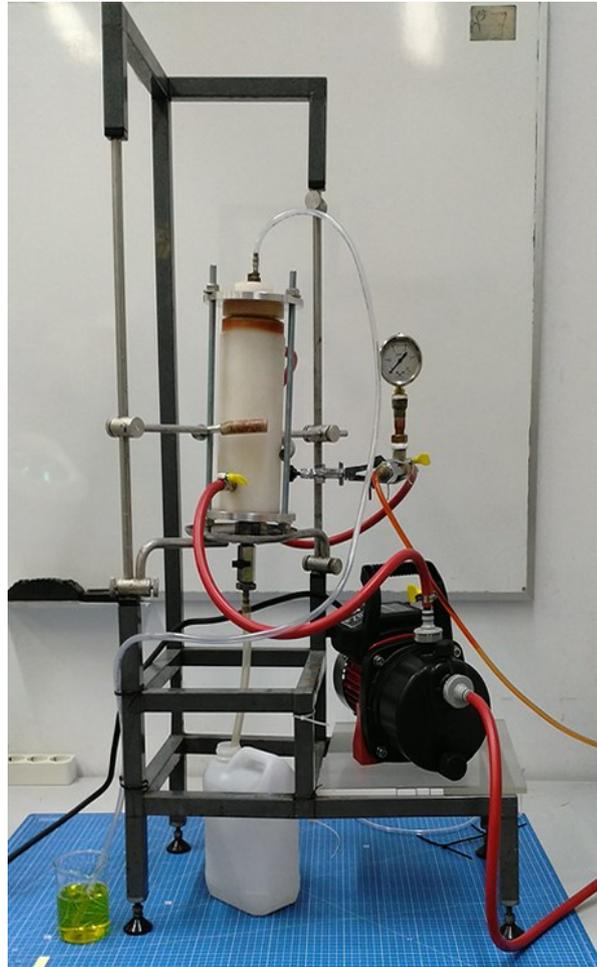


Figura 3.16. Imagen del montaje para el ensayo de filtración tangencial.

3.5.12. Tornillo de palmer

El tornillo de Palmer, también conocido como micrómetro, es un instrumento empleado para medir dimensiones de objetos con una precisión de hasta milésimas de milímetro (0,001 mm). Su funcionamiento está basado en el desplazamiento del tornillo micrométrico. Para la medición del espesor de las membranas compuestas se ha utilizado un micrómetro digital Mitutoyo (Mitutoyo, IP65, precisión $\pm 1 \mu\text{m}$).

3.5.13. Medición del pH

El pH es un factor muy importante a tener en cuenta en determinados procesos, ya sea por ocurrencia o por limitación. Muchas sustancias se degradan por acción del valor del pH del medio. Los materiales zeolíticos pueden sufrir este proceso de degradación por acción del pH del medio. En ello intervienen los mecanismos de extracción del aluminio y del silicio. Una variación de la relación Si/Al puede conducir a variaciones en la capacidad de intercambio catiónico y/o la degradación de la estructura.

En los casos en que sea necesario, se empleará un pH metro portátil modelo *Hanna 98120* con registro de salida USB y precisión milesimal, equipado con electrodo de titanio HI 12963.

3.6. Software de gráficos y análisis de datos

Con independencia del software asociado a cada uno de los sistemas de medición empleados dentro de las diferentes técnicas de caracterización, en el procesamiento de los datos experimentales obtenidos se utilizará al OriginLab como software de gráficos y análisis. Esta herramienta presenta una gran compatibilidad con diferentes herramientas como: LabTalk, X-Functions o LabVIEW, así como la importación de datos desde aplicaciones como: pCLAMB, Excel, MatLAB, o bases de datos SQL y Latex entre otros.

3.6.1. Determinación de la cristalinidad empleando el software OriginLab

Este es un procedimiento válido a efectos comparativos. Para la determinación de la cristalinidad empleando el software de gráficos y análisis de datos es necesario establecer la relación “pico/ruido” a partir de los datos de la difracción de rayos x. En nuestro caso particular hemos empleado la siguiente secuencia:

- 1) Determinación del área debajo de los picos empleando la opción “*Peak Analyzer*”, situando el Modo “*Baseline*” de forma que sólo considere las reflexiones cuyos valores excedan el 10% del valor máximo detectado, consideradas estas como “*reflexiones cristalinas*”.
- 2) Determinación del área total debajo de todos los picos, incluido el ruido en el rango de medición.

Una vez determinados estos parámetros se emplea la siguiente relación:

$$Cristalinidad = \frac{\text{Área de las reflexiones cristalinas}}{\text{Área de toda la curva en el rango de medición}} * 100 \quad (3.7)$$

3.7. Evaluación de errores

Como parte del proceso de conocimiento de la realidad objetiva, la aplicación de la teoría de errores a las mediciones físicas y a las variables en ellas involucradas es una de las herramientas que contribuye a resolver la contradicción modelo-realidad en el desarrollo experimental.

Las variables que se procesan pueden ser consideradas estadísticas o no estadísticas [Giamberdino, Chueca-Pazos], en función del número de veces en que se efectúa la medición. Las variables estadísticas están definidas para un número elevado de mediciones, lo que en la práctica permite la compensación de errores por defecto y por exceso.

Las variables presentes a lo largo del desarrollo de este trabajo no se consideran estadísticas, puesto que no se ha realizado un número suficientemente elevado de experimentos que las sustenten. Sin embargo, sí hemos aplicado los principios de la teoría de errores en la medición de variables directas y en las mediciones indirectas de una función que depende de otras variables. Por otra parte, en el tratamiento de los errores instrumentales, hemos confiado en la fiabilidad de los equipos empleados en la aplicación de las diferentes técnicas de caracterización, amparándonos en su adecuada calibración. Igualmente, nos hemos apoyado en los programas informáticos asociados.

Durante el proceso de nuestras mediciones para la obtención de los datos experimentales, hemos cotejado nuestros resultados con experimentos similares efectuados en condiciones análogas, puesto que ya habían sido contrastados. Por otra parte, hemos dado por supuesto que quien realiza la medición posee las necesarias habilidades que le permiten minimizar los errores personales. Paralelamente hemos desarrollado una aproximación teórica al modelo esperado, valorando la relación modelo-realidad.

El valor más probable “ x ” en las medidas de una variable se estima como el valor medio “ \bar{x} ” en secuencias de no más de 10 actos de medición o menos para algunos casos. La imprecisión de la medición “ Δx ” se toma como el semivalor de la menor unidad de la escala del instrumento de medición, de tal forma que el valor más probable puede ser expresado como:

$$x = \bar{x} + \Delta x \quad (3.8)$$

En la medida indirecta de una función que depende de varias variables, lo más difundido es estimar la propagación del error, considerando las reglas establecidas para el cálculo de errores en operaciones matemáticas. En estas condiciones, el error relativo sería demasiado grande y en ocasiones poco significativo. En el presente trabajo, para aquellas situaciones de medida indirecta de una función, que depende de varias variables, se tomó como error la desviación estándar (σ). No se

han tenido en cuenta los valores no comprendidos en el intervalos $r \pm \sigma$, realizando así una estimación recursiva.

En la representación gráfica de los datos correspondientes a los fenómenos estudiados, los puntos experimentales se han formulado sin manipulación personal y las tendencias de las curvas han sido contrastadas con los reportes de fenómenos similares, cuando era necesario emitir algún criterio propio. En todo momento el ajuste teórico se ha fundamentado con sentido físico sin ningún otro tipo de interpolación.

Se ha cuidado con especial atención que:

- a) No necesariamente el origen de la gráfica debe partir de cero.
- b) En cada eje se expresa la magnitud que representa y la unidad que figura en los datos.
- c) En aquellos casos en que los puntos experimentales por el número de ocurrencias en un intervalo quedan demasiado unidos, se ha obviado su representación y sólo se ha graficado la línea correspondiente entre puntos adyacentes. Esto se aplica en los difractogramas de las medidas de difracción de rayos x (método de polvos).

Resultados y Discusión

4

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se muestran los resultados obtenidos en la optimización de la síntesis hidrotermal de la zeolita LTA. Como se ha visto anteriormente, en la tabla 3.1 hemos expuesto el esquema de relaciones molares y las condiciones experimentales asociadas a cada experiencia de optimización y en párrafos sucesivos, se ha analizado la influencia de los diferentes parámetros considerados.

Posteriormente, a través de los ensayos de eliminación de metales pesados, hemos corroborado que las zeolitas obtenidas con estructura LTA, por su baja relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, poseen propiedades que les permiten ser utilizadas como intercambiadores iónicos (Ver Anexo correspondiente).

Por otra parte, hemos llevado a cabo la preparación y desarrollo de membranas compuestas orgánico-inorgánicas empleando las zeolitas obtenidas como carga, se ha realizado un estudio de aspectos de su morfología y se ha valorado su permeabilidad.

La evaluación de los resultados experimentales en las distintas etapas del trabajo se ha efectuado mediante la aplicación de diferentes técnicas de caracterización de sólidos porosos masivos y laminares, según se expuso en el capítulo 3.

4.1. Síntesis y caracterización de la zeolita con estructura tipo Na-LTA.

El proceso de síntesis y los cambios en la estructura del producto de síntesis, pueden ser explicados en términos de la cinética de cristalización que es influenciada por la composición molar del gel de partida, el tiempo de tratamiento hidrotermal y la temperatura del tratamiento: La síntesis de la zeolita LTA depende de la rapidez de disolución del gel, del número y distribución de los núcleos en la preparación de este gel y de la rapidez de crecimiento de los cristales durante el tratamiento hidrotermal [Hui, Fukui]. Teniendo en cuenta estos parámetros, la organización del Si y el Al en la estructura de la zeolita A y, por tanto, la simetría del cristal, depende de las condiciones de síntesis [Adams, Baerlocher, Mortier].

Manteniendo constante, en todos los ensayos, la relación conocida como módulo de silicio (ecuación 3.1), hemos analizado la influencia de los diferentes factores, en correspondencia con el esquema de desarrollo propuesto para cada experimento, según la tabla 3.1, y, a partir de ahí hemos examinado su implicación en el proceso de optimización de la síntesis hidrotermal.

4.1.1. Efecto del tiempo de reacción

Para comprobar el efecto del tiempo de reacción, hemos desarrollado una serie de experimentos de síntesis, caracterizados por presentar la misma composición molar, la misma temperatura de

síntesis, pero diferentes intervalos de tiempos de tratamiento hidrotérmal, que oscilan entre 15 y 120 min.

En la Fig. 4.1 se puede observar la cinética del rendimiento del proceso de síntesis hidrotérmal a la temperatura de 100°C, definiendo al rendimiento como la fracción del material disperso recuperado después de la reacción hidrotérmal por cada 100 gramos de la mezcla de reactivos que intervienen en la mezcla de síntesis.

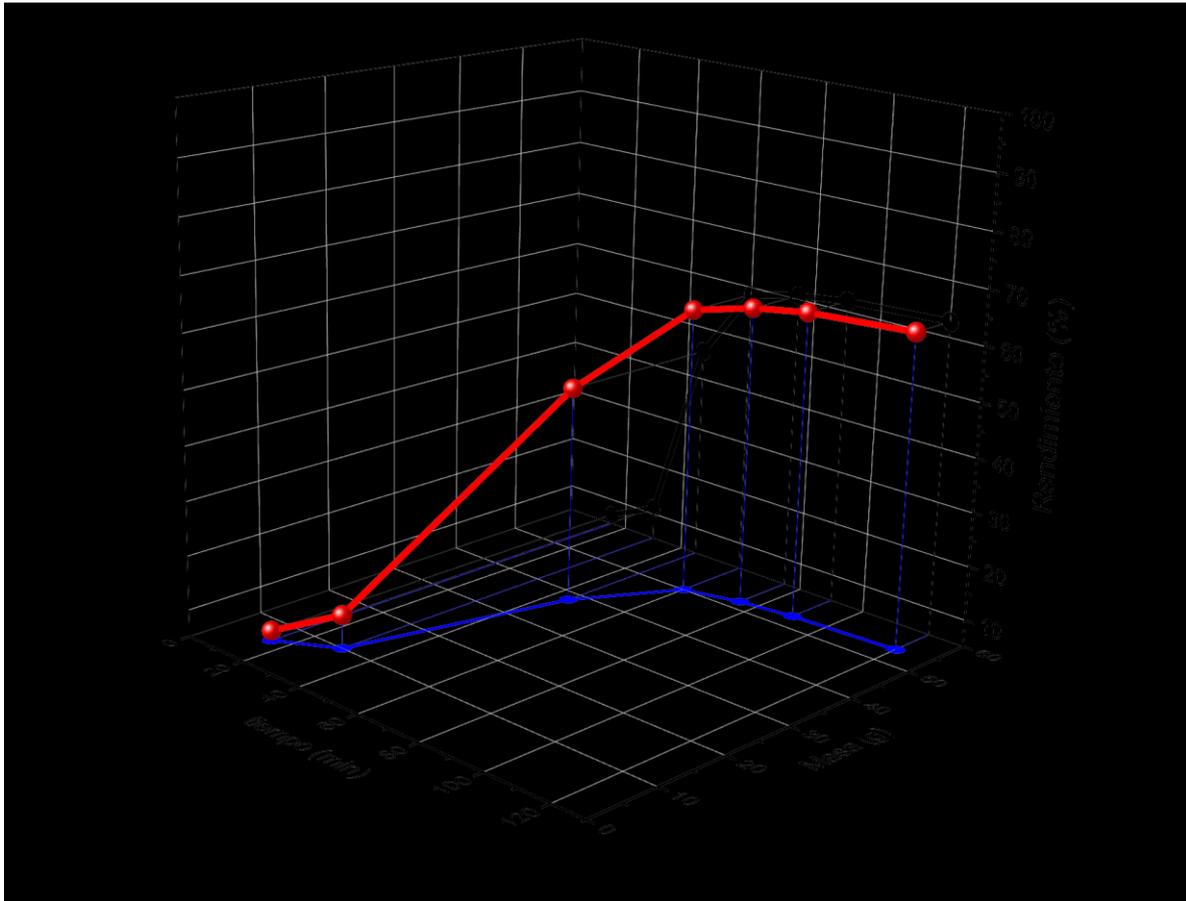


Figura 4.1. Cinética del proceso del proceso de síntesis expresado como la proporción de la masa de producto disperso recuperado en función del tiempo de tratamiento hidrotérmal.

Se ha de destacar la imposibilidad real de alcanzar un rendimiento del 100%. La formación/precipitación de la fase sólida está determinada por el producto de solubilidad.

No se toman en consideración, hasta aquí, la composición de fases, ni la cristalinidad del producto recuperado. Esta figura muestra cierto paralelismo con la figura 1.4, que representaba de forma esquemática un proceso de síntesis, mostrando la evolución de la velocidad de nucleación y crecimiento, así como la sobresaturación como una función del tiempo.

A partir de un recobrado escaso inicial en el intervalo de 15 min, asociado a un probable periodo de inducción, se manifiesta un aumento casi exponencial del rendimiento. La cinética del proceso se ralentiza gradualmente a partir de los 60 min permaneciendo casi invariable cuando el tiempo de tratamiento hidrotermal se prolonga desde los 75 min a los 120 min, con tendencia a alcanzar un valor máximo del 63%. Esta disminución está asociada a un periodo de disminución de la velocidad de precipitación próximo al intervalo de 120 min, que debe corresponder en principio, sin otras técnicas aplicadas, a la disminución de la concentración de los productos reaccionantes capaces de formar la composición del sólido en el sistema.

Los procesos de nucleación y crecimiento son gobernados típicamente por fuerzas motrices vinculadas a la sobresaturación y al tiempo de reacción durante el tratamiento hidrotermal a presión autógena. Ello explica que el recobrado del material disperso se incremente con el aumento del tiempo de exposición al tratamiento hidrotermal con tendencia a un límite, determinado por el producto de solubilidad.

4.1.1.1. Análisis por DRX

Desde el punto de vista termodinámico, un aumento del tiempo de reacción debe propiciar el tránsito hacia fases más estables. La figura 4.2 muestra la evolución de las reflexiones del material obtenido bajo la influencia del tiempo de reacción y su incidencia en la composición de fases de los polvos obtenidos a partir del proceso de síntesis hidrotermal, a la temperatura de 100 °C.

Para la identificación de las reflexiones más significativas se ha empleado la Colección de Patrones Simulados de Difracción de Rayos X de Polvos para Zeolitas (Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites) de la Comisión de Estructuras de la Asociación Internacional de Zeolitas (IZA: International Zeolite Association). En correspondencia con lo anterior, la estructura cristalina de una zeolita tipo LTA hidratada ha sido identificada para diferentes intervalos de tratamiento hidrotermal a partir de los 30 min, con sus reflexiones más importantes en 7.2°, 10.1°, 12.5°, 16.0°, 22°, 23.9°, 27.0°, 30.1° y 34.0° en el rango 2θ , próximas a las reflexiones características reportadas por Treacy [Treacy].

El cambio en las intensidades de las reflexiones características con respecto a las intensidades de las reflexiones reportadas por Treacy [Treacy], se puede entender desde el punto de vista de una texturización del material, a un crecimiento orientado, así como por otros factores como las diferencias en el grado de hidratación.

Debemos hacer notar que en el intervalo de 30 min de tratamiento hidrotermal a pesar de estar en presencia de una estructura LTA, el rendimiento es sólo del 19%, en comparación con los polvos

obtenidos a intervalos de 60 y 75 min respectivamente, en los cuales esta estructura también se presenta como fase mayoritaria (Ver Fig. 4.1, 4.2 y 4.3).

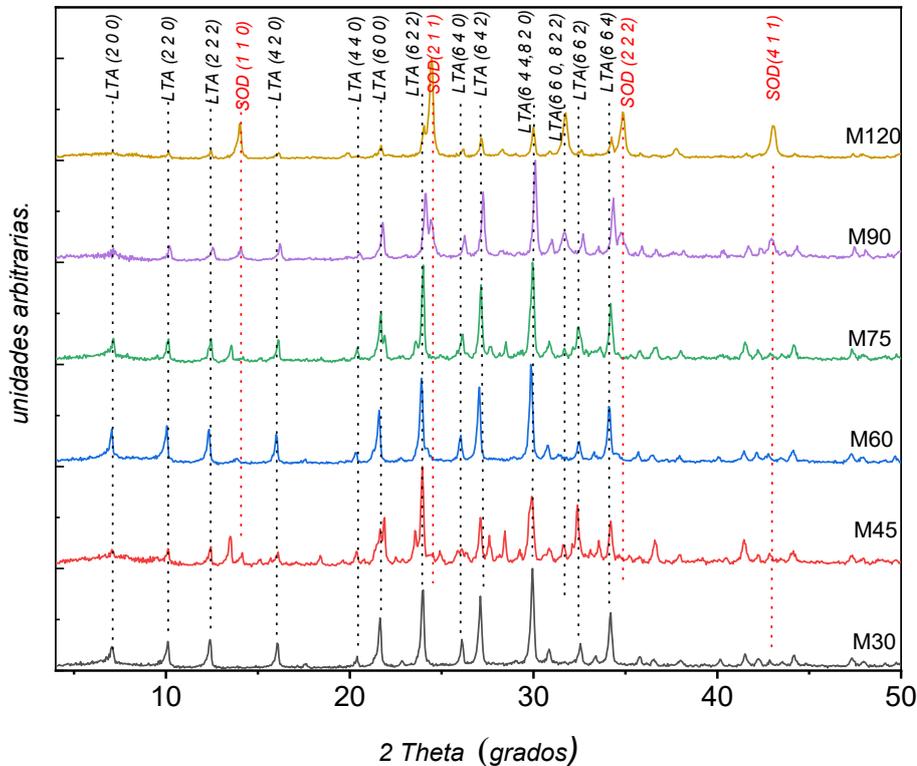


Figura 4.2 Patrones de DRX de los polvos testigos sintetizados a diferentes intervalos de tiempo: 30, 45, 60, 75, 90 y 120 minutos.

Como puede apreciarse en la Fig. 4.3, los difractogramas de los polvos obtenidos a intervalos de 60 y 75 minutos no muestran diferencias significativas entre las posiciones de las reflexiones, aunque sí en su intensidad. En ambos casos la fase mayoritaria presente se corresponde con la estructura zeolítica tipo LTA hidratada. Por otra parte, si observamos la Fig. 4.1, en el intervalo de 75 min el rendimiento de la síntesis es ligeramente superior al del intervalo de 60 min, con una diferencia del 4%.

Como criterio de cristalinidad relativa, hemos considerado el que las reflexiones características de estos materiales cristalinos son muy estrechas. En consecuencia, se observa una buena cristalinidad en todos los casos.

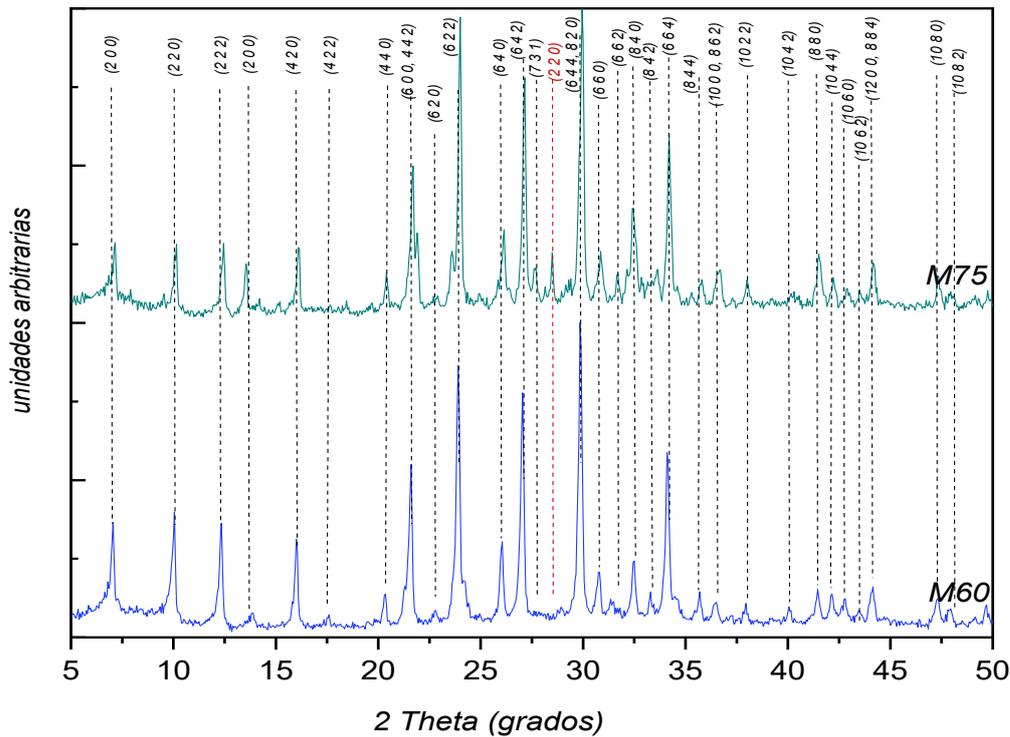


Figura 4.3. Comparativa de los difractogramas de los aluminosilicatos sintetizados a partir de $34 \text{ Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 : 3 \text{ SiO}_2 : 462 \text{ H}_2\text{O}$, a 100°C en los intervalos de 60 y 75 min.

En la muestra tratada hidrotermalmente durante 75 min, en $2\theta=28,5^\circ$ se manifiesta una reflexión no característica de la estructura LTA. En esa posición, la estructura Sodalita (SOD) tiene una reflexión según Treacy [Treacy], pero una única reflexión no es en absoluto concluyente de la presencia o no de esa estructura, aunque si de un probable crecimiento incipiente.

Con el objetivo de determinar los criterios adecuados para dilucidar cuál de las muestras sintetizadas entre los intervalos de 60 min y 75 min es la preferente, además de tener en cuenta el rendimiento por acto de síntesis, hemos considerado oportuno realizar una comparativa de la cristalinidad relativa entre las mencionadas muestras. En este análisis cualitativo, no ha sido necesario el empleo del método de Rietveld, pues consideramos suficiente como método comparativo el estudio de la relación intensidad/ruido. En la bibliografía hemos observado que, para una comparativa de la cristalinidad relativa, López [López] en su análisis utiliza una muestra de referencia y considera exclusivamente las reflexiones correspondientes a los índices de Miller (4 4 2), (6 2 2), (6 4 2), (6 4 4) y (6 6 4) ubicadas en las posiciones de rango 2θ 21.72° , 24.04° , 27.18° , 30.01° y 34.26° respectivamente, porque este intervalo agrupa a las reflexiones más prominentes.

Nosotros, en cambio, hemos prescindido del empleo de una muestra de referencia para una comparación relativa entre las muestras obtenidas en los intervalos de análisis. De este modo, hemos calculado la cristalinidad relativa entre las muestras a través de la relación intensidad de los picos/ruido de todas aquellas reflexiones que superen el 10% del valor máximo, en todo el rango del espectro del difractograma obtenido, en correspondencia con lo expuesto en el epígrafe 3.6. Los resultados de la cristalinidad calculada a modo comparativo se muestran en la tabla 4.1.

Tabla 4.1. Cristalinidad calculada en las muestras M60 y M75 empleando el software de gráficos y análisis de datos OriginLab.

Muestra	Cristalinidad (%)
M60	67
M75	73

De los resultados expuestos en la tabla 4.1, la muestra sintetizada en el intervalo de 75 min ha resultado ser aproximadamente un 8% más cristalina que la muestra en el intervalo de 60 min.

Con el objeto de concluir la comparativa acerca del intervalo de tratamiento hidrotermal preferente, además de los cálculos expuestos anteriormente basados en el recobrado del acto de síntesis, en la identificación de las fases predominantes presentes y en la intensidad relativa entre las muestras obtenidas a intervalos de 60 min y 75 min, hemos considerado oportuno valorar alguna otra técnica de caracterización como la absorción física de gases.

Para intervalos de tiempo de tratamiento hidrotermal superiores a 75 min, en correspondencia con las figuras 4.2 y 4.4, hemos advertido un tránsito paralelo desde la estructura zeolítica tipo LTA a una fase más estable, como es la estructura tipo sodalita (SOD). Este hecho se puede explicar por la transformación de una fase metaestable a una fase más estable termodinámicamente con el aumento del tiempo de reacción. Es bien conocido que los procesos de transformación en la formación de una fase zeolítica son controlados cinéticamente. La reacción es detenida generalmente, cuando la fase zeolítica deseada se ha formado. Una prolongación del tiempo de reacción a elevadas temperaturas y/o altas presiones conduce habitualmente a fases más densas. Este proceso ilustra la Ley de las Transformaciones sucesivas de Oswald. [Barret 1982]

Si comparamos las fases LTA y SOD, la fase SOD presenta una menor capacidad de intercambio catiónico, debido a que su caja sodalítica, compuesta por un anillo de 6 miembros, tiene un menor tamaño de poro.

El difractograma de la muestra correspondiente al intervalo de síntesis de 120 min (Fig. 4.4), muestra la coexistencia de las fases LTA y SOD, con reflexiones importantes para esta última estructura en $2\theta = 14.16^\circ$, 19.96° , 35.13° y 43.08° .

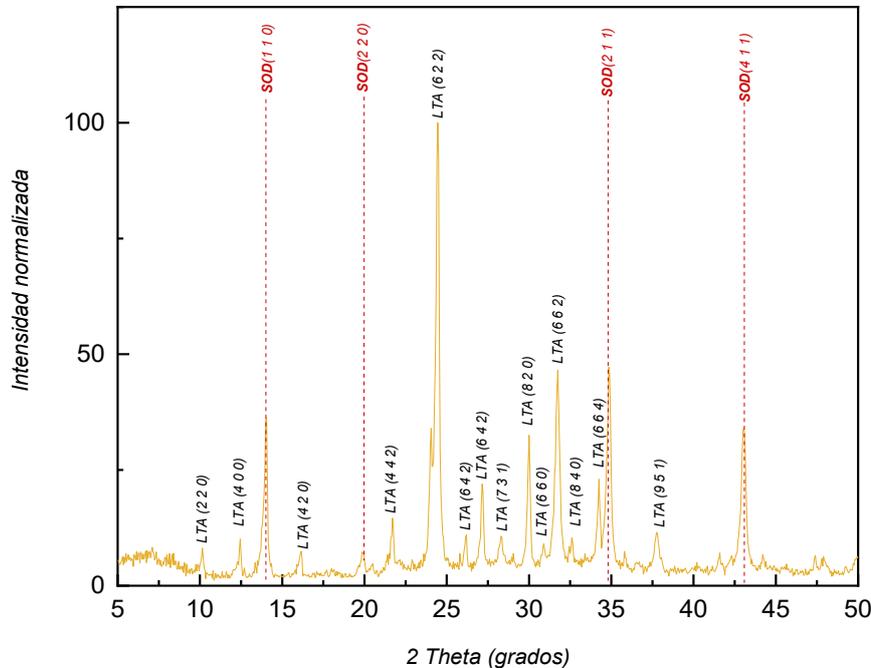


Figura 4.4. Difractograma del aluminosilicato sintetizado a partir de $34 \text{ Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 : 3 \text{ SiO}_2 : 462 \text{ H}_2\text{O}$, a 100°C en el intervalo de 120 min, exhibiendo coexistencia de reflexiones de las fases LTA y SOD.

El estudio por difracción de rayos de las diferentes muestras estudiadas evidencia, en general, una evolución termodinámica del sistema estrechamente relacionada con el rendimiento del proceso tras la síntesis. Dentro de las muestras identificadas como zeolita LTA hidratada, las muestras M60 y M75 cuentan a su vez con el mayor rendimiento. Para intervalos de tiempo de tratamiento hidrotermal superiores a 75 min, se produce un tránsito a la fase SOD más estable termodinámicamente.

4.1.1.2. Análisis por Espectroscopía infrarroja (FT-IR)

La caracterización estructural de las zeolitas por espectroscopía infrarroja es complementaria al análisis estructural por difracción de rayos x.

La figura 4.5 muestra el resultado del estudio por espectroscopía infrarroja de la muestra M75. En el espectro FT-IR se observan las bandas típicas de una estructura LTA en correspondencia con lo reportado en la literatura [Mozgawa *et. al.*, Coronas *et. al.* 2009, Hu *et.al.*, Li *et.al* 2006]:

- La banda ancha en el intervalo $3400-3700\text{ cm}^{-1}$ coincide con las vibraciones de tensión de los hidroxilos en la capa octaédrica. Este tipo de interacción contempla la vibración de tensión del OH unido a aluminios octaédricos (Al_2OH) con su carga negativa exacerbada por la proximidad de una sustitución de Al por un metal (M^+). También contiene las vibraciones de tensión y de deformación de los H-O-H correspondientes al agua molecular adsorbida. [Coronas *et. al* 2009]

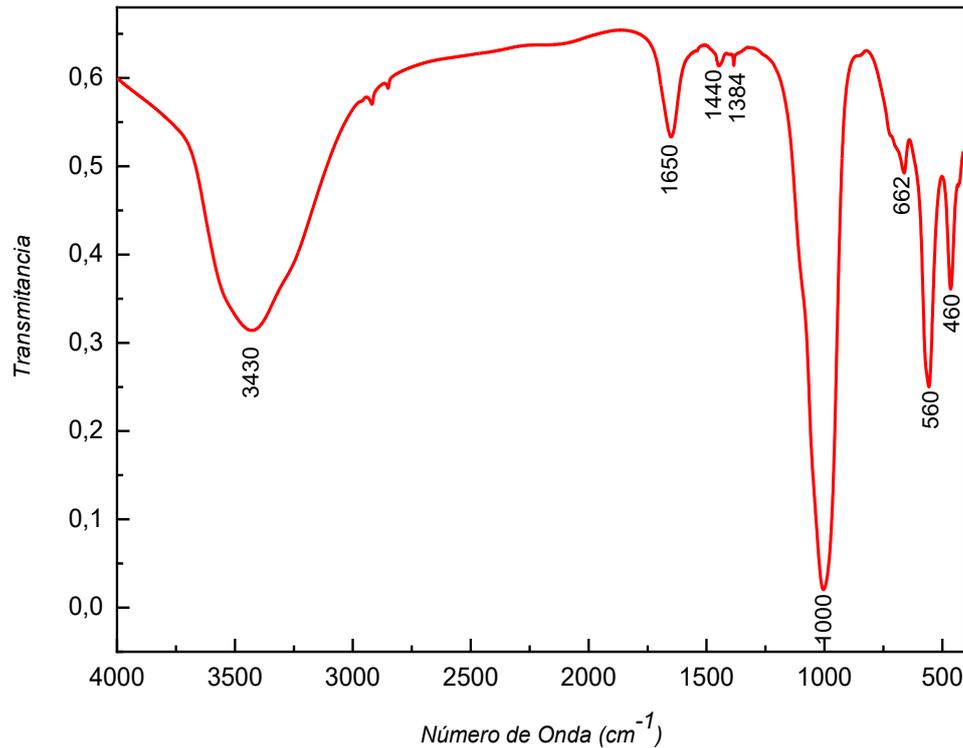


Figura 4.5. Espectro FTIR de la zeolita Na-LTA obtenida por síntesis a 75 min de tratamiento hidrotermal sin el empleo de agentes direccionadores de la estructura.

- La banda en torno a 1650 cm^{-1} es próxima a la banda en 1640 cm^{-1} la cual, según lo reportado, es característica de la flexión de enlace atribuible a los puentes de H caracterizados por la interacción que tienen lugar en las cavidades por el agua físicamente adsorbida y los oxígenos superficiales. [Coronas *et. al* 2009]
- La fuerte banda en el entorno de 1000 cm^{-1} se atribuye en el caso de una zeolita LTA a las vibraciones de tensión asimétrica en el plano de los Si-O-Si de la capa tetraédrica. [Coronas *et. al* 2009]
- La banda a 662 cm^{-1} está próxima a la banda $668 - 670\text{ cm}^{-1}$ asignada a las vibraciones de tensión simétrica de los puentes de enlace Si - O - Al.

- Las vibraciones que se aprecian en 560 cm^{-1} son próximas a las reportadas para 555 cm^{-1} . Esta es una banda compleja formada por la superposición de varias bandas. En ese intervalo tienen lugar las vibraciones correspondientes a las vibraciones de tensión o estiramiento simétrico de los enlaces Si - O - Si y las vibraciones de flexión correspondiente al enlace O - Si - O.
- Las vibraciones en la banda 460 cm^{-1} se encuentran muy cercanas a las reportadas para la banda 468 cm^{-1} ; hacemos notar que estas últimas corresponden a las vibraciones de flexión en “antifase” para el enlace O - Si - O. [Mozgawa]. El cambio en 468 cm^{-1} también se relaciona con la formación de cristaloides debido a la incorporación de tetraedros de alúmina dentro de la estructura de la zeolita. [Hu *et.al.*].

El análisis mediante el método de la espectroscopia infrarroja corrobora el resultado anterior obtenido por medio de la difracción de rayos X por el método de polvos. Todo ello evidencia que en las condiciones de trabajo descritas se ha logrado sintetizar una estructura zeolítica del tipo LTA hidratada.

4.1.1.3. Adsorción física de gases.

En la tabla 4.2 presentamos las propiedades de los gases utilizados como adsorbatos.

Tabla 4.2. Propiedades de los gases utilizados como adsorbatos.

Adsorbato	Masa molecular (m ² /g)	Diámetro cinético (nm)	Polarizabilidad (10 ⁻²⁵ cc)	Dipolos permanentes	
				Dipolo (10 ⁻¹⁸ esu)	Cuadrupolo (10 ⁻²⁶ esu-cm ²)
N ₂	28,01	0,36	15,8	0	1,52
Ar	39,95	0,34	16,3	0	0

Adsorción de nitrógeno

A partir de la adsorción física de gases, la información sobre la textura del material más frecuentemente examinada es la superficie específica y la curva de la distribución del tamaño de poros. La tabla 4.3 muestra las propiedades texturales de las muestras sintetizadas en el intervalo de 60 min y 75 min, empleando N₂ como adsorbato.

Tabla 4.3. Propiedades de la textura de las muestras M60 y M75 empleando N_2 como adsorbato a una temperatura de $-195,8^\circ C$

Muestra	Superficie específica (m^2/g)	Tamaño promedio de poros-BJH (nm)	Volumen total de poros (cm^3/g)
M60	6,0	4,6	0,013
M75	6,6	6,9	0,014

La diferencia entre los valores de la superficie específica de las muestras M60 y M75 se encuentra en el orden del 9 por ciento, a favor de la muestra M75. Debemos señalar que un incremento del tiempo de tratamiento hidrotérmico de 60 min a 75 min en la obtención de la fase zeolítica conduce a un aumento de la superficie específica con volúmenes total de poros casi idénticos, teniendo en cuenta el margen de error experimental. En ambas muestras el valor determinado de la superficie específica es extremadamente bajo. Este hecho puede atribuirse, entre otras causas, al bloqueo de los poros por los cationes Na^+ en la estructura de la celda. Los cationes Na^+ ocupan posiciones específicas, próximas a la apertura de los poros, reduciendo así el diámetro efectivo de estos desde 0.44 nm a menos de 0.31 nm; de este modo se inhabilita la accesibilidad de las moléculas de nitrógeno, cuyo diámetro cinético es aproximadamente 0.36 nm (ver tabla 4.2). En este caso nos encontraríamos en presencia de un bloqueo de las cavidades por estos cationes, lo que tendría como consecuencia directa el valor tan bajo de la superficie específica [Du, Hasan].

Siguiendo esta línea de reflexión, aun cuando los valores de la superficie específica obtenidos para la muestra M75 con relación a la M60 sean superiores, los resultados muestran lo inapropiado de los estudios de adsorción/desorción de N_2 sobre zeolitas NaA, para su caracterización. Por otra parte, hemos constatado que, en general, son muy escasos los reportes para este tipo de adsorbato sobre Na-LTA.

Llegados a este punto y, teniendo en cuenta los resultados parciales en las condiciones de síntesis desarrolladas, hemos preferido para nuestro trabajo la muestra M75 en detrimento de la muestra M60; por consiguiente, el resto de nuestro estudio se basará en muestras homólogas a la M75.

La Fig. 4.6 muestra la isoterma de adsorción/desorción de N_2 de la muestra obtenida en el intervalo de 75 min. Cuando la examinamos con detenimiento, podemos señalar que:

- La forma de la curva presenta cierta concavidad con relación al eje P/Po.

- El valor de la adsorción aparente, definida por la cantidad de gas que puede ser incorporada al sistema a un valor dado de temperatura y presión cuando el sólido es introducido, tiende a un valor límite en la misma medida que P/P_0 tiende a la unidad.
- Hay presente cierto grado de irreversibilidad, más evidente por la presencia del lazo de histéresis.

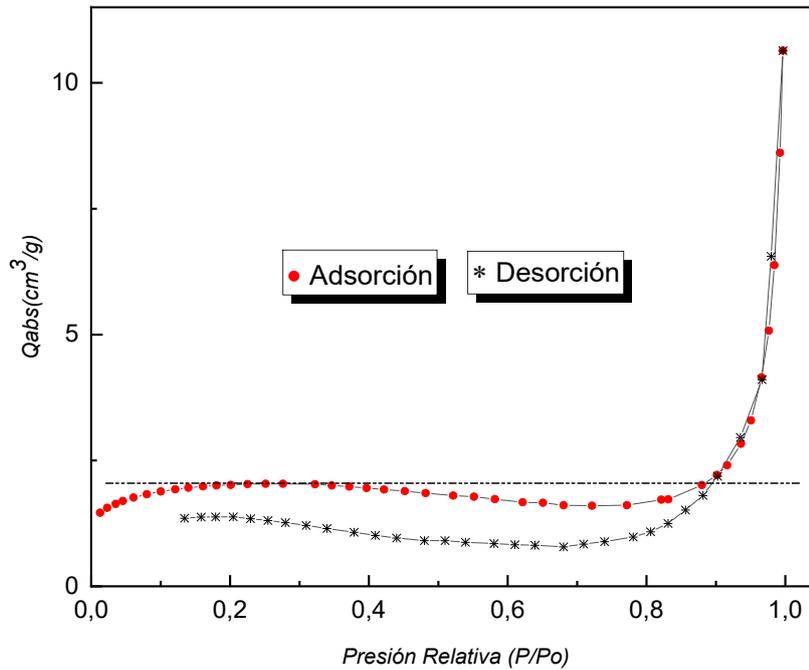


Fig. 4.6. Isotherma de adsorción/desorción de N_2 de la muestra sintetizada a 75 min.

Todo ello puede conducirnos a pensar que estamos en presencia de una isoterma del tipo I; sin embargo, debemos tomar en consideración, igualmente, otros elementos:

- La presencia de un lazo de histéresis está relacionada con la condensación capilar que tiene lugar en los mesoporos y con una adsorción límite en el rango de altas presiones relativas P/P_0 .
- La diferencia sustancial entre el posicionamiento de las ramas de adsorción y desorción en el lazo de histéresis se puede atribuir a comportamientos diferentes, teniendo en cuenta que la rama de desorción frecuentemente está más afectada por los efectos de la estructura de los poros.
- La baja adsorción manifiesta es atribuible al efecto limitante de los cationes Na^+ , que ocupan sitios en las cavidades y originan un fuerte campo electrostático en la superficie interna. Ello

limita la accesibilidad del adsorbato a los poros y reduce en la práctica la adsorción de las moléculas de N_2 en la superficie externa de los cristales. El número y posición de los cationes Na^+ está estrechamente relacionados con las propiedades de adsorción [Barrer 1978].

A la vista de estos argumentos, sostenemos que el proceso de adsorción/desorción que experimenta la muestra M75 puede ser atribuido a isothermas del tipo IV, propias de sólidos mesoporosos que manifiestan una adsorción limitada por el volumen de microporos accesible, más que por el área de la superficie interna [Hasan]. Además, este punto de vista se corresponde con los resultados experimentales relativos a la textura, expuestos en la tabla 4.2 donde se ha empleado N_2 como adsorbato.

En la fig. 4.6, observamos, además del lazo de histéresis, algo destacable: que las ramas de las isothermas de adsorción y desorción, para valores de la presión relativa próximas a cero, no llegan a coincidir. Esta situación puede estar condicionada también por efectos de estrés. Durante el proceso de adsorción sobre una superficie sólida, se inducen apreciables tensiones que causan la deformación del sólido. Este hecho está documentado por D. H. Bangham *et.al.*, quienes exponen que la fisorción causa expansión, cuyo valor es proporcional a la disminución de la energía de la superficie. [Gor *et.al.*].

Sabemos que, para poros más pequeños que el diámetro molecular nominal del adsorbato, el estrés de adsorción es positivo (expansivo) en todo el rango de presiones. En cambio, para poros más grandes es negativo y disminuye a bajas presiones, alcanzando un mínimo. A partir de ahí comienza a aumentar gradualmente hasta valores positivos, en el caso de los poros más grandes [Gor *et.al.*] Este hecho explica, en parte, la forma de la curva de adsorción en la figura 4.6, en la que la línea de puntos horizontal indica la fluctuación del proceso adsorptivo para poros más grandes de cierto valor, con relación al diámetro molecular nominal del adsorbato.

Igualmente podemos observar que la muestra tiene una adsorción de gas para valores bajos de la presión relativa ($P/P_0 < 0.03$) que nos indicaría un llenado de microporos. En correspondencia con las isothermas del tipo IV, el lazo de histéresis que aparece en el rango de presiones relativas (0.4 – 0.85) se atribuye al llenado de mesoporos. Otra fuerte adsorción de gas tiene lugar a altas presiones relativas (0.85 – 1.0) atribuible a un llenado de macroporos formados por el empaquetamiento de las partículas del adsorbente. [Zhang *et.al.* 2013]

Adsorción de Argón

Una vez seleccionada la muestra de ensayo sintetizada en el intervalo de 75 min, como muestra preferente, hemos procedido a la determinación en ella de los diferentes parámetros de la textura a través de las isothermas de adsorción de Ar a $-195.79^\circ C$ (77.36K).

El uso del Ar está justificado, no solo porque el diámetro cinético de la molécula de N₂ es comparable con el diámetro efectivo del canal de la zeolita A, sino porque, además, la presencia de un momento cuadrupolar en N₂ puede dar como resultado una mayor interacción con la superficie heterogénea de la estructura de la zeolita. Esto, a su vez, acarrearía una mayor dificultad en la diferenciación entre zeolitas de diferentes tamaños de poros. A ello se añade que, si el material es microporoso, la adsorción de N₂ en microporos ocurre a valores de presiones relativas más bajos que Ar, siendo estos últimos valores más favorables para mediciones precisas de microporos más pequeños [Groen].

No obstante, la adsorción de Ar a -195.79°C manifiesta una aplicación limitada para la determinación del tamaño de mesoporos ya que, en esas condiciones, la temperatura del sistema es inferior a la correspondiente al punto triple. [Storck], manifestando los siguientes inconvenientes:

- No es posible un completo análisis de la micro y meso porosidad con el Ar, porque a -195.79°C (Punto de ebullición del N₂ líquido), la determinación se realiza 6.5 grados por debajo de su punto triple.
- El análisis sólo exhibe sentido para diámetros de poros inferiores a 15 nm, debido a que la condensación capilar no puede ser observada por encima de ese tamaño de poros.

Las isothermas de adsorción/desorción de Ar de la muestra sintetizada a 75 min se muestran en la figura 4.7. Podemos observar que dichas isothermas son similares a las isothermas de tipo IV, en correspondencia con la clasificación de la IUPAC, con los análisis previos realizados y con la definición de Brunauer [Brunauer]. La evaluación de la textura en estos casos no es en modo alguno un asunto trivial. Según Sing [Sing], a bajas presiones se manifiesta un incremento abrupto de la adsorción, en el cual participan dos mecanismos:

- a) Mecanismo *primario*, por el que el llenado de los poros se produce a bajas presiones relativas ($p/p_0 < 0.01$). En él están involucrados los poros cuyos diámetros son comparables a las dimensiones de las moléculas del gas empleado, originando así la condensación capilar. En este proceso, las fuerzas presentes entre adsorbato y adsorbente a través de los poros son las responsables del llenado de estos poros pequeños.
- b) Mecanismo *secundario*, que sucede paralelamente al mecanismo primario y que es el responsable del llenado de los poros de mayores dimensiones, gracias a los efectos cooperativos de las interacciones adsorbato-adsorbente en la región de presiones relativas P/P_0 entre 0.01 y 0.2.

Durante la desorción, tiene lugar la evaporación capilar. En su conjunto, ambos procesos debieran dar como resultado una histéresis, durante la cual poros de determinadas dimensiones son llenados a altas presiones y vaciados a bajas presiones.

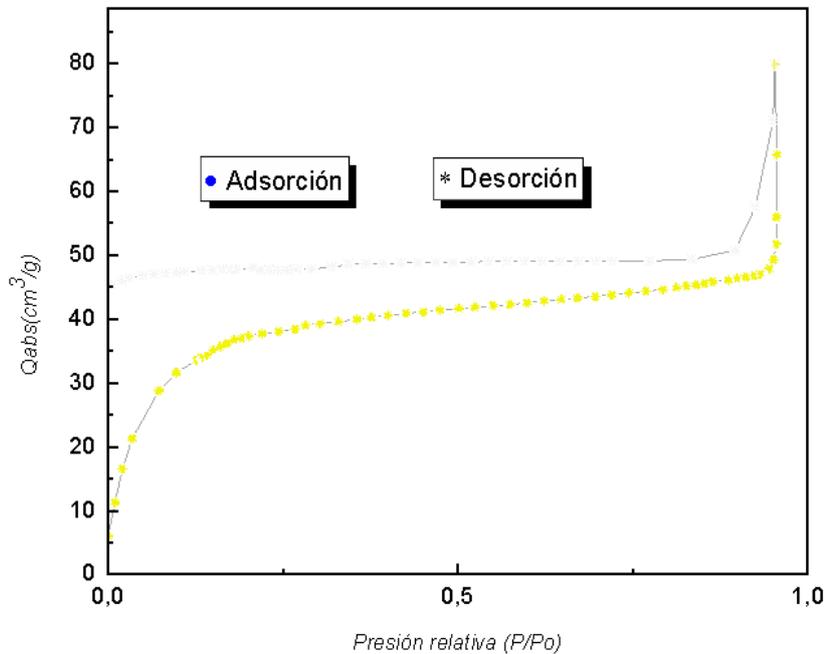


Figura 4.7. Isotherma de adsorción/desorción de Ar a $-195.8\text{ }^{\circ}\text{C}$ para la muestra M75.

En la rama de la adsorción, en el rango de presiones relativas comprendido entre 0.1 y 0.9 se destaca una adsorbancia casi lineal, que representa la región mesoporosa predominante de la fracción. Este hecho se relaciona con la presencia del lazo de histéresis, en el que los procesos de adsorción/desorción discurren por diferentes trayectorias, características de un fenómeno que tiene lugar en el rango de la mesoporosidad [Ramesh *et.al.*]. Este efecto es típico de mesoporos cilíndricos abiertos, o con forma de botella o de la existencia de espacios entre capas paralelas. No obstante, puede ocurrir que se hayan producido procesos relacionados con el estrés, condicionados por la deformación a que puede estar sometida la muestra durante el proceso de adsorción, si tenemos en cuenta que el proceso de adsorción del Ar ha transcurrido a la temperatura de $-195.8\text{ }^{\circ}\text{C}$ [Gor *et.al.*].

Cuando se comparan las figuras 4.5 y 4.6 se evidencia, una vez más, el efecto de apantallamiento de los cationes Na^+ , ubicados en sitios específicos, y las dificultades que experimentan las moléculas del adsorbato para difundir a través de los poros del adsorbente.

La figura 4.8 corresponde a la aplicación de método *t*-plot, que es utilizado de forma rutinaria para determinar el volumen de microporos y mesoporos en materiales porosos, incluyendo a las zeolitas. Este método se basa en el uso de isothermas de adsorción estándar, la llamada curva *t* que relaciona el espesor estadístico de la película $t(p)$ en una superficie plana en función de la presión P para el mismo adsorbato y temperatura.

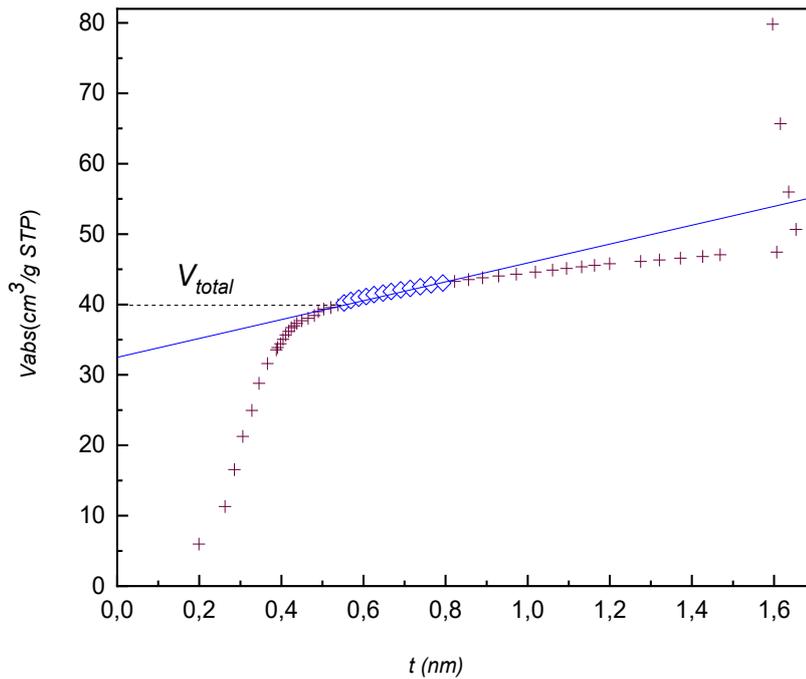


Figura 4.8. Curva *t*-plot para el Ar adsorbido a $-195.8 \text{ }^\circ\text{C}$ en una porción de la muestra M75.

En un diagrama de estas características, todos los regímenes lineales proporcionan evidencia de que la adsorción, para ese rango específico de presión y adsorbato, se está produciendo de manera similar a una superficie plana donde la pendiente de la línea recta expresa el valor del área de la superficie. Por el contrario, cualquier desviación del régimen lineal indica la presencia de una porosidad que se llena y que corresponde a los tamaños de poros dados por la presión a la que se observa esta desviación. En consecuencia, considerando los intervalos por encima y por debajo de la región lineal, la figura 4.8 ratifica que estamos en presencia de un substrato que manifiesta porosidad, y en opinión de Galarneau [Galarneau *et al.*], micro y mesoporosidad.

La figura 4.9 muestra la porción de interés de la distribución del tamaño de poros empleando el modelo de Kelvin del llenado de poros a través del método de Barrett-Joyner-Halenda (BJH) durante el proceso de adsorción.

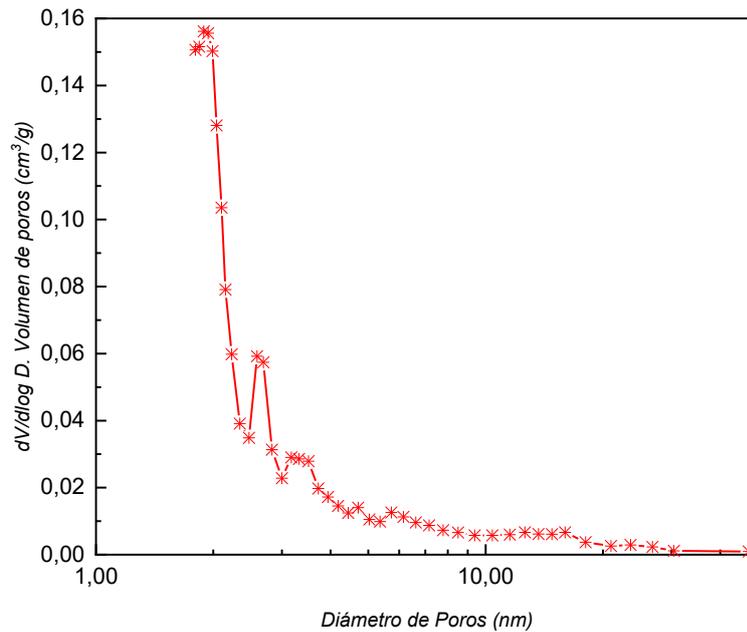


Figura. 4.9. Distribución del tamaño de poros empleando el modelo de Kelvin del llenado de poros a través del método de Barrett-Joyner-Halenda (BJH)

En la Figura 4.9 se aprecia una distribución con tres regiones significativas. La primera está situada en el intervalo 1.8 - 2.5 nm, y caracterizada por un máximo posicionado alrededor de 1.9 nm; la segunda aparece en el intervalo 2.5 - 5.4 nm, con su máximo aproximadamente en 2.6 nm. La tercera región es la comprendida en el intervalo 5.4 - 23 nm. Podemos deducir, entonces, que el mayor volumen de poros está distribuido en el rango de la mesoporosidad.

En general, la adsorción de Ar es una adsorción inespecífica, en la que las fuerzas de Van der Waals son el factor principal. Por el contrario, con el uso del N_2 como adsorbato, teniendo en cuenta la interacción de su momento cuadrupolar con los átomos de la estructura de la zeolita, las moléculas de N_2 experimentan una adsorción específica. [Hackett *et al.*]. Los estudios isotérmicos utilizando Ar y N_2 como adsorbatos, muestran que:

- a) El material de zeolita NaA nanocrystalina objeto de estudio tiene un carácter mayoritariamente mesoporoso. [Galarneau *et al.* 2014]
- b) El empleo de N_2 como adsorbato solo es fiable si se presupone que, en el material objeto de estudio, la distribución de porosidad está en el rango de la microporosidad.

La tabla 4.4 es una comparativa de las propiedades de la textura correspondientes a la muestra sintetizada en el intervalo de 75 min (M75), obtenida a través de la isoterma de adsorción y desorción de N₂ y Ar sobre los polvos microporosos con estructura LTA, a una temperatura de -195.8°C.

Como puede apreciarse en la tabla 4.4, empleando N₂ como adsorbato, el valor calculado para la superficie específica es relativamente bajo, según el método BET. El valor obtenido para el caso del empleo del Ar es también comparativamente inferior a los habitualmente reportados en la bibliografía para muestras de LTA intercambiadas con otros cationes. [Sharma 2016]

Tabla 4.4 Comparativa de las propiedades de la textura de las muestras M75 empleando N₂ y Ar como adsorbato a una temperatura de -195,8 °C

Adsorbato	Superficie específica (m ² /g)	Tamaño promedio de poros-BJH (nm)	Volumen total de poros (cm ³ /g)
N ₂	7	6,9	0,014
Ar	127	6,9	0,073

El resultado anterior se explica, cuando tenemos de nuevo en cuenta que las moléculas del adsorbato han tenido dificultad para difundir a través de los poros del adsorbente Na-LTA. Acontece del mismo modo que en el caso del empleo del N₂ como adsorbato, ya mencionado anteriormente, atribuible no sólo a la forma de la molécula de N₂, sino también a la presencia de iones Na⁺ que ocupan sitios en las cavidades, a la incidencia del fuerte campo electrostático asociado a ellos en la superficie interna, y a su relación con las propiedades de adsorción. [Barrer 1978]

Del análisis de la tabla 4.4, se puede inferir que la diferencia en el valor de la superficie específica, favorable al empleo del Ar como adsorbato, no está determinada por el tamaño de los poros, sino por el mayor volumen de poros al que este adsorbato puede acceder.

4.1.1.4. Análisis gravimétrico mediante adsorción/desorción de vapor de agua

La figura 4.10 muestra la cinética del proceso de adsorción/desorción de vapor de agua obtenido en modo dinámico a una temperatura constante de 26.9 °C para una masa de 3.84 g de la zeolita sintetizada en el intervalo de 75 min a una temperatura de 100 °C.

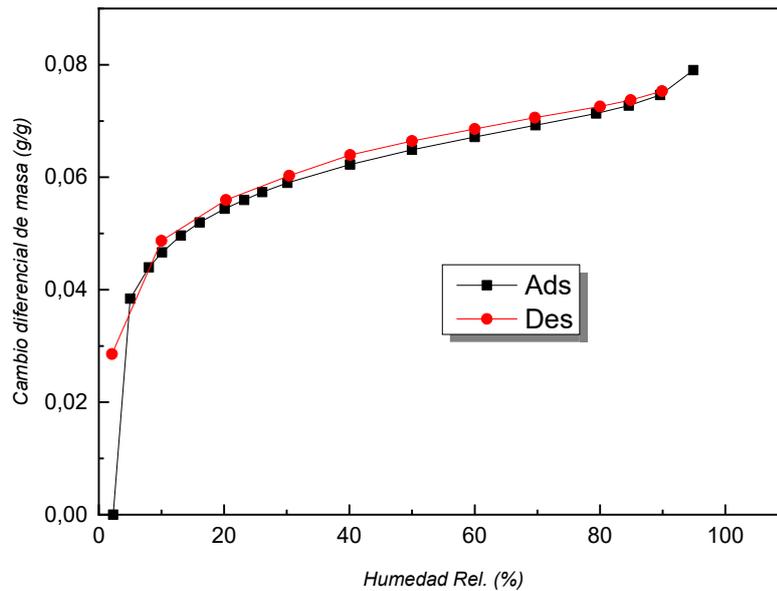


Figura 4.10 Curva cinética de adsorción/desorción de vapor de agua a 26.9 °C de la muestra sintetizada en el intervalo de 75 min a una temperatura de 100°C.

En esta figura observamos cómo, inicialmente, la captación dinámica de vapor de agua muestra un incremento muy rápido en el intervalo entre 2.6% y 20% de humedad relativa (*HR*). Este aumento lo asociamos a la recuperación del agua que había perdido durante el proceso de preparación para este ensayo. Esta agua ha sido adsorbida débilmente en la superficie del material y en la proximidad de la abertura de los canales. Posteriormente, para valores de *HR* superiores al 20%, la tasa de adsorción de vapor de agua comienza a disminuir en correspondencia con una saturación de los polvos de zeolitas, alcanzando un máximo en el 95% *HR*.

La rama del proceso de desorción, dentro del rango del error experimental, es casi coincidente con la rama de adsorción, lo que demuestra el carácter reversible del proceso de adsorción/desorción de vapor de agua a la temperatura de ensayo. Por otra parte, si a la temperatura de 26,9 °C corresponde a una presión relativa extremadamente baja de la tensión de vapor de agua (~ 3,53 kPa), y, además, el proceso de captación de agua tiene lugar dentro de los valores de equilibrio de la tensión de vapor de agua a esta temperatura, se evidencia de manera clara la gran afinidad que posee la muestra por el agua y, por tanto, el carácter hidrofílico de esta estructura.

Si realizamos cierto paralelismo entre las variables HR y P/P_0 , esta isoterma de adsorción de agua puede ser dividida aproximadamente en cuatro zonas:

- 1) Adsorción de monocapa (0 - 10) % HR que exhibe un rápido incremento en la adsorción de agua con predominio de la adsorción de monocapa.
- 2) Cambio de adsorción mono/multicapa en el intervalo (10 - 30) % HR , donde aparece la adsorción de multiplaca como un proceso a continuación del término de la adsorción de monocapa.
- 3) Un proceso exclusivo de adsorción de multicapa en el intervalo que existe entre aproximadamente (30 - 80) % HR , caracterizado por un incremento moderado de la adsorción de agua.
- 4) Finalmente, un proceso de condensación capilar caracterizado por un rápido incremento de la humedad relativa para valores superiores a 80% HR que pudiera corresponder a valores de P/P_0 superiores a 0,8.

La adsorción de monocapa tiene lugar y es dominante a bajas HR , donde las cavidades de los poros del material son rellenadas antes de tener lugar la adsorción de multicapa. Con el incremento de la HR las multicapas de agua adsorbida se forman en los canales principales de la zeolita. A altas HR , la condensación capilar se inicia en los poros más pequeños debido, quizás, al efecto de su forma cilíndrica. La curva de desorción está ligeramente por encima de la curva de adsorción, indicando que el proceso de desorción de los poros de la zeolita es más difícil que el proceso de adsorción como consecuencia de las fuerzas capilares.

Este resultado es completamente acorde con el tipo de clasificación de la isoterma (tipo IV), que hemos obtenido a partir de la adsorción física de gases.

Taltier [Taltier *et al.*] refieren en su estudio la existencia de cierta relación entre la capacidad de adsorción de agua determinada de forma experimental y las propiedades estructurales de las zeolitas. La literatura reporta una capacidad media de adsorción de agua de (0.275 ± 0.053) g/g zeolita para la estructura LTA. Debemos hacer notar que, en su tabla comparativa de la capacidad media de adsorción de agua de 55 estructuras diferentes, la estructura LTA se encuentra situada en el noveno lugar [Taltier *et al.*] lo que de alguna forma indica su notable afinidad con esta y por lo tanto su utilidad “a priori” en el tratamiento de aguas contaminadas.

4.1.1.5. Análisis por MEB

Las micrografías obtenidas por MEB ilustran las características morfológicas de los productos obtenidos a diferentes intervalos de tratamiento hidrotermal.

En la figura 4.11 (A) que corresponde a una muestra obtenida por tratamiento hidrotermal en un intervalo de 30 min se destaca la presencia de algunos aglomerados de forma esférica, podrían ser núcleos de cristalización a partir de los cuales se forman las estructuras características de la Na-LTA durante el proceso de recristalización, posterior a la nucleación inicial y precipitación.

En la figura 4.11 (B) que corresponde a una muestra obtenida en el intervalo de 60 min de tratamiento hidrotermal, también se observa la formación de maclas, que se relacionan con intercrecimientos policristalinos mejor definidos, en los cuales se destaca la apariencia cúbica característica de la simetría de la estructura Na-LTA, que cristaliza teóricamente en el grupo espacial *Fm-3c*. Al comparar las dos imágenes, advertimos una evolución morfológica, que se manifiesta en el gradual incremento de la cristalinidad, con planos mejor definidos en las micrografías de los granos de material correspondientes a la síntesis en el intervalo de 60 min a una temperatura de 100 °C.

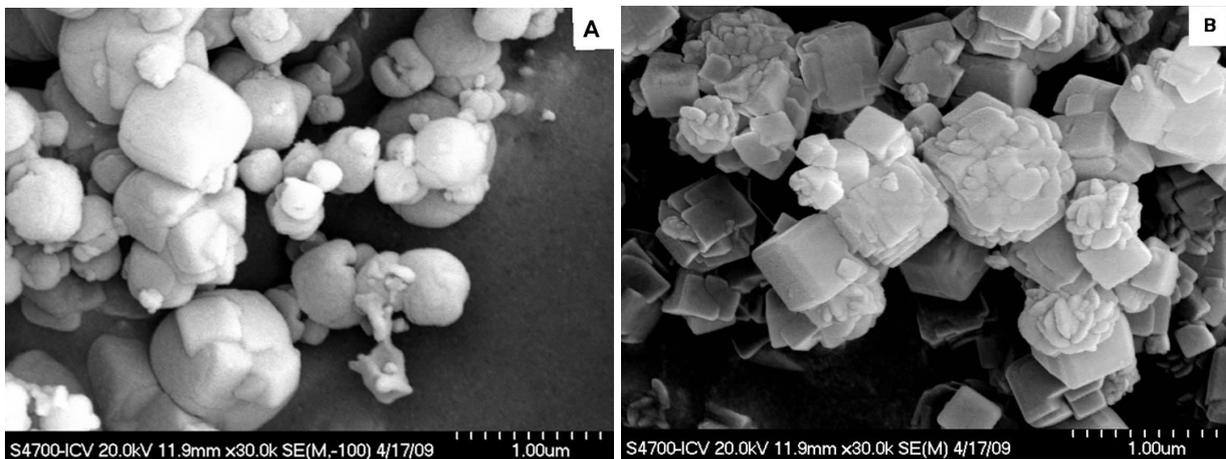


Figura 4.11. Micrografía MEB de los polvos de zeolitas obtenidos por síntesis hidrotermal a intervalos de 30 y 60 min. Se destaca la formación de maclas con predominio de la forma cúbica característica de la Na-LTA

La figura 4.12 muestra la micrografía de polvos de zeolita con estructura LTA, obtenida en el intervalo de 75 min/100 °C. Se destaca en primer plano un cristal muy bien desarrollado, con forma cúbica, bordes biselados y una longitud de la arista de aproximadamente 1 μm. En su entorno, otros cristales de inferior tamaño y dimensiones más uniformes, con predominio de la forma cúbica. En sus caras se observan maclas de otros cristales en plena formación. Recordamos que la presencia de la forma cúbica es característica de las estructuras tipo LTA.

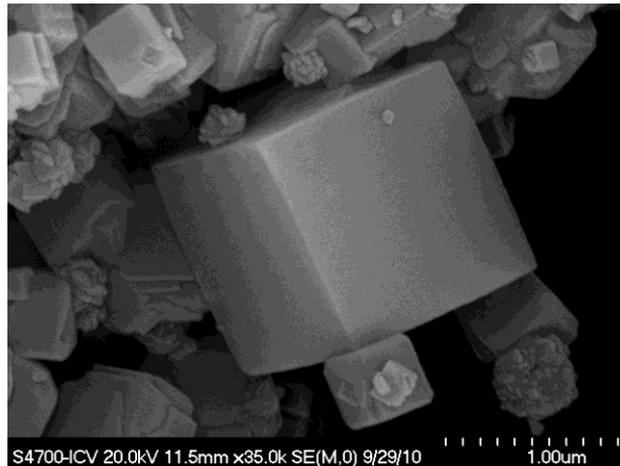


Figura 4.12. Micrografía de la zeolita sintetizada en el intervalo de 75 min

La figura 4.13 corresponde al espectro EDX sobre el entorno de la muestra de zeolita sintetizada en el intervalo de 75 min. Obsérvese que los picos determinados por EDX que aparecen en las regiones

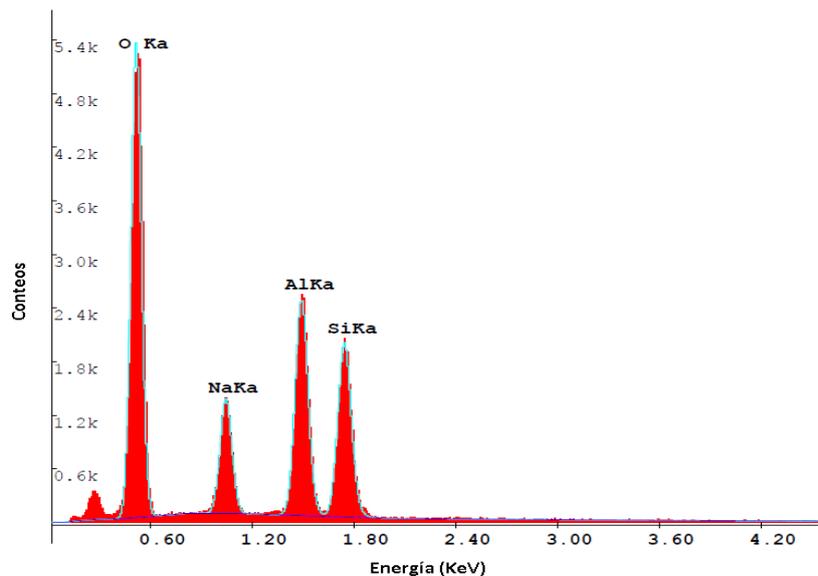


Figura 4.13. Espectro EDX sobre el entorno de la muestra de zeolita LTA sintetizada en el intervalo de tiempo de 75 min.

próximas a 0.55, 1.05, 1.50 y 1.75 keV, están relacionados a las energías de enlace del O, Na, Al y Si respectivamente, estos elementos significativos (O, Na, Si y Al) se corresponden con los elementos que están presentes en la estructura de la zeolita tipo Na-LTA.

La tabla 4.5 muestra la composición elemental obtenida, indicando la concentración atómica de iones de sodio, aluminio y silicio, lo que resulta de gran interés. Hay que indicar que las cantidades de Si y Al son similares, lo cual es compatible con una estructura zeolítica tipo Na-LTA.

Tabla 4.5 Resultados del EDX cuantitativo sobre el entorno de la muestra sintetizada en el intervalo de 75 min.

Elementos	% en peso	% Átomos
NaKa	10	9
AlKa	25	20
SiKa	26	20

La figura 4.14 muestra la micrografía de polvos correspondientes al tratamiento hidrotérmal en el intervalo de 120 min/100 °C. Es de destacar la presencia de grandes agregados (~ 5 µm.) de material en forma esferoidal, que difieren de la morfología cúbica convencional de la zeolita LTA y que se rela-

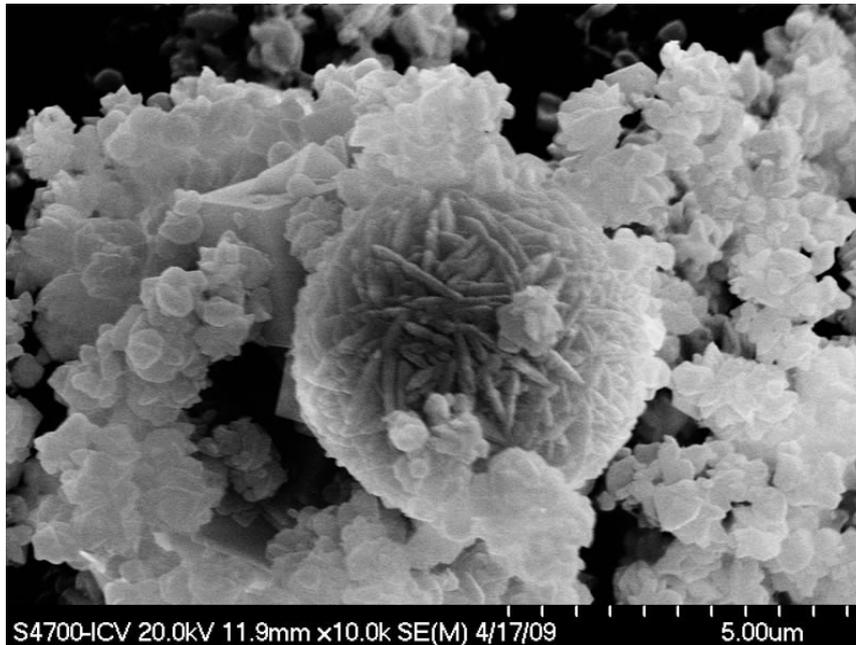


Figura 4.14. Micrografía MEB de los precipitados obtenidos por síntesis hidrotérmal en el intervalo de 120 min empleando la relación molar 34 Na₂O : Al₂O₃ : 3 SiO₂ : 462 H₂O.

cionan con la presencia de hidroxisodalita (Grupo espacial $P\bar{4}3n$), aunque no se advierte la aparición de estructuras cristalinas en forma de agujas. Entre los cristales de forma cúbica presentes en la fase LTA, se destaca la formación de estructuras de maclas filiformes que asociamos a la presencia de sodalita.

Los estudios llevados a cabo por MEB complementan los resultados obtenidos a partir de la adsorción física de gases y de la difracción de rayos x. Estos resultados han puesto en evidencia la evolución morfológica de los agregados en función del tiempo de tratamiento hidrotérmal, que se

corresponde directamente con la evolución termodinámica de las fases. Por otra parte, justifican que el sistema objeto de estudio corresponde a un agregado de partículas, en el que la distribución del volumen de poros puede estar influenciado por el espacio que queda vacante entre las cristalitas y el espacio presente entre los agregados de las partículas aglomeradas.

4.1.1.6. Caracterización por ATD/TG

La figura 4.15 representa las curvas del comportamiento térmico de la zeolita obtenida por tratamiento hidrotérmal en un intervalo de 75 min, mostrando la relación espacial entre la curva del ATG y su derivada ATD.

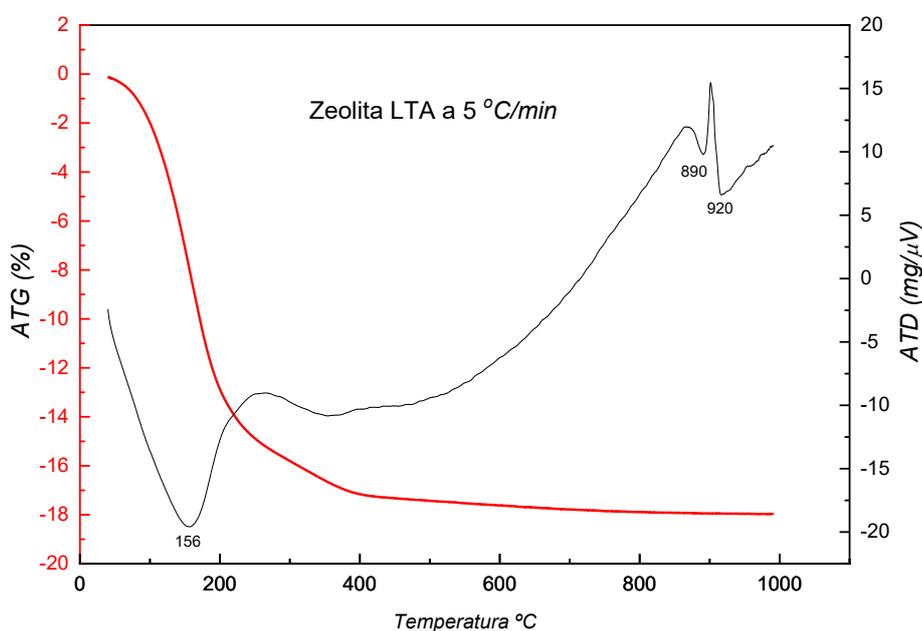


Figura 4.15. Curva correspondiente al análisis por ATD/TG de la zeolita Na-LTA obtenida a 75 min de tratamiento hidrotérmal.

La curva correspondiente al ATG revela una pérdida de masa total próxima al 18 %, atribuible a los cambios producidos por la desorción de agua y por la de posibles gases débilmente adsorbidos en la superficie y canales. La pérdida se mantiene continua hasta aproximadamente los 620 °C. Las pérdidas que tienen lugar en la región entre los 100 °C y los 175 °C están asociadas, en su mayor parte, al agua débilmente adsorbida, localizada en las inmediaciones de la abertura de los canales de la estructura zeolítica. Las pérdidas ocurridas a temperaturas superiores, que se producen a un ritmo inferior, comparado con los procesos precedentes, están vinculadas a las moléculas de agua fuertemente enlazadas a la estructura, es decir, al agua de constitución. La estabilización de la curva del ATG a partir de los 600 °C indicaría un estado de equilibrio en la estructura de la LTA. Este equilibrio

se caracterizaría por un reordenamiento estructural, con ausencia de procesos de pérdida de masa, de descomposición y de posteriores reacciones de transición y formación de nuevas fases estables [Chandrasekhar, Novembre, Khaleghian].

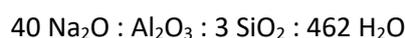
La curva ATD, complementaria del análisis TG, presenta un pico endotérmico en los 156 °C y otro próximo a los 350 °C, ambos están asociados a la pérdida del agua a nivel superficial y reticular respectivamente. Muestra, igualmente, dos picos endotérmicos aproximadamente a 890 °C y 920 °C, atribuibles a la degradación estructural de la zeolita LTA y a su transformación. Según señalan reportes de estudios similares [Radosavljevic-Mihajlovic *et al.*], el primer pico exotérmico correspondería a una total deshidratación y ruptura de los puentes de enlaces T-O-T que se produce simultáneamente al colapso de la estructura y amorfización de un producto intermedio. El segundo pico exotérmico se debe al proceso de reorganización de los tetraedros (Si, Al).O₄ y al tránsito a una estructura diferente con recristalización.

Desde nuestro análisis se corrobora que la muestra analizada está inicialmente hidratada, y que durante el proceso de su tratamiento térmico se producen tres etapas importantes: la pérdida de agua estructural, el colapso de la estructura y la progresiva recristalización.

En general, la zeolita LTA obtenida a 75 min de tratamiento hidrotermal, es térmicamente estable a temperaturas inferiores a 850 °C.

4.1.2. Estudio de la influencia de alcalinidad del medio en la síntesis

El estudio de la influencia de alcalinidad del medio sobre la estructura de la fase zeolítica, ha sido realizado a partir de la composición molar correspondiente al experimento 7 de la tabla 3.1:



Hemos considerado que la alcalinidad es uno de los parámetros que influyen de manera más significativa en el control de la cristalización de las especies durante el acto de síntesis. En este ensayo, el tratamiento hidrotermal de la solución “madre” se realizó a la temperatura de 100 °C en el intervalo correspondiente a 75 min. En nuestro trabajo se han empleado escamas de NaOH como fuente del álcali y de la modificación de la relación Na₂O/SiO₂, relativa a la alcalinidad del sistema.

Los resultados por difracción de rayos x sobre la influencia de los grupos hidroxilos en la síntesis se muestran en la figura 4.16. Cuando comparamos esta imagen con las figuras 4.3 y 4.14, partiendo del análisis cualitativo, podemos concluir que, en el difractograma de la estructura obtenida en las condiciones de aumento de la alcalinidad, se observan muchas más reflexiones que las correspondientes a una zeolita con estructura LTA pura ($2\theta = 7.2^\circ, 10.1^\circ, 12.5^\circ, 16.0^\circ, 21.6^\circ, 23.9^\circ, 27.0^\circ$, etc.). Destacamos, por su importancia, las reflexiones situadas en las posiciones en $2\theta = 14.0^\circ$,

22.4°, 24.6°, 32.0°, 35.0° y 43.08° entre otras, que corresponden a una hidroxisodalita. Debemos hacer notar, igualmente que, en ese mismo intervalo de tiempo de tratamiento hidrotermal, a la misma temperatura de síntesis y con una menor alcalinidad en el gel de partida, se obtuvo una estructura LTA hidratada casi pura.

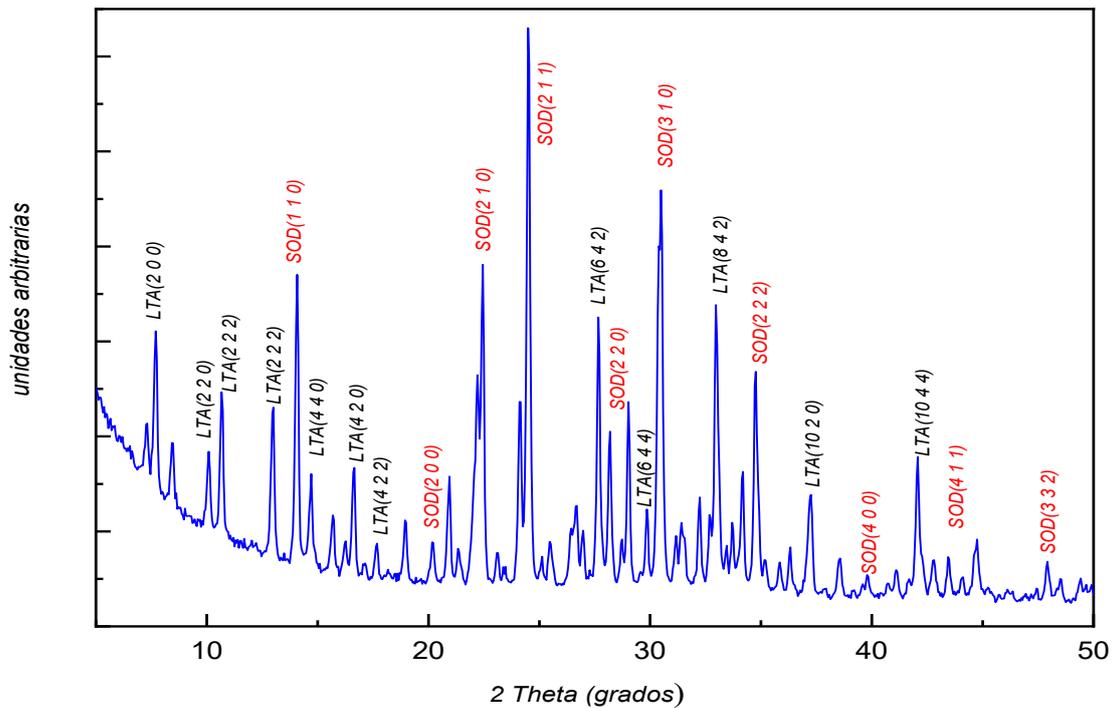


Figura 4.16. Difractograma del aluminosilicato sintetizado a partir de $40 \text{ Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 : 3 \text{ SiO}_2 : 462 \text{ H}_2\text{O}$, a 100°C en el intervalo de 75 min.

Como agentes mineralizantes, los aniones (OH^-) facilitan la despolimerización de las especies de sílice y la polimerización entre aniones de silicato y aluminato para la formación de estos puentes de enlaces T-O-T en una dirección tal de maximización de estos puentes durante el proceso de cristalización y de la reducción de los grupos hidroxilos terminales a través de la condensación interna. Por otra parte, tomando en consideración la acción de los iones Na^+ como balance de la carga de la estructura de las zeolitas, tal como en el caso de la LTA, es razonable asumir que los iones toman parte en las reacciones de superficie durante el crecimiento de los cristales. Ello explicaría a su vez, por qué la concentración de aluminio y de sílice en la fase líquida influye en la rapidez de crecimiento de las zeolitas de alta sílice [Bosnar 1999, 2002, 2004]

De anterior se puede concluir que, bajo nuestras condiciones de síntesis, un aumento de la alcalinidad del gel de partida va a contribuir a una mayor reactividad del sistema. Esto significará una reducción de los intervalos de tiempo en los que se puede obtener la fase más estable termodinámicamente, y a su vez derivar en una reducción del tiempo de tratamiento hidrotermal para la obtención de la fase deseada. Este aumento de la alcalinidad debe ser tenido en cuenta, además, en caso de un reaprovechamiento de las “aguas madres”.

4.1.2.1. Análisis por MEB

La Figura 4.17 muestra el análisis por MEB de una porción del material disperso correspondiente a la muestra obtenida por tratamiento hidrotermal del gel de síntesis en el intervalo de 75 min, bajo la influencia del aumento de la alcalinidad.

A diferencia de la figura 4.12, donde existe un predominio de la forma cúbica de los cristales, en la figura 4.17 observamos la aparición de distribuciones polimórficas, con diversos planos, en los que no se aprecia la presencia de estructuras en forma cúbica correspondientes a la estructura LTA. Esta disposición polimórfica la asociamos con el tránsito de la estructura tipo LTA a la estructura SOD, más estable desde el punto de vista termodinámico.

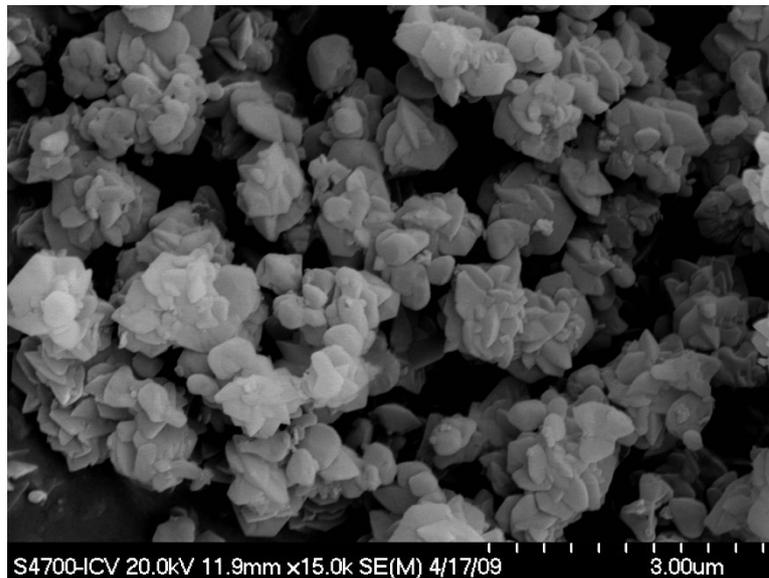


Figura 4.17. Micrografía MEB de los precipitados obtenidos por síntesis hidrotermal en el intervalo de 75 min a 378 K empleando la relación molar $40 \text{ Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 : 3 \text{ SiO}_2 : 462 \text{ H}_2\text{O}$

4.2. Preparación de la membrana de matriz mixta.

En el desarrollo de membranas compuestas por la técnica de inversión de fase se obtienen membranas que presentan una gran diferencia en el tamaño de los poros y en la distribución de las partículas inorgánicas entre la porción superior e inferior. Para realizar este proceso existen cuatro alternativas posibles:

1. Inmersión-precipitación.
2. Precipitación por evaporación controlada.
3. Precipitación a partir de una fase vapor.
4. Separación de fase térmicamente inducida.

Hemos centrado el trabajo en dos procedimientos de interés:

- 1) En el primer caso, precipitación por evaporación controlada, una disolución del polímero depositada sobre una superficie es sometida a un tratamiento térmico de vaporización del solvente. En estas condiciones el proceso de formación de la membrana es lento (horas e incluso días), pues este se produce en función del punto de ebullición del solvente del polímero y de la temperatura del tratamiento térmico.
- 2) En el segundo caso, conocido como inmersión – precipitación o *NIPS* (*NIPS*: Nonsolvent Induced Phase Separation), una solución del polímero depositada sobre una superficie se introduce en un baño de coagulación conteniendo un no-solvente. Como consecuencia del intercambio entre el solvente y el no-solvente se produce el proceso de la precipitación en el cual, la estructura de la membrana está afectada por la separación de fases y la transferencia de masa. En este proceso la rapidez de formación de la membrana es alta (en menos de 5 min).

En la planificación del trabajo, el método elegido se corresponde con el primer caso, tal como se expuso en el Capítulo 3, con control de la temperatura a 60°C. Durante la preparación se detectaron algunas dificultades que se exponen a continuación, y que nos llevaron a modificar la metodología inicialmente propuesta.

4.2.1. Influencia de la dilución del sistema

En el presente apartado se va a estudiar la influencia de la dilución del sistema en el proceso de obtención de las membranas.

La figura 4.18 corresponde al caso de obtención de las películas por evaporación del solvente a 60 °C, sobre placas de vidrio por intervalo de 12h, en un experimento en el cual se emplearon como solvente metil-2 pirrolidona, un 15% del polímero polisulfona, y un 10% en peso de material inorgánico como carga, todo con respecto al solvente según el procedimiento descrito en el epígrafe 3.4.2.

Como puede observarse en la imagen 4.18, una vez concluido el proceso de evaporación del solvente en el intervalo de 12 h, la película obtenida muestra cierta fragilidad, a consecuencia de una mayor rigidez de la matriz asociado al proceso de polimerización-contracción.

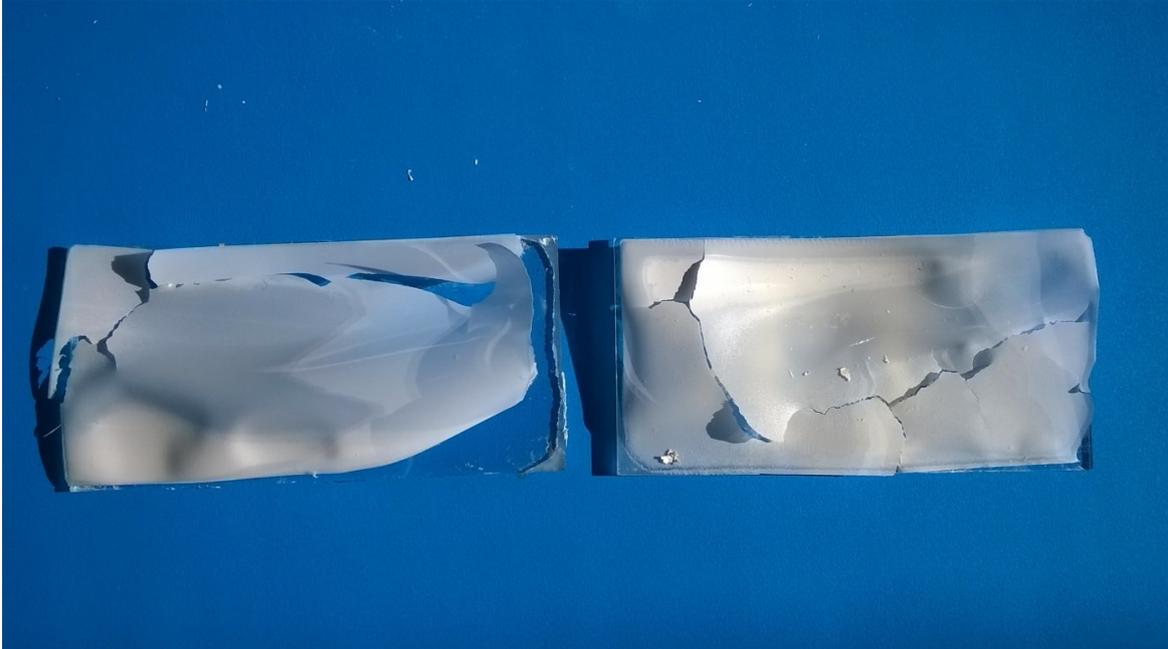


Figura 4.18 Imagen de la película compuesta obtenida por precipitación por evaporación controlada en un sistema compuesto por una carga inorgánica de 10% en peso y un 15% en peso de polímero con relación al solvente.

Para disminuir este efecto se decidió aumentar la proporción relativa del polímero en el solvente, y de esta forma disminuir cualquier acción del solvente en el mecanismo de las reacciones de polimerización durante el proceso de inversión de fase. A tal efecto se disminuyó en un 8,3 % la cantidad de solvente en el sistema. Con ello se debe lograr en principio aumentar la viscosidad y disminuir el desplazamiento de las partículas inorgánicas durante el proceso de evaporación del solvente. Como consecuencia de estos cambios., se mantiene la proporción del 10% en peso de la carga inorgánica con relación al solvente, pero el contenido de polímero pasó del 15% al 16,3%.

En el proceso inicial, descrito en el epígrafe 3.3.2, además de utilizar las placas de vidrio usadas habitualmente para la formación de las membranas, se ha experimentado con diferentes superficies como se muestra en la Figura 4.19, superficies que se detallan más abajo. El objeto de introducir diferentes superficies estaba condicionado por emplear superficies que fuesen relativamente rugosas y de ese modo garantizar que la superficie de la membrana en contacto con aquella también.

En la deposición de la película orgánica - inorgánico sobre diferentes superficies y posterior evaporación del solvente en estufa a 60 °C por intervalo de 12h se aprecian comportamientos diferentes:

- (A) La película se encuentra dispuesta sobre papel sulfurizado (papel vegetal). A lo largo del proceso, las fuerzas de tensión presentes durante el secado deforman la superficie y es casi imposible separar la película del papel vegetal. Decidimos experimentar sobre este tipo de material, porque el tratamiento químico con ácido sulfúrico a que es sometido durante su proceso de elaboración tiene como resultado la obstrucción de los poros de la celulosa, con la consiguiente impermeabilidad del material soporte, así como la resistencia a temperaturas, aunque no muy elevadas. Además, su superficie resulta antiadherente para muchos productos.

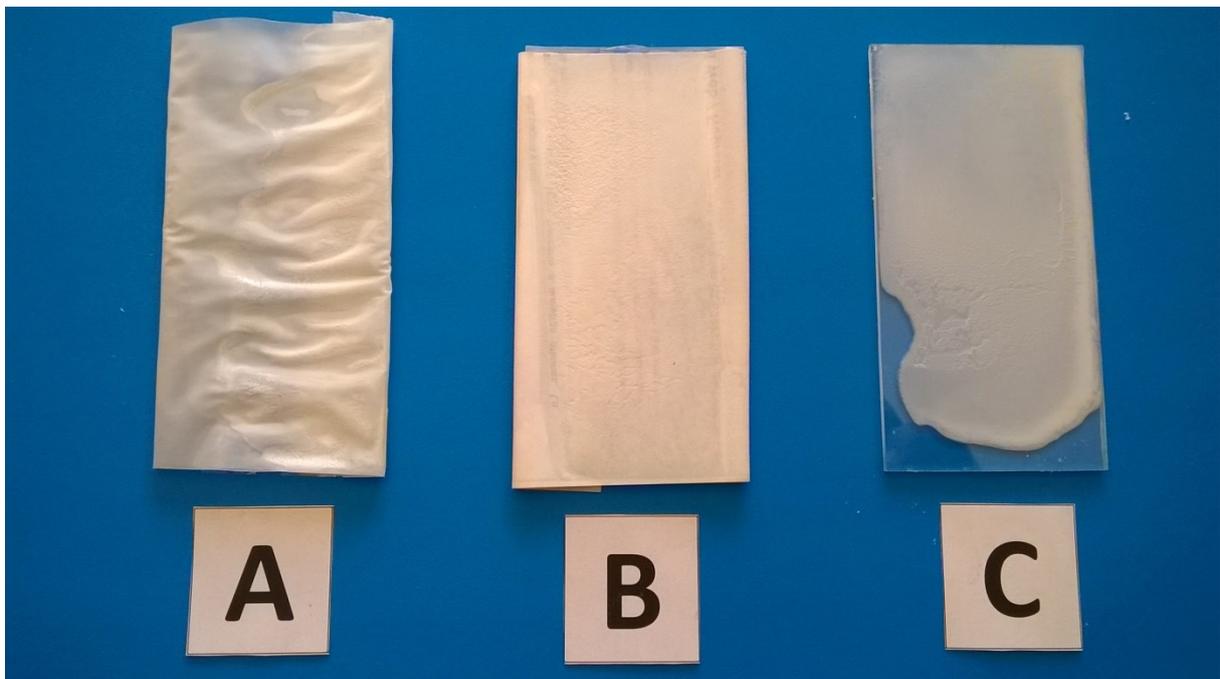


Figura 4.19. Formación de película orgánico-inorgánico sobre diferentes superficies (a) papel vegetal, (B) papel satinado y (C) placa de vidrio.

- (B) La película es depositada sobre papel satinado. El resultado obtenido muestra que las fuerzas de tensión presentes durante el secado no deforman la superficie en la misma medida que en el caso anterior, pero es casi imposible separar la película orgánico -inorgánica de este papel.
- (C) La película es dispuesta sobre una placa de vidrio. En este caso la separación de la película de su soporte no presenta dificultades, pero se observan problemas de la reología del fluido y, por consiguiente, en la distribución homogénea de la película en el sistema.

La Figura 4.20 es una imagen en detalle del soporte de vidrio con la película orgánica – inorgánica correspondiente al caso (C) de la figura 4.19. Se observa la ausencia de homogeneidad de la película, una vez concluido el tratamiento de evaporación del solvente.



Figura 4.20. Imagen en detalle de la deposición de la película orgánico – inorgánico sobre placa de vidrio mostrando heterogeneidades en la distribución.

Según nuestro análisis, durante el proceso de inversión por evaporación del solvente, siendo el intercambio en la interface entre el disolvente (metil-2 pirrolidona) y el aire un proceso lento, se forma una película densa, entre cuyas caras queda atrapado una parte de material que no ha entrado en contacto con el aire y en cuyo interior existe aún una porción del solvente. Esta porción de material no ha experimentado la inversión de fase por ese motivo.

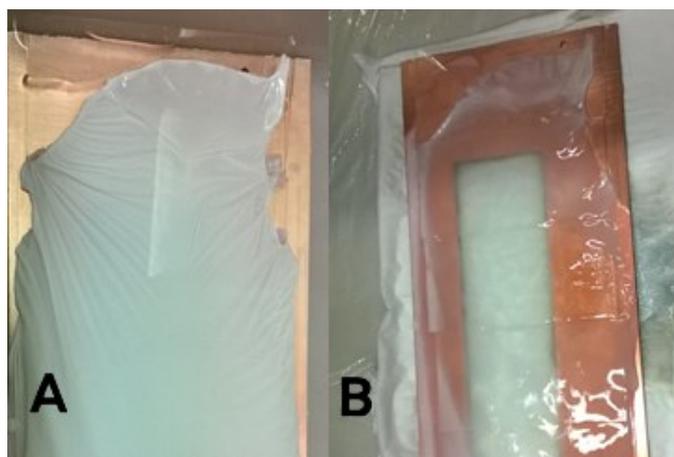


Figura 4.21. (A) Imagen de la película justo después de la coagulación por inversión de fase. (B) Imagen de la misma película posterior al tratamiento de secado.

En la figura 4.21 se aprecia que durante el proceso de secado y debido al aumento de la temperatura, la porción de material atrapado entre las superficies de la película favorece el desplazamiento de las partículas inorgánicas y facilita la disolución de la película misma en la superficie.

Durante las operaciones de lavado de los vasos de precipitado, en los que se preparó la dispersión para la formación posterior de las películas, hemos observado que, al entrar en contacto las superficies interiores del vaso de precipitado con el agua del grifo, se produce una coagulación inmediata del material disperso residente (Ver figura 4.22), que podemos atribuir al proceso de inversión de fase según el segundo caso (epígrafe 4.2).

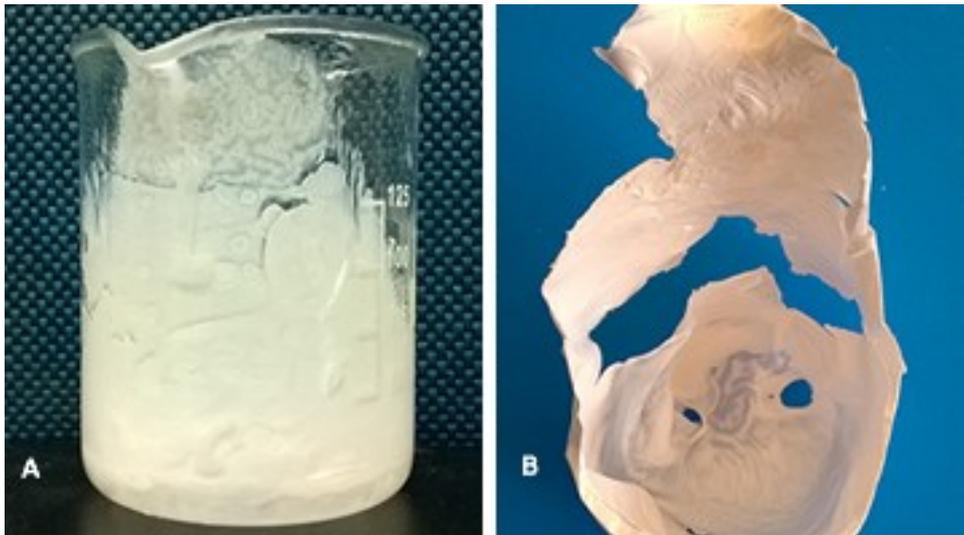


Figura 4.22 Coagulación inmediata del material disperso residente en el vaso de precipitado durante el lavado.

La parte izquierda de la imagen muestra la coagulación inmediata del material disperso restante en la superficie del vaso de precipitado, durante el lavado del mismo con agua del grifo. El lado derecho de la imagen representa una de las películas formadas durante uno de los procesos. En todos los casos, hemos observado la formación de la película por inversión de fase, tan pronto como el preparado entra en contacto con el agua, dando lugar a la coagulación del sistema. Durante este proceso, casi instantáneo, no existe la posibilidad de que la reología de la dispersión durante el secado influya significativamente en la distribución de las partículas inorgánicas.

El proceso de coagulación se explica por la tendencia a difundir del solvente, a través de la interfase entre el no solvente y la suspensión, en el momento de contacto entre el agua (no solvente) y la suspensión depositada en las paredes del recipiente. En esa misma proporción, una parte del no solvente difunde a través de la interfase hacia el cuerpo de la suspensión dando lugar a la precipitación del polímero y a la formación de una película densa.

Este es un caso de un proceso de inversión de fase de inmersión – precipitación en el que interviene el agua de forma exclusiva como no solvente. Existen reportes científicos de empleo de agua como no-solvente, pero con el empleo de aditivos. [Jon-li, Mei]

4.2.2. Obtención de la membrana de matriz mixta

A partir de la observación del fenómeno descrito y una vez depositada la película por un proceso de “*dip-coating*” sobre la placa de vidrio, se decide sumergir la placa recubierta en agua desionizada a temperatura ambiente para lograr la coagulación. Para ello se tiene en cuenta el procedimiento descrito en el epígrafe 3.3.2 sin las modificaciones previstas de las variaciones en peso de la carga inorgánica y del contenido de polímero por reducción de la cantidad de solvente, tal como se concibió inicialmente.



Figura 4.23 Imagen de películas obtenidas empleando la técnica de “*dip coating*”.

Las películas obtenidas empleando la técnica de “*dip coating*” una vez extraídas del agua son tapadas con papel de filtro y dejadas secar a temperatura ambiente durante 12 horas antes de ser sometidas al tratamiento térmico bajo control de la temperatura a 60°C para eliminar cualquier residuo del solvente que pudiese quedar.

Este proceso de inversión de fase, inducida por un no solvente (*NIPS*), es casi inmediato y no deja lugar a que por efecto del tratamiento térmico de evaporación del solvente la película formada fluya antes de la coagulación, además, tiene lugar un desprendimiento “espontáneo” de la película de membrana compuesta de la placa de vidrio. Durante esta inversión de fase, tiene lugar un aumento de la viscosidad de la matriz polimérica al contacto de la dispersión con el no solvente, lo que propicia la

reducción de la movilidad de las cadenas del polímero, hasta el punto de obtener la textura de un sólido, fijando así la estructura de la membrana.

Como consecuencia de este proceso de inversión de fase, se produce una variación de las cantidades relativas de la zeolita como carga inorgánica respecto al contenido de la polisulfona como polímero en la composición de la membrana de matriz mixta, lo que se refleja en la tabla 4.6

Tabla 4.6. Composición en el sistema de la zeolita y de la polisulfona antes y posterior al proceso de inversión de fase.

Componentes	% en peso respecto del solvente antes del proceso de inversión de fases		Participación relativa zeolita/MEMBRANA posterior al proceso de inversión de fase.	
			% en peso	
	<i>L1</i>	<i>L2</i>	<i>L1</i>	<i>L2</i>
zeolita	10	20	40,0	57,1
Polisulfona	15	15	60,0	42,9

4.2.3. Estudio por microscopia electrónica de barrido

Las imágenes por MEB de la superficie superior de las películas con diferente concentración de partículas zeolíticas con respecto al disolvente (a) *L1* (10 por ciento) y b) *L2* (20 por ciento), se observan en la figura 4.24. Hay que hacer notar que las proporciones correspondientes zeolita/membrana serían del 40,0 % y del 57,1 % en peso respectivamente. Proporciones relativamente elevadas de zeolita en la matriz compuesta.

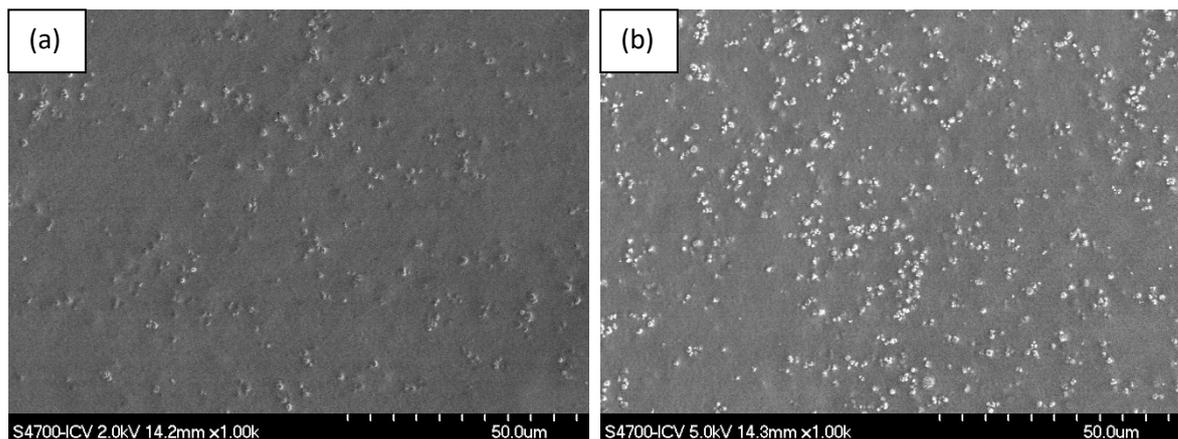


Figura 4.24 Micrografía MEB de la superficie de las membranas compuestas, exhibiendo diferentes concentraciones de zeolita en la dispersión de partida: (a) 10 % en peso (b) 20 % en peso que corresponden a 40,0 % y 57,1% en peso con relación a la estructura de la membrana.

Los puntos blancos embebidos en la matriz polimérica corresponden a las partículas de zeolitas LTA en las inmediaciones de la superficie. Aunque podemos observar cierta diferencia en la distribución de partículas por unidad de superficie en correspondencia con la diferencia de concentración de partículas entre una y otra lámina, es sólo una distribución aparente que no mantiene una relación de proporcionalidad directa con la participación relativa zeolita/membrana de la tabla 4.6. Considere en este análisis que la densidad de la fase inorgánica es superior a la densidad de la fase orgánica y, por consiguiente, el porcentaje volumétrico en la matriz mixta es menor.

La formación de algunos agregados, a pesar del tratamiento ultrasónico en una parte del proceso, se atribuye a la tendencia a la aglomeración de las partículas de zeolitas, como se ha mostrado en las micrografías MEB de las figuras 4.11, 4.12 y 4.14.

Las muestras examinadas de las películas *L1* y *L2* son rasgadas a mano. Una vista lateral de una parte de la porción de la película *L1* puede ser observada en la Figura 4.25 y de la película *L2* en la Figura 4.30.

En la figura 4.25 se observa la ruptura no uniforme de los bordes, producto del rasgado de la película, así como la presencia en primer plano de gránulos de material zeolítico, con algunas formaciones policristalinas superpuestas y la característica forma cúbica de una LTA. También se observan en la micrografía otros gránulos y formaciones que la resolución utilizada no permite identificar.

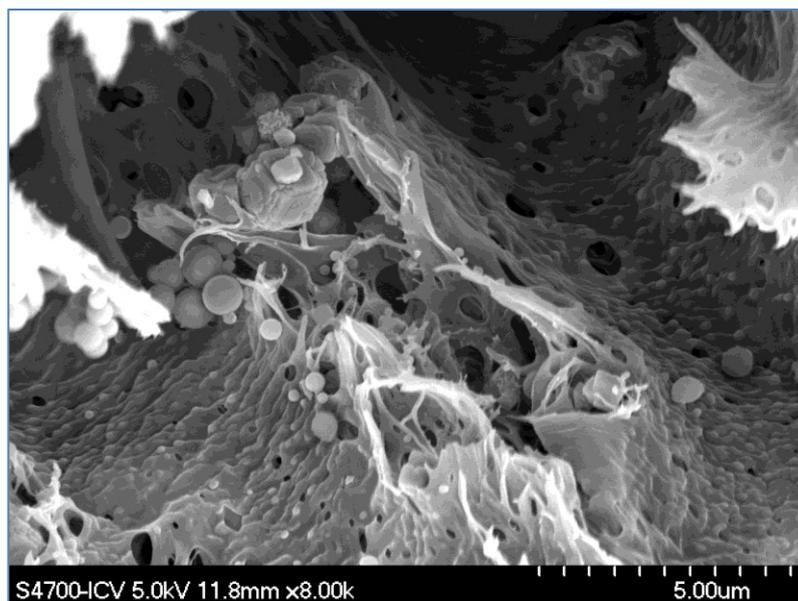


Figura 4.25. Mostrando la ruptura no uniforme de los bordes por rasgado de la película de composición *L1* y la presencia de gránulos de material zeolítico insertos en el polímero y poroso inherentes al polímero.

En la Figura 4.26 correspondiente a una micrografía de una sección del borde por rasgado de una película de composición L2, se aprecian diversas formaciones insertas en el polímero y/o pertenecientes al polímero, algunos poros y en el plano central unas superficies facetadas atribuibles a la presencia de material zeolítico.

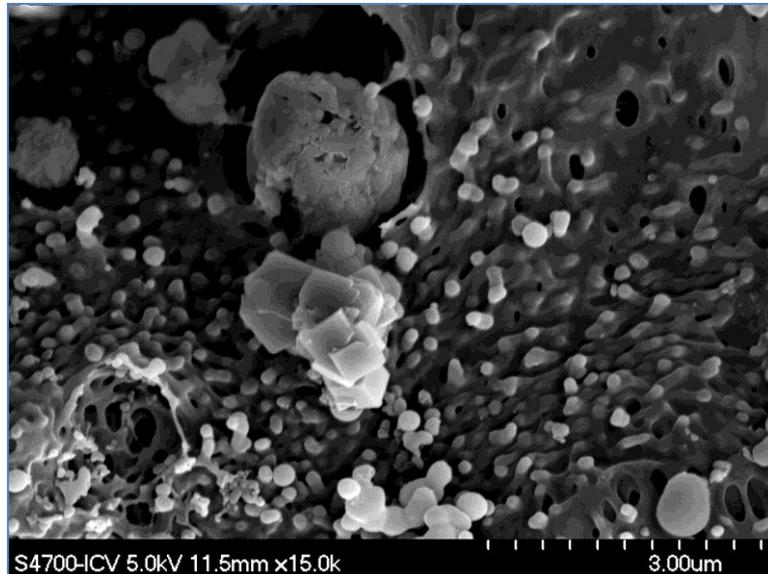


Figura 4.26 Aspectos de la textura superficial del polímero e insertos en la superficie algunos gránulos de zeolita Na-LTA. en el borde por rasgado de la película de composición L2.

Tanto en la figura 4.25 como en la 4.26 se advierte la presencia de poros de diferentes dimensiones. La formación de los mismos se atribuye al proceso de inversión de fase durante el cual tiene lugar la salida del disolvente de la matriz polimérica.

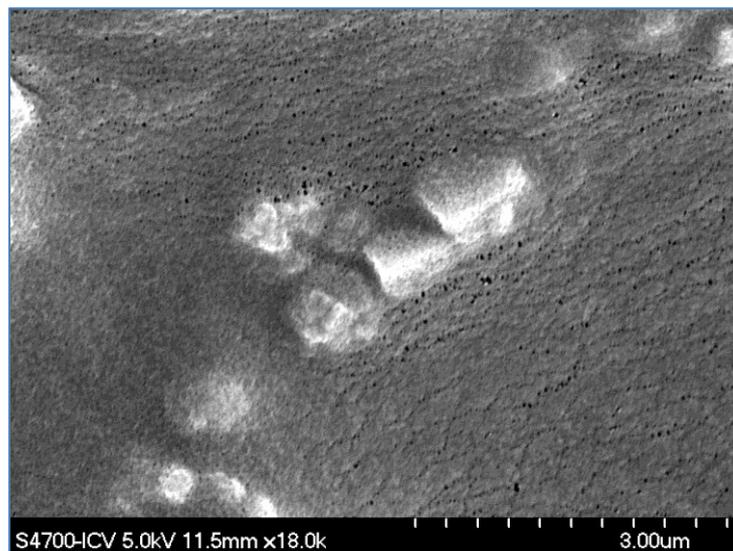


Figura 4.27 Imagen MEB de la película L2, mostrando la textura de la superficie del polímero y la integración de los granos del material zeolítico.

La figura 4.27, a continuación, corresponde a una micrografía de una porción de la película de composición L2, mostrando la textura de la superficie y la integración en la misma de gránulos de material zeolítico. En la figura existe, en apariencia, una adecuada integración de los granos de zeolita LTA con el polímero y no se aprecian defectos aparentes entre la matriz y los granos de zeolitas. Los orificios que se destacan en la superficie de la matriz orgánica en el entorno de los granos de zeolita se deben a la degradación ocurrida por efecto de la interacción de la superficie con el haz de electrones del instrumento.

4.2.4. Microanálisis cualitativo por EDX

El microanálisis por EDX, como ya hemos visto, es una de las facilidades incorporadas al microscopio. La figura 4.28 muestra los puntos seleccionados para la realización del microanálisis.

El análisis de los diferentes puntos corrobora la composición de las posiciones individuales y a su vez, nos proporciona una aproximación a la correlación entre lo observado y su composición.

Lámina L1

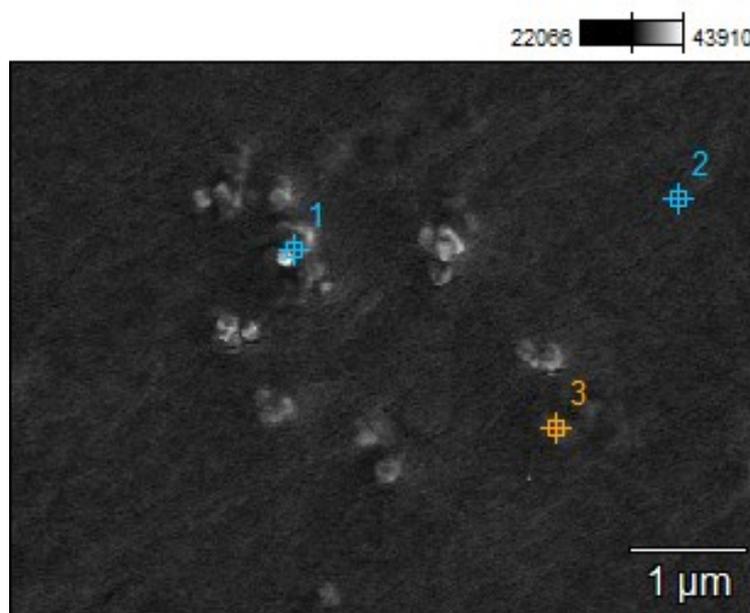


Figura 4.28. Superficie de una lámina de composición L1 sobre la que se consideran 3 puntos para el microanálisis por EDX. (1) Selección de una partícula de zeolita bien diferenciada; (2) un sitio en la superficie del polímero sin partículas de zeolita en sus inmediaciones; (3) la partícula de zeolita se aprecia embebida y casi imperceptible.

En la figura 4.28, el punto 1 corresponde a la selección de una partícula de zeolita bien diferenciada. El punto 2 carece de partículas de zeolita en sus inmediaciones y el punto 3 se encuentra en un área donde la partícula de zeolita se halla embebida y casi imperceptible.

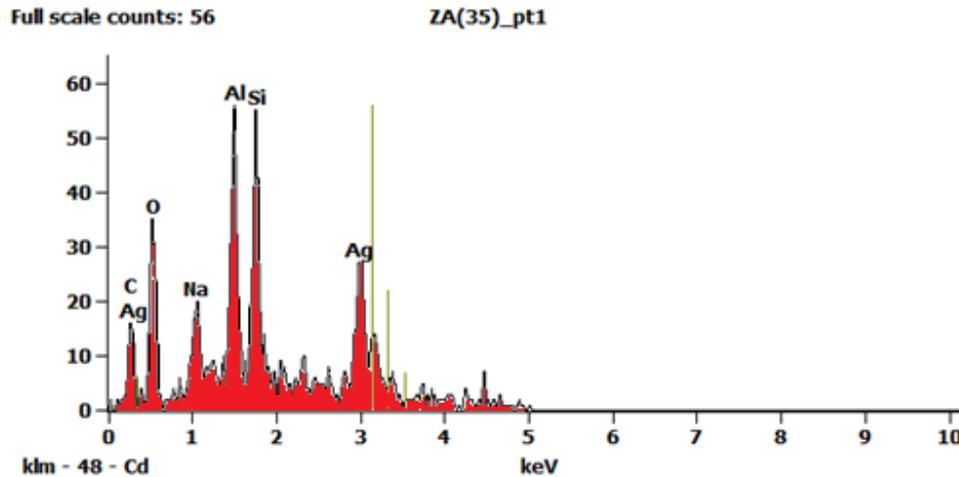


Figura 4.29. Análisis por EDX del punto 1 en la lámina *L1*, asociado a una porción de zeolita bien diferenciada.

En los microanálisis que presentamos a continuación, hay que destacar la presencia de diferentes elementos que son los siguientes: la Ag está asociada al recubrimiento de la preparación de las muestras por “*sputtering*”. Na, Al y Si se encuentran asociados a la presencia de las partículas zeolíticas embebidas en el polímero y el C, aparece asociado a la presencia del polímero en el sistema. No se evalúa la presencia del O, pues es un elemento común a la estructura de la zeolita y a la estructura del polímero, por lo tanto, no es relevante.

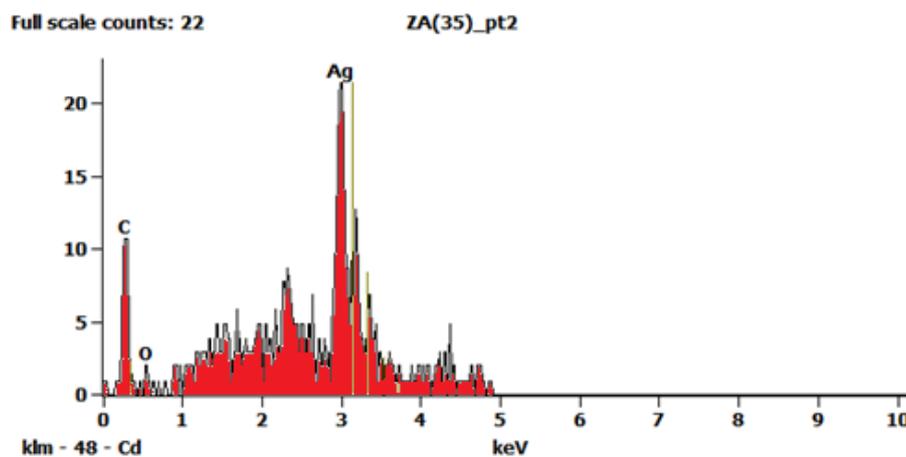


Figura 4.30. Análisis por EDX del punto 2 en la lámina *L1*, correspondiente a un punto en la superficie del polímero sin partículas de zeolitas en sus inmediaciones.

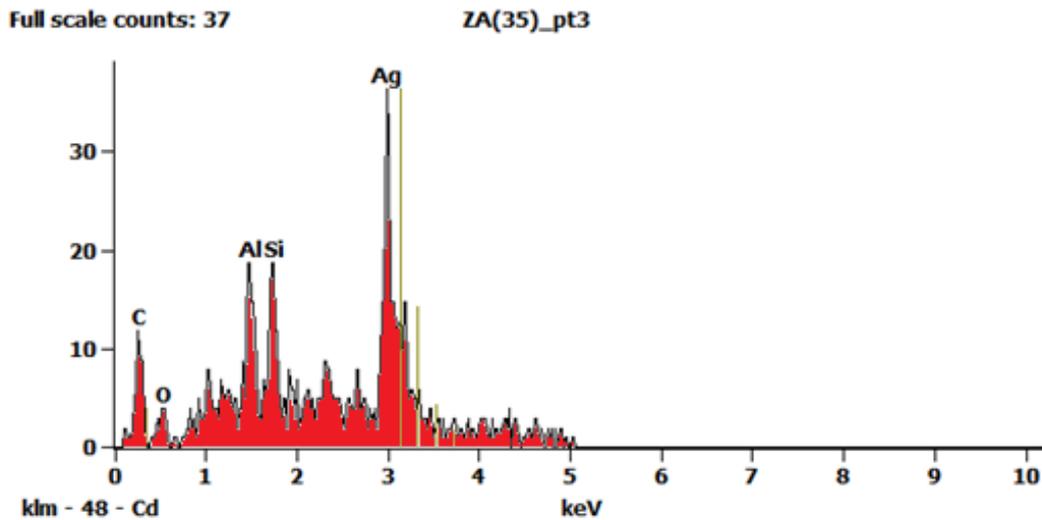


Figura 4.31. Análisis por EDX del punto 3 en la lámina L1, un sitio donde la partícula de zeolita se aprecia embebida en la matriz polimérica y casi imperceptible.

Lamina L2

En la figura 4.32, el punto 1 corresponde a la selección de una partícula de zeolita bien diferenciada, el punto 2 aparece sin partículas de zeolita en sus inmediaciones y el punto 3 está situado en un área donde la partícula de zeolita se aprecia embebida.

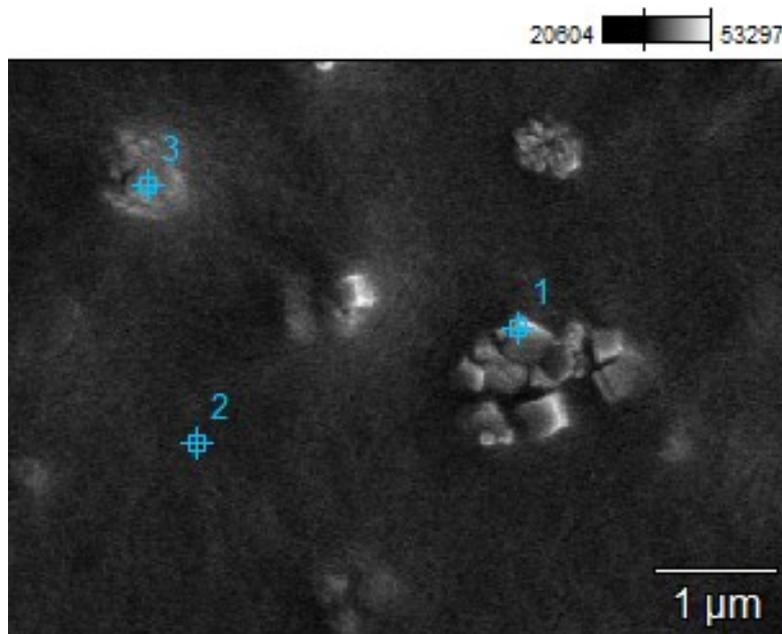


Figura 4.32 Superficie de una lámina de composición L2 sobre la que se consideran 3 puntos para el microanálisis por EDX. (1) Selección de una partícula de zeolita bien diferenciada; (2) un sitio en la superficie del polímero sin partículas de zeolita en sus inmediaciones; (3) la partícula de zeolita se aprecia embebida y casi imperceptible

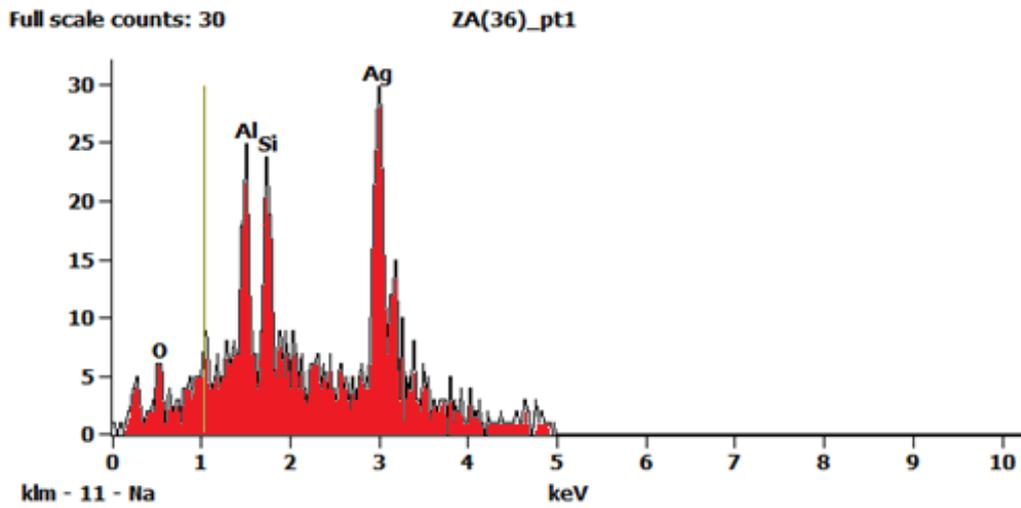


Figura 4.33. Análisis por EDX del punto 1 en la lámina L2. Una partícula de zeolita bien diferenciada.

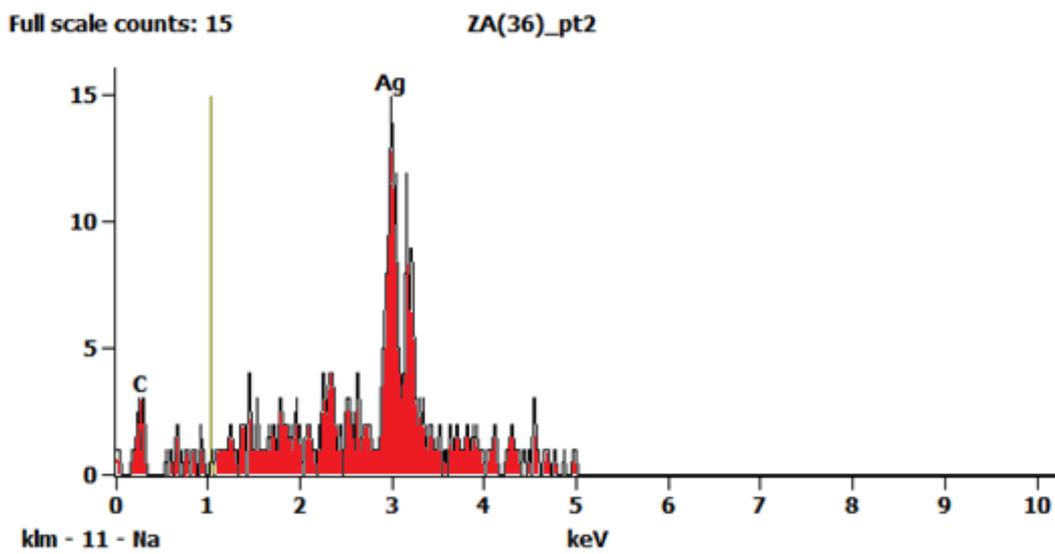


Figura 4.34. Análisis por EDX del punto 2 en la lámina L2. S superficie del polímero sin partículas de zeolita en sus inmediaciones.

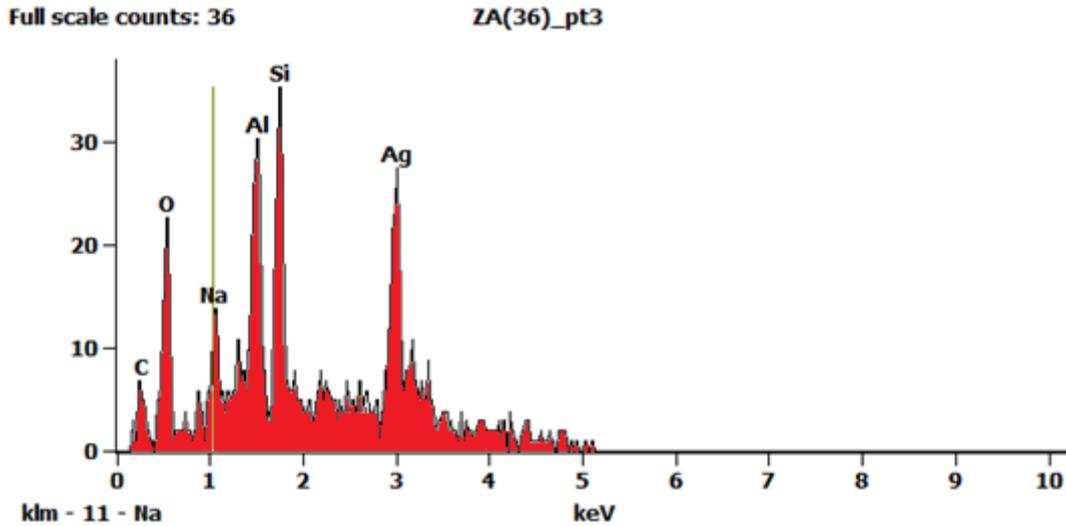


Figura 4.35. Análisis por EDX del punto 3 en la lámina L2, una partícula de zeolita embebida en la matriz polimérica y casi imperceptible.

Tanto en la lámina L1, como en la L2, los análisis son coincidentes:

- a) La presencia de Ag en todos los puntos de análisis está asociada al recubrimiento por “sputtering” de la preparación de las muestras.
- b) Los elementos, Na, Al y Si, tanto en el análisis del punto 1, como en las micrografías de las figuras 4.32 y 4.36 están asociados a la presencia de las partículas zeolíticas embebidas en el polímero,
- c) El elemento C está asociado a la presencia del polímero en el sistema.
- d) El análisis del punto 3 en las micrografías de las figuras 4.28 y 4.32 y en su correlación con las figuras 4.31 y 4.35 respectivamente, evidencia la presencia del C, además del Na, A, Si. Este resultado sugiere que las partículas de zeolitas analizadas no son superficiales y están parcialmente sumergidas en la matriz polimérica.

4.2.5. Microscopía de Fuerza Atómica

La técnica de AFM se ha empleado para obtener detalles de la morfología de la superficie de las películas *L1* y *L2*. Algunos trabajos, entre los cuales aparece Khayet [Khayet] emplean esta técnica para el cálculo del tamaño de poro.

A continuación, se muestran los resultados obtenidos en modo “*tapping*”. En todos los casos, teniendo en cuenta que la superficie situada en contacto con el vidrio, durante el proceso de coagulación e inversión de fase, no presenta la misma rugosidad, decidimos examinar la cara más rugosa, esto es, aquella que en el instante de la coagulación no estaba en contacto con la placa de vidrio.

La figura 4.36 muestra las imágenes AFM en modo “*tapping*” de una parte de la superficie de la cara superior de una lámina de composición *L1* (40,0 % en peso de material inorgánico).

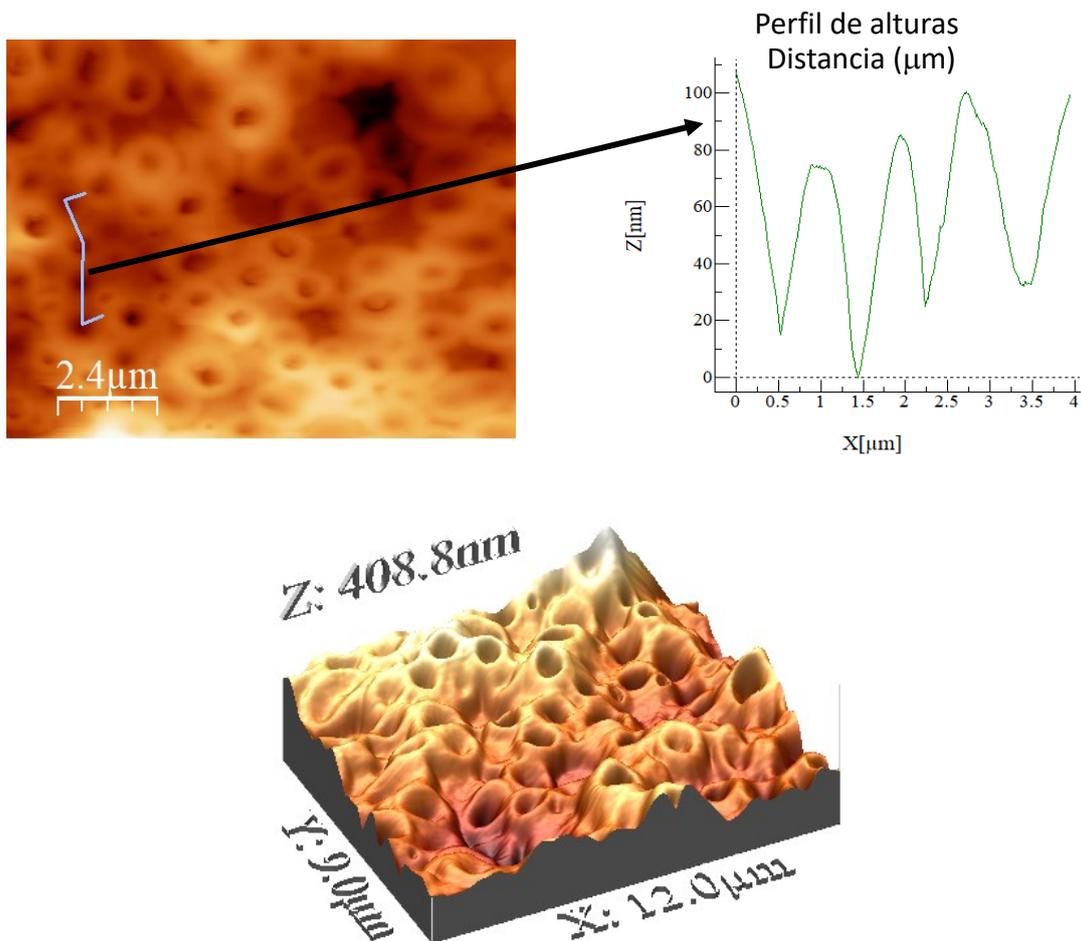


Figura 4.36. Imágenes AFM en modo “*tapping*” de una parte de la superficie rugosa de una película de composición *L1* y análisis de la distancia media entre poros y de la correlación de alturas de poros en la matriz polimérica.

En la imagen superior izquierda, las zonas oscuras que aparecen corresponden a los poros de la membrana, y las porciones más brillantes representan las partes más elevadas de la superficie. La imagen de la derecha representa el perfil de alturas según la dirección de los trazos marcados en la imagen izquierda. En el plano inferior se encuentra la imagen 3D de una parte de la misma superficie, en la cual el eje z se expande, de lo que se deduce que las superficies no se encuentran tan pobladas de irregularidades como aparentan estar en las imágenes. No obstante, a simple vista se puede inferir que la superficie presenta cierta rugosidad.

La ayuda del software WSxM nos ha posibilitado un estudio de la rugosidad a partir del análisis del perfil de alturas. Hemos efectuado este análisis comparando estadísticamente la desviación estándar de las alturas del área objeto de estudio con respecto al valor medio de dichas alturas [Horcas]. Del análisis del perfil de alturas podemos deducir que el espaciamiento medio entre los poros es de aproximadamente $1.0\ \mu\text{m}$. Los poros que aparecen en la superficie de la lámina se pueden relacionar con los que aparecen en las micrografías de las figuras 4.25 y 4.26.

La figura 4.37 muestra un conjunto de imágenes por AFM de una porción de la superficie de la lámina de composición L2 (57,1 % en peso de material inorgánico)

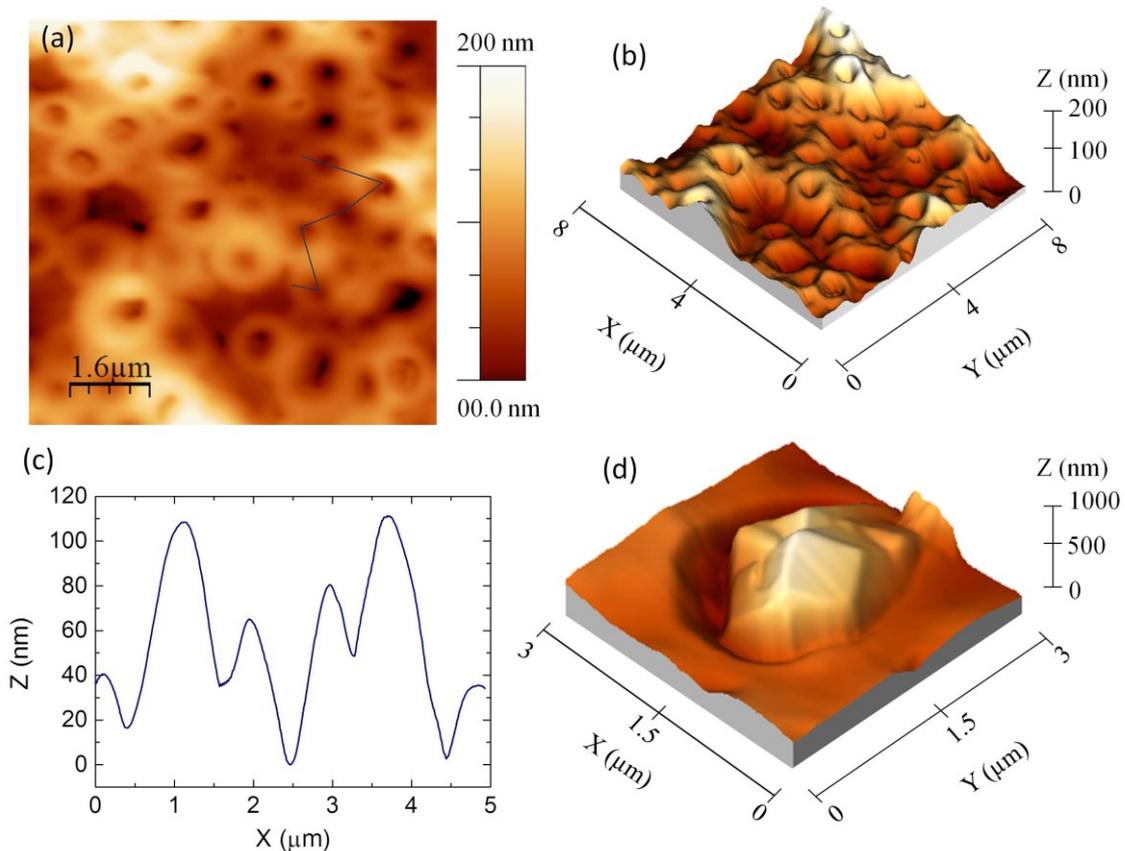


Figura 4.37. Imágenes AFM en modo "tapping" de una parte de la superficie de una película de composición L2

La Fig. 4.371(a), situada en la parte superior izquierda es una imagen en modo “tapping” de una porción de la membrana. Tanto las imágenes 4.37(a) como la 4.37(b) muestran la estructura porosa de la superficie, en la que no aparece zeolita en el entorno de los poros. La imagen 4.37(b), es una “vista 3D” de la porción de la superficie de la lámina. La Figura 4.37(c) corresponde a un perfil de alturas a lo largo de la línea negra marcada en la Figura 4.37(a), de la que se infiere el carácter rugoso de la superficie y el tamaño de los poros, a partir de las irregularidades y las diferencias de altura de los mismos. Al observar el perfil de la línea, es posible estimar el tamaño de los poros con una forma de embudo. En las membranas de composición L2, el valor medio del tamaño de los poros de la matriz es aproximadamente 0,7 μm . Por último, la figura 4.37(d) corresponde a una imagen 3D de un grano de zeolita cúbica, de aproximadamente 1 μm de longitud, incrustado en la matriz polimérica de la lámina L2.

La tabla 4.7 muestra el resumen de las propiedades morfológicas de las láminas L1 y L2 determinadas por AFM.

Tabla 4.7 Resumen de las propiedades morfológicas de las láminas L1 y L2 determinadas por AFM

Descripción	Lámina L1	Lámina L2
Tamaño medio de poros (μm)	0,7	0,7
Distancia media entre poros (μm)	1,0	1,0
Rugosidad media (nm)	26	20
Tamaño de poros (μm)	0,4	0,5

Partiendo de ella podemos deducir que el aumento de la concentración de zeolita del 10% al 20% en la suspensión de partida (del 40% al 57% en peso en la membrana final) conlleva la disminución del parámetro de rugosidad de la superficie de 26 nm a 20 nm. calculado por AFM. En varios artículos científicos se menciona que una cierta cantidad de relleno en la matriz polimérica causa, al menos, una reducción de la rugosidad de la superficie de la membrana y ello depende de factores como las propiedades hidrofílicas del relleno [Vatanpour, Zinadini]. Sin embargo, otros autores afirman lo contrario con respecto a la rugosidad [Zarshenas, Rezaei]. Los resultados que hemos expuesto nosotros indican que la adición de zeolita LTA como relleno, afectó en parte a la estructura de la superficie y, por lo tanto, al mecanismo de formación de las láminas de matriz mixta.

4.3. Evaluación de la permeabilidad de las membranas a gases

En el banco de trabajo descrito en el epígrafe 3.4.11 se realizaron las mediciones para la evaluación de las membranas obtenidas a la permeabilidad al nitrógeno, empleando las láminas de composición *L1*, *L2* (con contenidos 40,0 % y 57,1% en peso de zeolita respectivamente) y de una lámina polimérica sin carga inorgánica como referencia, para de esta forma poder verificar si las mismas podían comportarse como membranas.

En la figura 4.38 se representa el flujo de N_2 a través de las diferentes membranas en función de la diferencia de presión entre sus caras, destacando en todos los casos un comportamiento lineal.

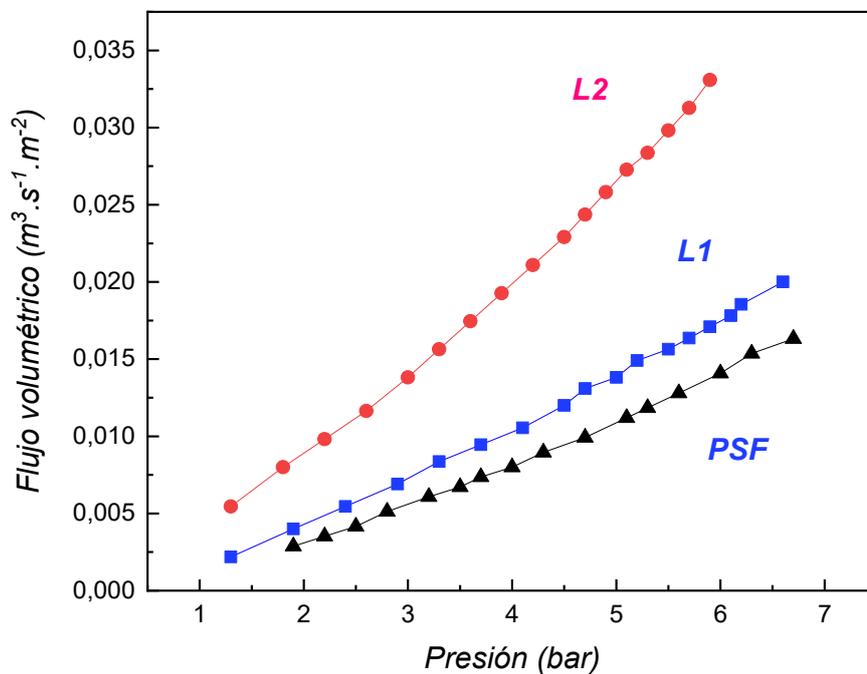


Figure 4.38. Estudio del flujo de nitrógeno a través de la membrana de matriz mixta con diferente carga de zeolita y de una membrana de polisulfona (PSF) como función de la diferencia de presión a través de la membrana.

Teniendo en cuenta la ley de Darcy [Kuuskraa], si el flujo es proporcional a la diferencia de presión a través de la membrana, podemos entonces deducir que en estas láminas tiene lugar una conductividad del flujo, como consecuencia de la diferencia de presión entre sus caras.

El hecho de que en estas láminas tenga lugar una conductividad del flujo indica que las mismas pueden comportarse como membranas. Tanto en el caso de llevar una carga de zeolita del 40% en peso, como en el del 57 %, como sin carga inorgánica. Todas láminas presentan una permeabilidad

apreciable. Con una carga de zeolita del 57% en peso, la permeabilidad al flujo de N₂ aumentó un 130% con respecto a la carga del 40% en peso, considerando que el espesor de ambas láminas es muy similar (157 μm vs 154 μm).

Era de esperar que la permeabilidad de la lámina sin carga inorgánica fuese inferior a la permeabilidad del resto de láminas con carga. Una mayor concentración en el volumen de polisulfona durante el proceso de inversión de fase, traería aparejado una reducción de la rapidez de difusión entre el solvente y el no-solvente con el consiguiente decremento en el tamaño de poros, en la porosidad y una mayor densidad de la membrana, a su vez libre de los probables defectos en la frontera entre el material inorgánico y el orgánico.

Teniendo en cuenta que, en el rango de presiones del experimento, bajo los efectos de la diferencia de presión a través de la membrana, no se produce deformación plástica inducida en la matriz de polisulfona y que existe, además, buena compatibilidad entre la permeabilidad en la fase polimérica y en las partículas de zeolita, se puede atribuir esta diferencia en la permeabilidad a alguno de los siguientes parámetros:

- a) La interrupción del empaque de la cadena del polímero.
- b) La porosidad introducida por las partículas de zeolita LTA, y
- c) El aumento en el volumen libre causado por el relleno en el polímero [Etxeberria-Benavides].

Concluidos los experimentos de permeabilidad, puede inferirse que:

- 1- Nuestras láminas de material compuesto, con sus diferencias, pueden ser consideradas como membranas de matriz mixta.
- 2- La adición de zeolita LTA como relleno, al menos afectó la estructura de la superficie y, por lo tanto, al mecanismo de formación de las membranas de matriz mixta.

4.3.1. Permeación de argón y nitrógeno a través de la matriz zeolita/polisulfona soportada

De la evaluación de las barreras de separación a la permeabilidad al nitrógeno, se pudo concluir que la matriz de composición *L1* es más selectiva que la de composición *L2*, por consiguiente, en lo adelante evaluaremos esta matriz de composición *L1* frente a diferentes ensayos para una mejor descripción de sus propiedades.

La figura 4.39 muestra la influencia del tipo de gas sobre el transporte a través de la matriz *L1*, con la representación discreta de la dependencia al Ar y el N₂, entre el flujo de gases y la diferencia de presión aplicada entre las caras de la matriz mostrando puntos discretos y sus correspondientes ajustes

lineales. La permeabilidad y en específico, el coeficiente de permeabilidad, es directamente proporcional a la pendiente de la línea recta representada por la mencionada dependencia en régimen estacionario, dentro del rango de presiones del experimento. [Erb, Aitken]

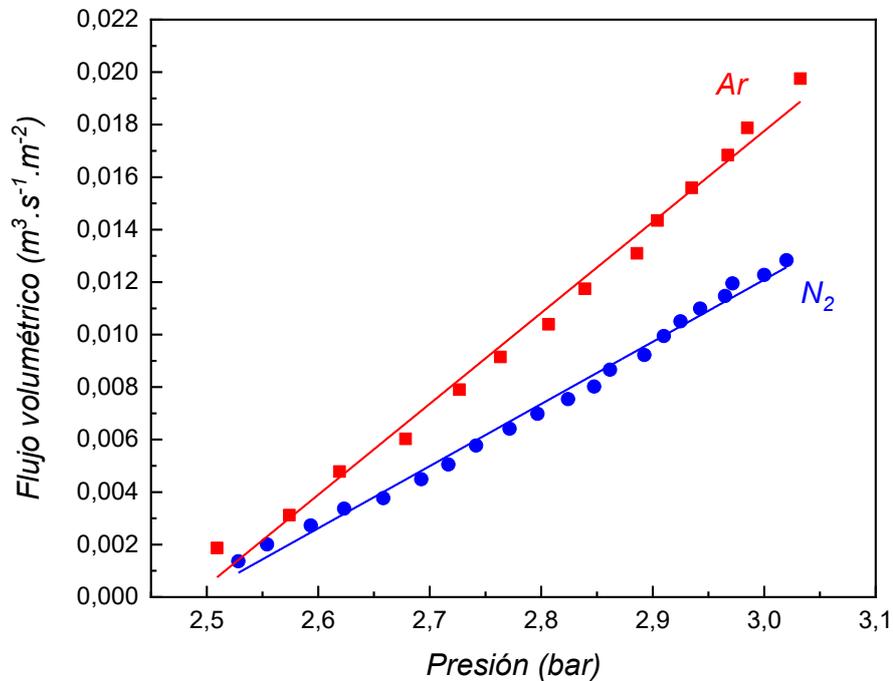


Figura 4.39. Dependencia entre el flujo de gases y la diferencia de presión entre ambas caras de la matriz zeolita/polisulfona soportada de composición L1 para los gases Ar y N₂

A partir de estos resultados se puede decir que la permeabilidad de los gases estuvo en el orden $Ar > N_2$. La diferencia de uno con respecto al otro no se puede entender como una consecuencia exclusiva de la diferencia en el diámetro de las moléculas ($Ar:0,36$ nm; $N_2:0,37$ nm) y por consiguiente a un efecto de exclusión por dimensiones, sino a un efecto conjunto de las dimensiones moleculares y la diferencia de sus respectivos momentos cuadrupolares. Esta tendencia es similar al comportamiento observado durante los experimentos de adsorción física de gases en los que las moléculas de N₂ difundían con mayor dificultad que las de Ar. No obstante, aunque la confiabilidad del resultado puede estar influenciada por la precisión de las mediciones, la incertidumbre relativa se consideró un valor razonable en comparación con orden del conjunto de los errores relativos.

Que las matrices mixtas desarrolladas presenten diferentes permeabilidades según la naturaleza del gas, es un resultado a considerar si de la separación de mezcla de gases se tratase.

4.4. Evaluación de la matriz zeolita/polisulfona soportada como barrera de separación de líquidos

De la evaluación de las barreras de separación a la permeabilidad al nitrógeno, se pudo concluir que la matriz de composición *L1* es más selectiva que la de composición *L2*, por consiguiente, evaluaremos esta matriz de composición *L1* frente a diferentes ensayos para una mejor descripción de sus propiedades.

4.4.1. Análisis de la permeabilidad de la matriz en medio acuoso

La permeabilidad de la matriz zeolita/polisulfona al flujo cruzado de agua desionizada se analizó para evaluar su rendimiento en medio acuoso. Para este estudio se hizo pasar en el banco de trabajo descrito en el epígrafe 3.4.12 un flujo tangencial de agua desionizada por la cara anterior de la matriz zeolita/polisulfona soportada y se estudió la dependencia entre diferentes valores de la presión en esta cara y el volumen permeado en la cara posterior, determinando el intervalo de tiempo medio en que el flujo permeado era capaz de llenar una probeta graduada de 10 ml de capacidad. Considerando la magnitud de la diferencia de presión entre las caras de la membrana y su estabilidad mecánica, las mismas fueron montadas sobre el soporte cerámico de alta alúmina desarrollado según el anexo 1, y este a un soporte de acero inoxidable. Las mediciones de presión fueron realizadas con un manómetro de presión hidráulica modelo Bourdon MIT3D22B18 $\pm 2,5\%$ (0 - 2,5) bar. Los resultados obtenidos se muestran en la Fig. 4.40

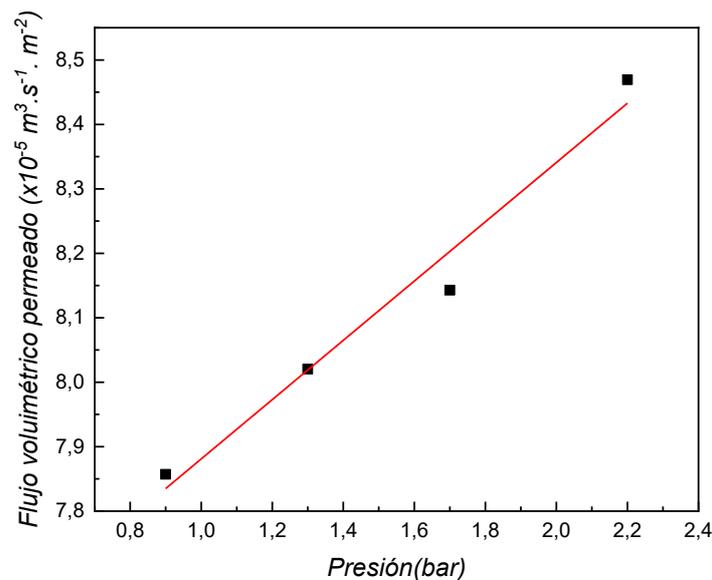


Figura 4.40. Evolución del flujo de agua desionizada a través de la matriz zeolita/polisulfona soportada como función de la presión del flujo tangencial y su correspondiente ajuste lineal.

De acuerdo con la figura 4.40, se produce un aumento del permeado como consecuencia del aumento de la presión ejercida por el flujo tangencial sobre la cara anterior de la membrana. Según el resultado obtenido, en el intervalo de las presiones del estudio, estamos en presencia de un régimen dependiente de la presión y no se ha alcanzado aún el punto de transición a partir del cual estaríamos en presencia de un régimen independiente de la presión. El tránsito de un tipo de régimen a otro, implicaría cambios en el comportamiento desde el punto de vista fisicoquímico del sistema de separación.

Dentro del rango de régimen dependiente de la presión no se ha alcanzado el valor del flujo máximo anterior al punto de inflexión y, por tanto, es dentro de este intervalo donde puede tener lugar un mayor rendimiento del proceso de separación de que se trate entre el retenido o concentrado y el filtrado o permeado. En este intervalo, por ser menores los flujos, el mayor volumen de filtrado en un proceso de optimización se puede obtener a expensas de una mayor área de la membrana. Idealmente, el punto óptimo de trabajo sería justo anterior al punto de inflexión donde se lograría el mayor flujo sin ejercer una presión excesiva o un mayor “ensuciamiento” de la superficie de la membrana por concentración de la especie a ser separada.

En principio, que la membrana de matriz mixta zeolita/polisulfona sea permeable al agua es un resultado esperado. Tomemos en consideración que el tamaño de los poros de la polisulfona determinados por la técnica de AFM están en el orden de las micras, bastante superior a las dimensiones de la molécula de H₂O.

4.4.2. Análisis por UV-Vis del permeado de una disolución de rojo de metilo a través de la matriz zeolita/polisulfona

En el desarrollo de este análisis, el primer paso fue obtener la curva de calibrado de la disolución aplicando la técnica de UV-VIS. A partir de una disolución inicial de concentración 6 mg/l de rojo de metilo, se prepararon 3 patrones de la disolución de diferentes concentraciones. Se mide la señal analítica de los mismos a la longitud de onda de mayor absorbancia del analito no diluido ($\lambda_{max}=433$ nm) y se determina para cada uno de los analitos la relación “absorbancia vs concentración”, conociendo que las medidas de absorbancia pueden ser relacionadas con las concentraciones de masa a través de la Ley de Beer-Lambert-Bouguer.

La figura 4.41 muestra el espectro de absorción del analito de referencia de concentración 6 mg/l. Este espectro de absorción por UV-Vis tiene una banda prominente que abarca desde el ultravioleta cercano al visible en la región (330 - 600 nm) con un pico de absorción máxima en λ_{max} (433 ± 10) nm, en correspondencia con la longitud de onda de la coloración del analito de referencia situada en la región visible.

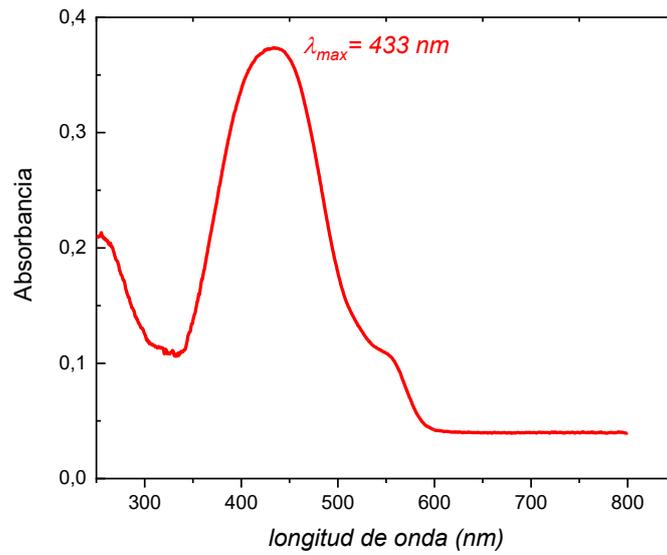


Figura 4.41 Espectro de absorción de la disolución de referencia de concentración 6mg/l.

La figura 4.42 es la curva de calibración con una correlación aceptable de $r^2 = 0,999$ para las diluciones de rojo de metilo de diferentes concentraciones a partir de la cual, por interpolación se obtuvieron las concentraciones del permeado.

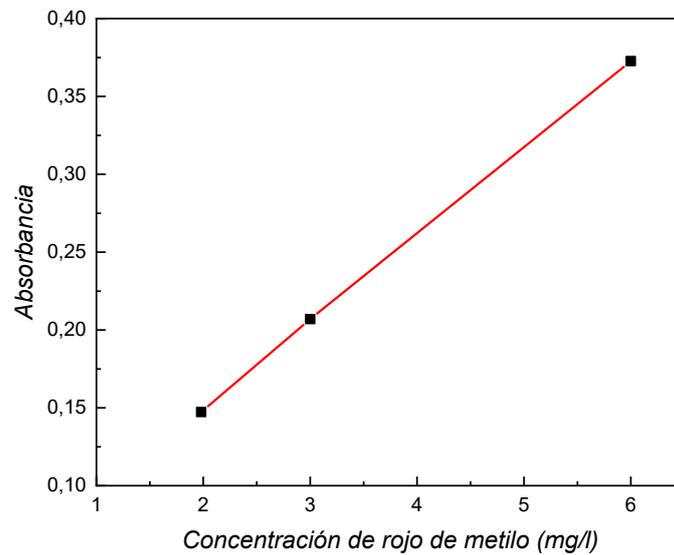


Figura 4.42 Curva de calibración para las diluciones de rojo de metilo de diferentes concentraciones.

La tabla 4.8 muestra las concentraciones de las soluciones permeadas en función de la diferencia de presión entre ambas caras de la matriz mixta zeolita/polisulfona soportada obtenidos por interpolación en la gráfica de la figura 4.42. a partir de un concentrado inicial en la disolución de rojo de metilo de 6 mg/l y su correspondiente relación con el flujo volumétrico a través de la membrana obtenido por interpolación en el ajuste lineal de la figura 4.40.

Tabla 4.8. Concentraciones de las soluciones permeadas en función de la diferencia de presión entre ambas caras de la matriz mixta zeolita/polisulfona soportada y el flujo volumétrico correspondiente.

Presión transmembrana (bar)	Concentración (mg/l)	Flujo volumétrico permeado ($\times 10^{-5} \text{m}^3 \text{s}^{-1} \text{m}^{-2}$)
0,8	4,5	7,8
1,3	4,9	8,0
1,8	5,4	8,2

De la tabla 4.8 se infiere que la mejor calidad del permeado se obtiene en la medida que la presión transmembrana disminuye.

La figura 4.43 es una imagen de los recipientes que contienen a las soluciones antes y el permeado después del proceso de filtración tangencial a diferentes presiones: (a) disolución antes del proceso de filtración; (b) filtrado a presión de 0.8 bar; (c) filtrado a 1,3 bar y (d) filtrado a 1.8 bar.

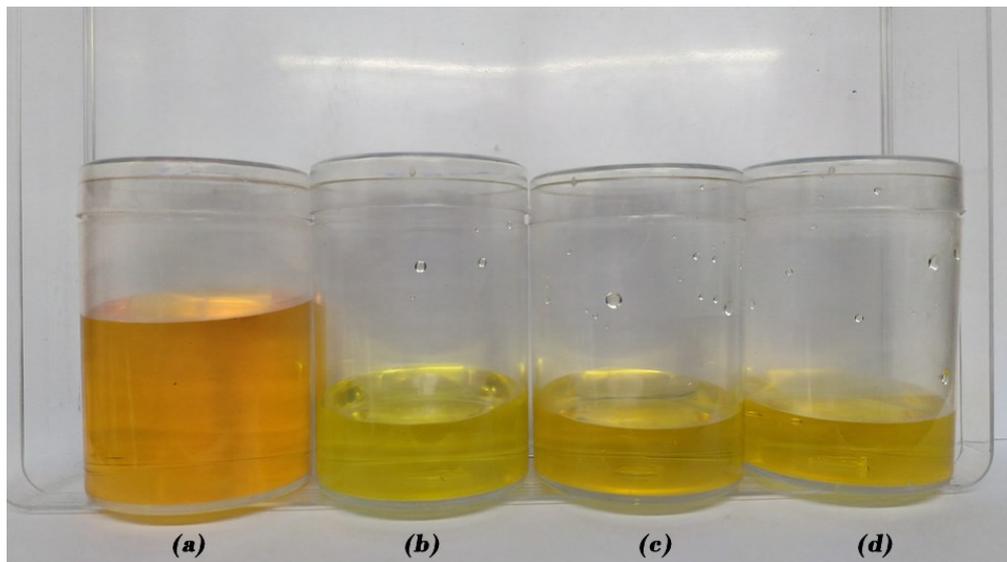


Figura 4.43 Recipientes con las soluciones antes y el permeado después del proceso de filtración tangencial a diferentes presiones: (a) disolución antes del proceso de filtración; (b) permeado a presión de 0.8 bar; (c) permeado a 1,3 bar y (d) permeado a 1.8 bar.

En la figura 4.43 asociado al cambio de color se puede observar que la concentración en la solución permeada aumenta en la medida que aumenta la diferencia de presión entre ambas caras de la membrana de matriz mixta. Se observa que la mayor eficiencia en el proceso de separación del compuesto orgánico rojo de metilo es mayor en la medida que es menor la diferencia de presión entre ambas caras de la membrana de matriz mixta.

La membrana de matriz mixta zeolita/polisulfona soportada sobre un soporte cerámico de alta alúmina fue preparada con diferentes concentraciones de la matriz inorgánica. La aplicación de la matriz orgánica/inorgánica más selectiva a la remoción del compuesto orgánico rojo de metilo en disoluciones concentradas fue estudiado en una unidad de filtración tangencial. Los mejores resultados de separación se obtienen en la medida que la presión transmembrana es menor.

Considerando los resultados de la tabla 4.8, en un proceso de depuración de aguas que considere unas membranas homólogas a las membranas de matriz mixta de composición *L1*, su optimización debe de estar caracterizada por presiones transmembranas inferiores a 0.8 bar donde es más efectiva la separación, en régimen correspondientes al sector dependiente de la presión y, la mayor extensión posible de la superficie de la membrana con el objetivo de incrementar el flujo volumétrico total.

Del resultado obtenido se puede concluir que la matriz mixta zeolita/polisulfona desarrollada es capaz de mejorar la calidad de las aguas. Este resultado podría ser extensible a aguas procedentes de efluentes industriales.

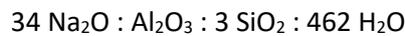
Conclusiones generales

5

5. CONCLUSIONES GENERALES

El desarrollo del presente trabajo de tesis constó de una primera parte correspondiente a la optimización de los parámetros de síntesis para la obtención y caracterización de la zeolita Na-LTA, en la segunda parte, el desarrollo de la matriz mixta inorgánica/orgánica compuesta por la zeolita como matriz inorgánica y de la polisulfona como matriz polimérica. Del estudio inherente podemos enumerar las siguientes conclusiones:

- 1) En el estudio, el proceso de síntesis para obtener zeolita Na-LTA se ha desarrollado satisfactoriamente a 100°C, en un intervalo entre 30 y 75 min con las siguientes relaciones molares



sin siembra, sin etapa de envejecimiento ni empleo de agentes direccionadores de la estructura, con el mínimo de recursos y en relativamente cortos intervalos de tiempo de tratamiento hidrotermal.

- 2) Se ha optimizado la síntesis en términos de tiempo y rendimiento, siendo el intervalo de tiempo más adecuado en nuestras condiciones el que corresponde a 75 min. Los estudios permiten afirmar el material zeolítico obtenido en ese intervalo corresponde mayoritariamente a una estructura Na-LTA hidratada de alta cristalinidad.
- 3) El conjunto de ensayos de caracterización realizados permite afirmar que la zeolita LTA hidratada obtenida manifiesta una alta capacidad de intercambio catiónico, siendo eficaz en la remoción de metales pesados, incluso en concentraciones superiores a la que se manifiesta en contaminaciones no agudas.
- 4) La integración de la zeolita LTA obtenida en una matriz mixta orgánica-inorgánica es efectiva obteniéndose materiales compuestos homogéneos.
- 5) El mayor o menor contenido de la fase inorgánica en la estructura de la membrana de matriz mixta, afecta su morfología y consiguientemente sus propiedades de permeación.
- 6) Las membranas obtenidas de material compuesto orgánico-inorgánico han mostrado una permeabilidad diferente frente a los gases N₂ y Ar, ello hace pensar en la posibilidad del empleo de estas membranas en procesos de separación de mezcla de gases.
- 7) Los ensayos de filtración por flujo tangencial de un compuesto orgánico en dilución acuosa concentrada en presencia de la matriz mixta zeolita/polisulfona desarrollada mostró la posibilidad del empleo de las mismas en el mejoramiento de efluentes acuosos.

Referencias

6

6. REFERENCIAS

- ABDULLAH, N., YOSUF, N., *et.al.* (2019). "Recent trends of heavy metal removal from water/wastewater by membrane technologies". *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 76, 17-38.
- ACKLEY, M.W., REGE, S.U., SAXENA, H. (2003). "Application of natural zeolites in the purification and separation of gases". *Microporous and Mesoporous Materials*. 61. 25–42.
- ADAMS, J. M., HASELDEN, D. A., HEWAT, A. W. (1982). "The structure of dehydrated Na zeolite A (Si/Al=1.09) by neutron profile refinement". *Journal of Solid Chemistry*, 44, 245-253.
- ADAMCZYK, Z., BIALECKA, B., (2005). "Hydrothermal Synthesis of Zeolites from Polish Coal Fly Ash". *Polish Journal of Environmental Studies*. 14. 713-719.
- AGUADO, S. *et.al.* (2012). "Absolute Molecular Sieve Separation of Ethylene/Ethane Mixtures with Silver Zeolite ". *J. Am. Chem. Soc.* 134. 14635–14637.
- AHMADI, B., SHEKARCHI, M. (2010). "Use of natural zeolite as a supplementary cementitious material". *Cement & Concrete Composites* 32, 134–141.
- ALFARO, S., RODRÍGUEZ, C., VALENZUELA, M.A., BOSCH P. (2007). "Aging time effect on the synthesis of small crystal LTA zeolites in the absence of organic template". *Materials Letters*. 61, 4655-4658.
- ARENAS, I., REGALADO, M.A., TORRES, C.K., PIÑA, C., JACAS, A., ARAGÓN, E., HERNÁNDEZ, M. (1997) "Estudio Preliminar de la Zeolita (ZAPO-34) como reconstituyente de piel". *Proceeding of Biomat'97*. Universidad de La Habana. Cuba.
- ARGAUER, R.J. Y LANDOLT G.R. (1972). *Crystalline zeolite ZSM-5 and method of preparing the same*. U.S. Patent 3.702.886. Mobil Oil Co.
- ASHCRAFT, B., SWENTON, J., (2007). "Oxygen Production with Silver Zeolites and Pressure Swing Adsorption: Portable and Hospital Oxygen Concentrator Unit Designs with Economic Analysis". *Capstone Advanced Design Project: Spring*.
- ASKARI, S., *et.al.* (2013). "Effects of ultrasound on the synthesis of zeolites: a review". *J Porous Mater.* 20:285-302.
- AWUAL, MD. R., *et.al.* (2014). "Radioactive cesium removal from nuclear wastewater by novel inorganic and conjugate adsorbents". *Chemical Engineering Journal* 242 127–135.

- BAERLOCHER, CH., MCCUSKER, L.B., OLSON, D.H. (2001). "Atlas of Zeolite Framework Types". *Structure Commission of the international Zeolite Association*. 2nd revised edition.
- BAERLOCHER, CH., MCCUSKER, L.B., OLSON, D.H. (2007) "Atlas of Zeolite Framework Types", *Structure Commission of the international Zeolite Association*. 6th revised edition.
- BAJPAI, P. K. (1986) "Synthesis of mordenite type zeolite". *Zeolites*, V.6, 2-7.
- BAKER, R.W. (2002) "Future Directions of Membrane Gas Separation Technology", *Ind. Eng. Chem. Res.* 41, 1393 – 1411.
- BAKER, R.W. (2012). *Membrane Technology and Applications*. 3rd. Edition. John Wiley & Sons. ISBN 0-07-135440-9.
- BARGER, P., HEIGHTS, A., WILSON, S.T., OAK, S., HOLMGREN, J.S. (1992). Metal aluminophosphate catalyst for converting methanol from olefins. *U.S. Patent 5,126,308*.
- BARRER, R.M., (1945) "Separation of mixtures USING zeolites as molecular sieves I. Three classes of molecular sieves zeolite". *J. Soc Chem Ind (London)* 64. 130.
- BARRER, R.M., "Synthesis and reactions of mordenite". *J. Chem. Soc.* 2158, 1948.
- BARRER, R.M., BAYNHAM, J.W., BULTITUDE, F.W., . MEIER, W.M. (1959). "Hydrothermal chemistry of the silicates. Part VIII. Low-temperature crystal growth of aluminosilicates, and of some gallium and germanium analogues" *J. Chem. Soc.* 195.
- BARRER, R. M. AND DENNEY, P. (1961). "Hydrothermal Chemistry of the Silicates, Part IX Nitrogenous Aluminosilicates", *J. Chem. Soc.*, 971–1000.
- BARRER, R.M., AND WALKER, A.J., (1964). "Imbibition of Electrolytes by Porous Crystal" *Trans. Faraday Soc.* 60, 171-1814.
- Barrer, R.M. (1978). *Zeolites and Clay Minerals as Sorbents and Molecular Sieves*, Academic Press, London.
- BARRER, R.M. (1979) "Chemical nomenclature and formulation of compositions of synthetic and natural zeolites". *Pure Appl. Chem* 51, 1091.
- BARRER, R.M. (1982) "Hydrothermal Chemistry of Zeolites". *Academic Press, London*.
- BARRET, P.A., HUO, Q.S., STEPHENSON, N.A. (2007) "Recent advances in low silica zeolite synthesis". *Studies in surface science and catalyst*. 170. 250-257.
- BASILE, A., GALLUCI, F (2011). *Membranes for membranes reactors: Preparation Optimization and selection*. 240 pag. Willey. ISBN: 978-0-470-74652-3.

- BASTANI, D., ESMAEILI, N., ASADOLLAHI, M. (2013) "Polymeric mixed matrix membranes containing zeolites as a filler for gas separation applications: A review". *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 19. 375–393.
- BAYATI, B., BABALOU, A.A., KARIMI, T. (2008). "Hydrothermal synthesis of nanostructure NaA zeolite: The effect of synthesis parameters on zeolite seed size and crystallinity" *Journal of the European Ceramic Society* 28, 2653-2657.
- BENVENUTI, T., et.al. (2014). "Recovery of nickel and water from nickel electroplating WASTEWATER by electrodialysis". *Separation and Purification Technology* 129. 106–112
- BERNARDO, P., DRIOLI, E., GOLEMME, G. (2009). "Membrane gas separation: A review/ State of the Art" *Ind. Eng. Chem. Res.* 48. 4638 – 4663.
- Bhaumik, M., Setshedi, K., Maity, A., Onyangoet, M.S. (2013). "Chromium (VI) removal from water using fixed bed column of polypyrrole/Fe₃O₄ nanocomposite". *Separation and Purification Technology* 110, 11–19.
- BHAVE R.R. (1991) "Inorganic membranes, synthesis, characteristics and applications". Chapman & Hall, N.Y.
- BIBBY, D.M., MILESTONE, N.B. Y ALDRIDGE, L.P. (1979) "Silicalite-2 a silica analogue of aluminosilicate zeolite ZSM-11", *Nature*, 280, 664.
- BINNING, G., ROHRER, H., GERBER, CH., WEIBEL, E. (1982). "Tunneling through a controllable vacuum gap". *Appl. Phys. Lett.* 40, 178
- BINNING, G., QUAT, C.F, GERBER, CH. (1986) "Atomic force microscopy" *Phys. Rev. Lett* 56. 930-933.
- BISWAS, S., MISHRA, U. (2016) "Treatment of Copper Contaminated Municipal Wastewater by Using UASB Reactor and Sand-Chemically Carbonized Rubber Wood Sawdust Column". *BioMed Research International* Volume 2016. Article ID 5762781. (Creative Commons Attribution License).
- BOER, J.H., LIPPENS, B.C., LINSEN, B.G., BROEKHOFF, J.C.P., VAN DER HEUVEL, A., OSINGA, TH.V. (1966). "The t-curve of multimolecular N₂ adsorption". *Journal of Colloid Interface Sci.*, 21 (1966) 405-414.
- Boj, C. (2015) "Recovery of Antibiotics from Fermentation Broth Membrane Operations". *Encycloedia of membranes*. In: Drioli E., Giorno L. (eds) *Encyclopedia of Membranes*. Springer, Berlin, Heidelberg.
- BRAGG, W.L. (1937). "The atomic structure of Minerals", *Camell University Press*, Ithaca, New York.

- BONACORSI, L. *et.al.* (2013). "Zeolites direct synthesis on heat exchangers for adsorption heat pumps". *Applied Thermal Engineering* 50. 1590-1595.
- BOSNAR, S., SUBOTIC, B. (1999). "Mechanism and kinetics of the growth of zeolite microcrystals. Part 1: Influence of the alkalinity of the system on the growth kinetics of zeolite A microcrystals". *Microporous and Mesoporous Materials* 28, 483-489.
- BOSNAR, S., SUBOTIC, B. (2002) "Kinetic analysis of crystal growth of zeolite A". *Croatica Chemica Acta*. 75(3) 663-681.
- BOSNAR, S., ANTONIC, T., BRONIC, J., SUBOTIC, B. (2004). "Mechanism and kinetics of the growth of zeolite microcrystals. Part 2: Influence of sodium ions concentration in the liquid phase on the growth kinetics of zeolite A microcrystals". *Microporous and Mesoporous Materials* 76, 157–165.
- BOZHENKOVA, G., KHOMYAKOV, I.S. (2016) "Physicochemical, adsorption, and catalytic properties of high-silica zeolites of the MFI type in the conversion of the propane–butane fraction into aromatic hydrocarbons". *Theoretical Foundations of Chemical Engineering* 50(4): 542-546
- BRECK, D.W., *et.al.* (1956) "Crystalline Zeolite. Crystal Structure of Synthetic Zeolite Type A". *J. Am. Chem. Soc.* 78 (23) p5972 – 5977.
- BRECK, D.W. (1974) "Zeolite Molecular Sieves" John Wiley & Sons Inc. USA.
- BRECK, D.W. (1994) "Zeolite Molecular Sieve, Structure, Chemistry and Use", *E. Krieger Publishing Co.* USA.
- BRENNER, I.B., VATS, S., ZANDER, A.T. (1999). "A new CCD axially viewed ICP atomic emission spectrometer for simultaneous multi-element geoanalysis. Determination of major and minor elements in silicate rocks". *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 14, 1231-1237.
- BRONIC, J., PALCIC, A., SUBOTIC, B., ITANI, L., VALTCHEV, V. (2012) "Influence of alkalinity of the starting system on size and morphology of the zeolite A crystals". *Materials Chemistry and Physics* 132. 973– 976.
- BROWN, M., CALLAGHER, P., (2007). *Handobook of Thermal Analysis and Calorimetry*. Elsevier. ISBN 13: 978-0-444-53123-0
- BRUNAUER, S., DEMING, L.S., DEMING, W. E., TELLER, E. (1940). "On a theory of the van der Waals Adsorption of Gases". *J. Am.Chem. Soc.* 62. 1723.
- BURGANOS, V.N. (1999) "Membranes and membrane processes". *MRS Bulletin*, 24 (3), 19 – 20.

- BURGGRAAF A.J., WINNUBST A.A., VERWEIJ H. (1993). "Dense and porous nanostructured ceramics and composites". *Proc. of III Euro-Ceramics*, 3, 561 – 576.
- BURGGRAAF, A.J. (1999). "Single gas permeation of thin zeolite (MFI) membranes: theory and analysis of experimental observations". *J. Membr. Sci.*, 155, 45.
- BURTON, A., (2018) "Recent trends in the synthesis of high-silica zeolites" *Catalyst Reviews. Science and Engineering*. 60. 1.
- BYRAPPA, K., YOSHIMURA, M. (2001). "Handbook of Hydrothermal Technology", William Andrew Inc.
- CADOTTE, J.E. (1981) *Interfacially Synthesized reverse osmosis membrane*. U.S. Patent 4.277.344. FilmTec Corporation Minnetonka Minn.
- CAMBLOR, M.A., VILLAESCUSA, L.A., DIAZ-CABANA, M.J. (1999) "Synthesis of all-silica and high-silica molecular sieves in fluoride media". *Topics in Catalysis*. 9. 59 - 76.
- CAMBLOR, M. A. (2006). "The synthetic zeolites as geoinspired materials" *Macla*, 6, 19 - 22.
- CARO, J., NOACK, M, KOLSCH, P., SCHAFFER, R. (2000), "Zeolite membranes: state of their development and perspective". *Microporous and Mesoporous Materials* 38, 3 -24.
- CASTRO, M. (2013). *Topical skin care formulation* U.S. Patent 0 156 711 A1. Mary Kay Inc. Dallas, TX (US).
- CATARINO, M., MENDES, A. (2011). "Dealcoholizing wine by membrane separation processes". *Innovative Food Science and Emerging Technologies* 12. 330–337.
- CHANDRASEKHAR, S., PRAMADA, P.N. (2002). "Thermal studies of low silica zeolites and their magnesium exchanged forms". *Ceram. Int.* 28. 177-186
- Chao, K.J., Tsai, T.G. Wu, C.N. (1988) "Membranes with Aligned Molecular Sieve Crystals, Proc. Int. Workshop on Zeolitic Membranes and Films". Edited by S. Nakao and M. Matsukata (The Membrane Society of Japan, Gifu, Japan, June 28 – 30. p.5 –8.
- CHAO-FENG, Y., MENG, Y., XIANG, L., *et. al.* (2012). "Synthesis of mesoporous LTA zeolites with large BET areas". *Journal of Porous Materials* 20(3).
- CHICA, A. (2013) "Zeolites: Promised Materials for the Sustainable Production of Hydrogen" *ISRN Chemical Engineering*. Article ID 907425.
- CHU, P. (1973). *Crystalline zeolite ZSM-11*. U.S. Patent 3.709.979, Mobil Oil Co.
- COLELLA, C. (1999), "Natural zeolites in environmentally friendly processes and applications". *Studies in Surface Science and Catalysis*. 125. 641- 655.

- CORMA CANOS, A. (2011) "Catalisis con zeolitas: desde el laboratorio a su aplicacion industrial". Arbor: Ciencia, pensamiento y Cultura. No. Extra 1.
- CORONA O.L. *et. al.* (2009) "Propiedades de adsorción en zeolitas con anillos de 8 miembros. I. Microporosidad y superficie externa". Revista Matéria, v. 14, n. 3, pp. 918 – 93. ISSN 1517-7076.[Consulta: 14 enero 2013] Disponible en Web: <http://www.materia.coppe.ufrj.br/sarra/artigos/artigo11020>
- COSTA A.D.S. *et.al.* (1993). "Processing of porous ceramic substrates, Proc. III Euro-Ceramics, V.1, 573-578. Faenza Editrice Iberica S.L., Castellón.
- COWAN, M.M., ABSHIRE, K.Z., HOUK, S.L., EVANS, S.M. (2003). "Antimicrobial efficacy of a silver-zeolite matriz coating on stainless steel" *J. Ind. Microbiol. Biotechnol.* 30. 102 - 106.
- CROWLEY, R.P. (1966) Method of preparing adsorbent filter paper containing crystalline zeolite particles and paper thereof. U.S. Patent 3 266 973.
- CUBILLAS, P., ANDERSON, M. W. (2010). "Synthesis Mechanism: Crystal Growth and Nucleation". *Zeolites and Catalysis, Synthesis, Reactions and Applications*. Vol. 1. Edited by Jiri Cejka, Avelino Corma, and Stacey Zones. .
- CUI Y, KITA H, OKAMOTO K-I. (2004), "Zeolite T Membrane: Preparation, Characterization, Pervaporation of Water/Organic Liquid Mixtures and Acid Stability". *Journal of Membrane Science*, 236: 17-27.
- CUNDY, C.S., COX, P.A. (2005). "The hydrothermal synthesis of zeolites: Precursors, intermediates and reaction mechanism". *Microporous and Mesoporous Materials*. 82. 1 - 78.
- DABROWSKI, A. (2001). "Adsorption from theory to practice". *Advances in Colloid and Interface Science*. 93. 135-224.
- DAVIS, M. E., LOBO, R.F. (1992). "Zeolite and molecular sieve synthesis". *Chem. Mater.* 4, 756 – 768.
- DAVIS, M. R. (2003). *Molecular Sieves Synthesis*, Chemical Engineering California Institute of Technology. Pasadena, CA 91125.
- DAVIS S, INOBUCHI Y. (2009). "Chemical Economics Handbook Report", *Zeolites*. Colorado: SRI Consulting, 6.
- DE BARTOLO L., MORELLI S. (2016) Artificial Lung. In: Drioli E., Giorno L. (eds) *Encyclopedia of Membranes*. Springer, Berlin, Heidelberg.
- DELKASH, M., BAKHSHAYESH, B.E., KAZEMIAN, H. (2015). "Using zeolitic adsorbents to cleanup special wastewater streams: A review". *Microporous and Mesoporous Materials* 214. 224 - 241.

- DEMIRCI, S., USTAOGU, Z., YILMAZER, G.A., SAHIN, F., BAC, N. (2014). "Antimicrobial properties of zeolite-X and zeolite-A ion-exchanged with silver, copper, and zinc against a broad range of microorganisms". *Appl. Biochem Biotechnol.* 172(3). 1652-1662.
- Dere Ozdemir, O., Sabriye, P (2013). "Zeolite X Synthesis with Different Sources". *International Journal of Chemical, Environmental & Biological Sciences (IJCEBS)* Volume 1, Issue 2.
- DHUNGANA, T. P., YADAV, P. N. (2008/2009) "Determination of Chromium in Tannery Effluent and Study of Adsorption of Cr (VI) on Sawdust and Charcoal from Sugarcane Bagasse". *J. Nepal Chem. Soc.*, Vol. 23. 93-101.
- DIAZ, J.C. *et.al.* (2010) "Separation of Ethanol-Water Mixture Using Type-A Zeolite Molecular Sieve". *E-Journal of Chemistry.* 7(2), 483-495. <http://www.e-journals.net>.
- DONG J.X., DOU T., ZHAO X.G., GAO L.H. (1992). "Synthesis of membranes of zeolites ZSM-5 and ZSM-35 by the vapour phase method", *J. Chem. Soc. Communicat.*, 15, 1056 – 1058.
- DWYER, F.G., JENKINS, E.E. (1976). *Crystalline silicates and method of preparing the same*. U.S. Patent 3.941.871 A. Exxon Mobil Oil Corp.
- DWYER, F.G., SCHWARTZ, A.B. (1978). *Preparation of Zeolites*. U.S. Patent 4.091. 007. Mobil Oil Corporation.
- DYER, A., CHICHESTER W. (1988). *An Introduction to Zeolite Molecular Sieves*. John Wiley & Sons. 164 páginas. ISBN 0471-91981-0
- DYER, A. (2007). "Ion-exchange properties of zeolites and related materials". Chapter 16. *Introduction To Zeolite Science And Practice*. Third ed. (Studies In Surface Science And Catalysis. Vol. 168. 1094. AE Amsterdam: Elsevier Science.
- Du, X., Wu, E. (2007) "Porosity of microporous zeolites A, X and ZSM-5 studied by small angle X-ray scattering and nitrogen adsorption". *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 68. 1692–1699.
- EL RAYESS, Y., MME. MIETTON-PEUCHOT (2014) "*Integrated membrane processes in winemaking*", Integrated membrane operations in the food production. Cap. 7. Publisher: De GRUYTER. Edit. Alfredo Cassano, Enrico Drioli.
- EICHHORN, H. (1858). "On the reactions of silicates with dilute solutions of salts". *Pogendorf's Ann. Phys. Chem.* 105. 126.
- ESMAELI, S., PEIVASTEH-ROUDSARI, L., MORTAZAVIAN, A., *et.al.* (2015). "Utilization of membrane systems in beer processing" *Journal of Paramedical Sciences*. Vol 6-2. 149-156.

- ESTERMANN, M., MCCUSKER, L.B., BAERLOCHER, CH., MERROUCHE, A. AND KESSLER, H. (1991). "A synthetic gallophosphate molecular sieve with a 20-tetrahedral-atom pore opening". *Nature*, 352, 320-323.
- EXTER M.J.DEN, BEKKUM H.VAN, RIJN C.J.M., KAPTEIJN F., MOULIJN J.A., SCHELLEVIS H., BEENAKKER C.I.N., (1997) "Stability of oriented silicalite-1 films in view of zeolite membrane preparation". *Zeolites*, 19(1), 13-20.
- FAGHIHIAN, H., MOAYED, M., FIROOZ, A., IRAVANI, M., (2013). "Synthesis of a novel magnetic zeolite nanocomposite for removal of Cs⁺ and Sr²⁺ from aqueous solution: Kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies". *Journal of Colloid and Interface Science* 393, 445–451.
- FANG, M. Y DU,H., XU,W., MENG, X., PANG, W. (1997). "Microwave preparation of molecular sieve AlPO₄-5 with nanometer sizes". *Microporous Materials*, 9, 59 - 61.
- FARALDOS, M., GOBERNA, C., (2011). *Técnicas de análisis y caracterización de materiales*. 2nd. Edición. Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC). ISBN: 978-84-00-09436-2.
- FEDOSOV, D.A., SMIRNOV, A.V., KNYAZEVA, E.E., IVANOVA, I. (2012) "Zeolite membranes: Synthesis properties and Application". *Petroleum Chemistry* 51. 8.
- FENG, N.Q., PENG, G.P. (2005) "Applications of natural zeolite to construction and building materials in China". *Construction and Building Materials* 19, 579 - 584.
- FENQ, Q.L., WU, J., CHEN G.Q., CUI, F.Z., KIM, T.N., KIM, J.O. (2000) "A mechanistic study of the antibacterial effect of silver ions on Escherichia coli and Staphylococcus aureus". *J. Biomed Mater Res.* 15; 52(4):662-668.
- FERNÁNDEZ-BARQUÍN, A. *et.al* (2016) "Permselectivity improvement in membranes for CO₂/N₂ separation". *Separation and Purification Technology* 157. 102–111.
- FLANIGEN, E.M., BRECK, D.W., (1960) "Crystalline zeolites, V—Growth of zeolite crystals from gels". *137th. Meeting of the ACS, Division of Inorganic Chemistry, Cleveland, OH, April 1960, Paper No. 82.*
- FLANIGEN, E.M. (1976) *in Zeolite Chemistry and Catalysis*. J.A. Rabo Ed. American Chemistry Society symposium ser. 171, Washington D.C., 80, 1976.
- FLANIGEN, E.M., BENNET, J.M., GROSE, E.W., COHEN, J.P., PATTON, R.L.; KIRCHNER, R.M. Y SMITH, J.V. (1978). "Silicalite a new hydrophobic crystalline silica molecular sieve", *Nature*, 271, 512.
- FLANIGEN, E.M. (1980). *Proc. of the fifth International Conference on zeolites*, Rees, L.V.C., (Eds.), Heyden and sons, London.

- FLANIGEN, E.M., LOK, B.M., PATTON, R.L., AND WILSON, S.T. (1987) "Aluminophosphate molecular sieves and the periodic table", in *New Developments in Zeolite Science and Technology*, Proc. 7th Intl. Zeolite Conf., Tokyo, 1986 (eds Y. Murakami, A. Iijima, and J.W. Ward) Elsevier, Amsterdam. 103 – 112.
- FLANIGEN, E. M., PATTON, R. L., WILSON, S. T. (1988). "Structural, Synthetic and Physicochemical Concepts in Aluminophosphate -Based Molecular Sieve", *Studies in Surface Science and Catalysis*. **37**. 13.
- FLANIGEN, E.M. (2001) "Introduction to Zeolite Science and Practice". (H. van Bekkum, E.M. Flanigen, P.A. Jacobs and J.C. Jansen, Eds.) 2nd. Edition, Elsevier Science. Amsterdam.
- FLANIGEN, E.M., (2001a). "Zeolites and Molecular Sieves: An Historical Perspective". *Studies in Surface Science and Catalysis* 137, 11 – 35.
- FLANK, W. *et.al.* (1988). "Perspectives in Molecular Sieve Science". ACS Symposium Series; American Chemical Society: Washington, DC.
- FUKUI K., NISHIMOTO T., TAKIGUCHI M. AND YOSHIDA H. (2003). "Effects of NaOH concentration on zeolite synthesis from fly ash with a hydrothermal treatment method". *J. Soc. Powder Technology Japan*. 40:497-504.
- GALARNEAU, A., VILLEMOT, F., RODRIGUEZ, J., FAJULA, F., COASNE, B. (2014). "Validity of the t-plot Method to Assess Microporosity in Hierarchical Micro/Mesoporous Materials". *Langmuir*. 30. 13266-13274.
- GALARNEAU, A., MEHLHORN, D., GUENNEAU, F., COASNE, B., VILLEMONT, F., MINOUX, D., AQUINO, C., JATH, J.P. (2018) "Specific Surface Area Determination for Microporous/Mesoporous Materials: The Case of Mesoporous FAU-Y Zeolites". *Langmuir*, 34. 14134-14142.
- GARCÍA MARTÍNEZ, J., PÉREZ PARIENTE, J. (2003) *Materiales zeolíticos: síntesis, propiedades y aplicaciones*. Universidad de Alicante, España. ISBN: 978-84-7908-722-7
- GARCÍA SOTO, A. R., RODRÍGUEZ-NIÑO, G., TRUJILLO, C.A., (2013). "Zeolite LTA synthesis: Optimising synthesis conditions by using the modified sequential simplex method". *Ingeniería e Investigación*, Vol. 33, No. 3, pp. 22 – 27.
- GAYOSO, R. SOTOLONGO, GIL, C., PRADO, R. (1993) "Curing and Pozzolanic Activity in Polymer Modified Mortar". *Durability of Building Materials and Components: Deterioration, Protection, Environment* Vol 1. Proceedings of the Sixth International Conference held in Omiya Japan. Edited by S. Nagakati, T. Nireki, and F. Tomosawa.

- GAYOSO, R., GIL, C. (1994). "Cracking Avoidance in Ferrocement using Natural Zeolite Aggregates. Ferrocement" *Proceedings of the Fifth International Symposium on Ferrocement* .UMIST, Manchester, 6-9 September 1994. Edited by P.J. Nedwell and R.N. Swamy.
- GAYOSO BALNCO, R. (2010). "Diseño de hormigones y morteros ligeros de alta Resistencia empleando zeolitas naturales sin presaturación. Propiedades físico-mecánicas y estructurales". Resumen del VI Congreso Internacional sobre patología y recuperación de estructuras. Junio 2010. Córdoba, Argentina.
http://www.edutecne.utn.edu.ar/cinpar_2010/Topico%203/CINPAR%20077.pdf [Consulta: 5 enero 2017]
- GENNARO, B. DE., CATALANOTTI, L., CAPPELLETTI, P., LANGELLA, A., MERCURIO, M., SERRI, C., BIONDI, M., MAYOL, L. (2015) "Surface modified natural zeolite as a carrier for sustained diclofenac release: A preliminary feasibility study" *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 130: 101–109.
- GEUS E.R., BEKKUM H VAN, BAKKER W.J.W., MOULIJN J.A. (1993). "High-temperature stainless steel supported zeolite (MFI) membranes: preparation, module construction, and permeation experiments". *Microporous Materials*, 1, 131-147.
- GHASEMI, Z., SOURINEJAD, I., SOURINEJAD, H., ROHANI, S. (2016) "Application of zeolites in aquaculture industry: a review" *Reviews in Aquaculture*. 0. 1-21.
- GHASEMZADESH, K., SADATI-TILEBON, S.M., BASILE, A. (2018) "Membranes for NG Separation Processes: Recent Progress and Future Perspectives" in *Current trends and future developments on (bio) membranes*. Cap. 20. 591-624.
- GHOSH, P. *et.al.* (2015). "Membrane Filtration of Fruit Juice- An Emerging Technology". *International Journal of Food Sciences and Nutrition* 4(4): 47-57.
- GIAMBERARDINO, V. (1986) *Teoría de los errores*. Edit. Reverte España, 1986
- GIRSKAS, G., SKRIPKIUNAS, G. (2017) "The effect of synthetic zeolite on hardened cement paste microstructure and freeze-thaw durability of concrete". *Construction and Building Materials* 142: 117–127.
- GLAVES C.L., DAVIS P.J., MOORE K.A. *et.al.* (1989) "Pore structure characterization of composite membranes" *J. Colloid Interface Sci.*, 133 (2), 377-389.
- GRANDJEAN, F. (1909) "Étude optique de l'absorption des vapeurs lourdes par certaines zéolithes" *Compt. Rend.* 149, 866.

- GRAND VIEW RESEARCH. MARKET RESEARCH & CONSULTING (2020). Zeolite Molecular Sieve Market Analysis by Application (Detergents, Catalysts) and Segment Forecasts to 2022. San Francisco. United States.
- GOLDSTEIN, J.I., NEWBURY, D.E., ECHLIN, P., JOY, D.C., (2005). *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*. 3rd. Edition. Springer. ISBN 0-306-47292-9.
- GÓMEZ-MARTÍN, J.M. (2001). *Síntesis, Caracterización y Aplicaciones catalíticas de zeolitas básicas*. Memoria para optar al Grado de Doctor en Ciencias Químicas. Facultad de Ciencias Químicas. Universidad Complutense de Madrid.
- GONZÁLEZ G, PIÑA C., JACAS A., HERNÁNDEZ M., LEYVA A. (1998) "Synthesis and characterization of metal aluminophosphate molecular sieve with CHA structure type". *Microporous and Mesoporous Materials*, 25. 103-108.
- GOR, G.Y., HUBER, P. (2017). "Adsorption-Induced deformation of nanoporous materials: A review", *Applied Physic Lett*, 4. 011303.
- GORGOJO, P., DE LA IGLESIA, O., AND CORONAS (2008). "Preparation and characterization of zeolite membranes". *Membrane Science and Technology*, 13, 135-175. Elsevier, Amsterdam.
- GROEN, J.C., PEFFER, L.A.A., PEREZ-RAMIREZ, J., (2003) "Pore size determination in modified micro- and mesoporous materials. Pitfalls and limitations in gas adsorption data analysis" *Microporous and Mesoporous Materials* 60, 1–17.
- GROSE, R.W., FLANIGEN, E.M. (1977). *Crystalline silica*. U.S. Patent 4.061.724, Union Carbide Co.
- GUGLIUZZA, A., BASILE, A. (2014). *Membranes for Clean and Renewable Power Applications*. Woodhead Publishing. ISBN 2044-9364.
- GUILLEN, G.R., PAN, Y., LI, M., HOEK, E.M.V. (2011). "Preparation and Characterization of Membranes Formed by Nonsolvent Induced Phase Separation: A Review". *Ind. Eng. Chem. Res.*, 50 (7). 3798–3817.
- GÜNAY V. *et.al.* (1993). "Sol-gel processing of ceramic membrane layer". *Proceedings of III Euro-Ceramics*. V.1, 651-656.
- Hackett, C., Hammond, K.D. (2018) "Simulating the effect of the quadrupole moment on the adsorption of nitrogen in siliceous zeolites". *Microporous and Mesoporous Materials* 263. 231-235.

- HASAN, F., SINGH, R., GANG, L., ZHAO, D., WEBLEY, P.A. (2012). "Direct synthesis of hierarchical LTA zeolite via a low crystallization and growth rate technique in presence of cetyltrimethylammonium bromide" *Journal of Colloid and Interface Science*. 382. 1–12.
- HAUGSTAD, G., (2012). *Atomic Force Microscopy: Understanding Basic Modes and Advanced Applications*. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA. Online ISBN: 9781118360668.
- HENLEY, E.J., SEADER, J.D. (2000). *Operaciones de separación por etapas de equilibrio en ingeniería química*. Editorial Reverté. ISBN 84-291-7908-g.
- HERNÁNDEZ-VÉLEZ, M., RAYMOND-HERRERA, O., ALVARADO-MARTIN, A., JACAS-RODRIGUEZ, A., ROQUE-MALHERBE, R. (1995) "New materials obtained from high temperature phase transformations of natural zeolites" *Journal of Materials Science Letters* 14, 1653 – 1656.
- HOLLAND, B.T., ISBESTER, P.K., BLANDFORD, C.F., MUNSON, E.J., STEIN, A. (1997). "Synthesis of Ordered Aluminophosphate and Galloaluminophosphate Mesoporous Materials with Anion-Exchange Properties Utilizing Polyoxometalate Cluster/Surfactant Salts as Precursors". *J. Am. Chem. Soc.*, 119, 6796-6803.
- HORCAS, I., FERNANDEZ, R., GÓMEZ-RODRÍGUEZ, J.M., COLCHERO, J., GÓMEZ-HERRERO, J., and BARO, A. M. (2007). "WSXM: A software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology. *Rev. Sci. Instrum.* 78, 013705.
- HOSSEINI, S.E., WAHID, M.A. (2016). "Hydrogen production from renewable and sustainable energy resources: Promising green energy carrier for clean development". *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 5. 850-866.
- HU, L., XIE, S., WANG, Q., LIU, S., XU, L. (2009) Phase selection controlled by sodium ions in the synthesis of FAU/LTA composite zeolite. *Sci. Technol. Adv. Mater.* 10. 015001
- HUANG R.Y.M., SHAO P., FENG X, ANDERSON WA. (2002). "Separation of Ethylene Glycol-Water Mixtures using Sulfonated Poly (ether ketone) Pervaporation Membranes: Membrane Relaxation and Separation Performance". *Industrial Engineering Chemistry Research*, 41. 2957 - 2965.
- HUANG, C. *et.al.* (2017). "Electromembrane extraction". *Trends in Analytical Chemistry* 95. 47-56.
- HUGO, O. *et.al.* (2000). "Gas separation with a zeolite filter, application to the selectivity enhancement of chemical sensors". *Sensors and Actuators B* .67. 235-243.
- HUI, K.S., CHAO, C.Y.H. (2006). "Effects of step-change of synthesis temperature on synthesis of zeolite 4A from coal fly ash". *Micropor. Mesopor. Mater.* 88. 145–151.

- HURST, J.E., CHENG, L.S., BROACH, R. (2013). *Para-Xylene-Separation with Aluminosilicate X-Type Zeolite Compositions with Low LTA-Type Zeolite*. U.S. Patent 8.431.764 B2. UOP LLC, Des Plaines, IL (US)
- INGLEZAKIS, V.J., POULOPOULOS, S.G. (2006). *Adsorption, Ion Exchange and Design of Operations and Environmental Applications*, Elsevier Science.
- INGLEZAKIS, V. J., ZORPAS, A. A. (2014). *Handbook of Natural Zeolites*, Bentham Science Publishers.
- ISMAIL M.A., ELTAYEB M.A.Z., ABDEL MAGED S.A. (2013). "Elimination of Heavy Metals from Aqueous Solutions using Zeolite LTA Synthesized from Sudanese Clay". *Research Journal of Chemical Sciences*. Vol. 3(5), 93-98.
- ITABASHI, K., FUKUSHIMA, T., IGAWA, K. (1986). "Synthesis and characteristic properties of siliceous mordenite". *Zeolites*, 6, 30-34.
- JACAS RODRÍGUEZ, A. *et al.* (1996). "Synthesis and characterization of molecular sieve with AlPO₄-5 framework: Preliminary biomedical essays". *Materials Letters*. 28. 507 -511.
- JAFARI, M., MOHAMMAD, T., KAZEMIMOGHADAM, M., (2014) "Synthesis and characterization of ultrafine sub-micron Na-LTA zeolite particles prepared via hydrothermal template-free method". *Ceramics International* 40. 12075-12080.
- JASRA, R.V., SOMANI, R.S., MODY, H.M., *et al.* (2009). *Process for preparing detergent builder Zeolite-A from Kimberlite tailings*. US Patent. 7.560.093. B2. Council of Scientific and Industrial Research. (IN) National Mineral Development Corporation Limited (IN).
- JENSEN, N.K., RUFFORD, T.E., WATSON, G., ZHANG, D.K., CHAN, K.I., MAY, E.F. (2012) "Screening Zeolites for Gas Separation Applications Involving Methane, Nitrogen, and Carbon Dioxide" *J. Chem. Eng. Data*, 57 (1), 106–113.
- JIA, M., PEINEMANN, K. V., BEHLING, R.D. (1991). "Molecular sieving effect of the zeolite-filled silicone rubber membranes in gas permeation". *Journal of Membrane Science*. 57, 289-292.
- Jin, T., ; Hwang, Y.K., Hong, D.Y. *et al.* (2007). "Microwave synthesis, characterization and catalytic properties of titanium-incorporated ZSM-5 zeolite". *Research on Chemical Intermediates*. 33, 501.
- JOHNSON, D.J., OATLEY-RADCLIFFE, D.L., HILAL, N. (2018). "State of the art review on membrane surface characterisation: Visualisation, verification and quantification of membrane properties". *Desalination* 434. 12-36.

- JONG-LI, D., CHANG, C.L., LEE, C.K., CHENG, L.P. (2006). "Preparation and characterization of microporous PVDF/PMMA composite membranes by phase inversion in water/DMSO solutions". *European Polymer Journal* 42. 2407-2418.
- JONG R. DE, VISSER H.H (1993). "Ceramic membranes for industrial applications". *Proceedings III Euro-Ceramics*, V.1, 663-668.
- JUDSON KING, C. (2003). *Procesos de separación*. Ed. Reverté. 2003. ISBN 8429173013, 9788429173017.
- JULBE, A., RAMSAY, J.D.F. (1996). *Methods for the characterisation of porous structure in membrane materials*, Fundamentals of Membrane Science and Technology, Elsevier, Amsterdam, 67 - 118.
- KATKAR, S., ARBAD, B., LANDE, M. (2011). "ZnO-beta zeolite catalyzed solvent-free synthesis of polyhydroquinoline derivatives under microwave irradiation". *Arabian Journal for Science & Engineering* (Springer Science & Bu) 36, 39.
- KAUSKIK, N. (2008). *Membrane separation process*. Prentice Hall of India Private Limited, M-97. Connaught Circus, New Delhi 110 001.
- KEUN-HAN KIM, K-H, KELLER, A.A., YANG, J.K. (2013). "Removal of heavy metals from aqueous solution using a novel composite of recycled materials". *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 425, 6-14.
- KERR, G. T. (1966a). "Chemistry of Crystalline Aluminosilicates. III. The Synthesis and Properties of Zeolite ZK-4". *Inorg. Chem.* 5:1537-1539.
- KERR, G. T. (1966b). "Chemistry of Crystalline Aluminosilicates. III. The Synthesis and Properties of Zeolite ZK-5". *Inorg. Chem.* 5:1539-1541.
- KHALEGHIAN-MOGHADAM, R., SEYEDEYN-AZAD F. (2009). "A study on the thermal behavior of low silica X-type zeolite ion-exchanged with alkaline earth cations". *Microporous and Mesoporous Materials*. 120. 285-293.
- KHAYET, M., MATSUURAB, T., (2003). "Determination of surface and bulk pore sizes of flat-sheet and hollow-fiber membranes by atomic force microscopy, gas permeation and solute transport methods". *Desalination* 158 (2003) 57-64.
- KHODANAZARY, A., BOLDAJI, F., TATAR, A., DASTAR, B. (2013). "Effects of Dietary Zeolite and Perlite Supplementations on Growth and Nutrient Utilization Performance, and Some Serum

- Variables in Common Carp, (*Cyprinus carpio*)". *Turkish Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*. 13. 495-501."
- KHOUKHI, M. (2013). "The Use of Desiccant Cooling System with IEC and DEC in Hot-Humid Climates". *International Journal of Energy Engineering (IJEE)*. Vol. 3. 4, 107-111.
- KITA, H., HORII, K., OHTOSHI, Y., OKAMOTO, K. (1995) "Synthesis of a zeolite NaA membrane for pervaporation of water/organic liquid mixture". *J. Mater. Sci. Lett.* 14. 206 - 208.
- KLEIN L.C., BLOXOM T., WOODMAN R. (1992). "Unsupported alkoxide-derived silica membranes" *Colloid Surface*, 63(1-2), 173-179.
- KOEGLER, J., ARAFAR, A., BEKKUM, H VAN. JANSEN, J.C. (1997). "Synthesis of films of oriented silicalite-1 crystals using microwave heating". *Stud. Surf. Sci. Catal.* 105, 2163 – 2170.
- KOROS, W. J., MA, Y. H., SHIMIDZU, T. (1996). "Terminology for membranes and membrane processes". *Pure & Appl. Chem.*, Vol. 68, No. 7, 1479-1489.
- KOSANOVIC, C., BOSNAR, S., SUBOTIC, B., *et. al.* (2008). "Study of the microstructure of amorphous aluminosilicate gel before and after its hydrothermal treatment". *Microporous and Mesoporous Mater.*, 110, 177–18.
- KOSEOGLU, K., *et.al.* (2014). "Electro-optical properties of porous zeolite cathode in the gas discharge electronic devices for plasma light source applications". *Japanese Journal of Applied Physics*. 53, 086203.
- KUBOTA, Y., INAGAKI, S., TAKECHI, K. (2014). "Hexane cracking catalyzed by MSE-type zeolite as a solid acid catalyst". *Catalysis Today*. 226. 109–116.
- KULPRATHIPANJA, S. (2010). *Zeolites in Industrial Separations and Catalyst*. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. ISBN: 978-3-527-32505-4.
- KURNIAWAN, T.A., CHAN, G.Y.S., LO, W.H., BABEL, S. (2006). "Physicochemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals". *Chemical Engineering Journal*. 118. 83–98.
- KUUSKRAA, V. (1982). Unconventional Natural Gas. *Advances in Energy System and Technology*. 3, 1-126
- LAI, R., GAVALAS, G.R. (1998). "Surface seeding in ZSM-5 membrane preparation". *Ind. Eng. Chem. Res.* 37, 4275 - 4283.
- LAI, Z., *et.al.* (2003). *Microstructural Optimization of a Zeolite Membrane for Organic Vapor Separation*. Research Article. *Science*. 300. 2003. <http://www.sciencemag.org>

- LARA BORRERO, J.A. (2002), *Eliminación de nutrientes mediante procesos de membranas*. Memoria de Tesis Doctoral. Escuela Técnica Superior de Ingenieros de Caminos, Canales y Puertos. Universidad Politécnica de Madrid.
- LASTOSKIE, C., GUBBINS, K.E., QUIRKE, N. (1994). "Characterization of Porous Solid III". *Studies in Surface Science and Catalysis*. Elsevier Science, Vol 87, p.51.
- LATEEF, A., NAZIR, R., JAMIL, N., ALAM, S., SHAH, R., NAEEM-KHAN, M., SALEEM, M. (2016) "Synthesis and characterization of zeolite based nano -composite: An environment friendly slow release fertilizer". *Microporous and Mesoporous Materials* 232. 174 -183.
- LAU, W. J., ISMAILA, A. F. (2011). "Progress in Interfacial Polymerization Technique on Composite". 2nd. International Conference on Environmental Engineering and Applications. IPCBEE Vol.17. IACSIT Press, Singapore.
- LAU, W. J., ISMAILA, A. F., GOHA, P. S., HILALB, N., OOIC, B. S., N. (2015). "Characterization Methods of Thin Film Composite Nanofiltration Membranes". *Separation & Purification Reviews*. 44. 2.
- Le, H.V., Parishan, S., Sagaltchik, A., et. al. (2017). "Solid-State Ion-Exchanged Cu/Mordenite Catalysts for the Direct Conversion of Methane to Methanol" *ACS Catalyt.* 7, 1404-1412.
- LEE, K. P., ARNOT, T. C., MATTIA, D. (2011). "A review of reverse osmosis membrane materials for desalination-development to date and future potential". *Journal of Membrane Science*, 370. 1 - 22.
- LI, J., WU, E. (2012). *Storage of Hydrogen in zeolites*. In: *Zeolites: Synthesis, Chemistry and applications*. Chapter 5. ISBN 978-1-61942-861-4.
- LI, K. (2007). *Ceramic Membranes for Separation and Reaction*. John Wiley & Sons Ltd. ISBN 978-0-470-01440-0.
- LI, X. et.al. (2015). "Zeolite Y adsorbents with high vapor uptake capacity and robust cycling stability for potential applications in advanced adsorption heat pump". *Microporous and Mesoporous Materials* 201. 151–159.
- LI, Y., YANG, W. (2008). "Microwave synthesis of zeolite membranes: A review". *Journal of Membrane Science* 316, 3–1.
- LIN Y.S., DE VRIES K.J., BURGGRAAF A.J. (1991). "Thermal stability and its improvement of the alumina membrane top-layers prepared by sol-gel methods", *J. Mater. Sci.* 26, 715 -720.7
- LIU H., ZHANG, L., SEATON, N.A. (1994). *Characterization of Porous Solid III*. *Studies in Surface Science and Catalysis*. Elsevier Science, 87, 129.

- LOK, B.M., MESSINA, C.A., PATTON, R.L., GAJEK, R.T., CANNAN, T.R. Y FLANNIGEN, E.M. (1984). *Crystalline silicoaluminophosphates* U.S. Patent 4.440.871, Union Carbide.
- LONIN, A.Y., KRASNOPYOROVA, A.P. (2007). "Use of zeolites for decontamination of radioactively contaminated working surfaces". *Problems of Atomic Science and Technology. Series: Nuclear Physics Investigations*, 48, 122-125.
- LÓPEZ, C.M., GARCÍA, A., RÍOS M., RONDÓN, N., GARCÍA, L., CASANOVA, J., CONTRERAS, K. (2016) "Determinación de parámetros físicos aplicables en el escalamiento de la síntesis de zeolita NaA, a partir de geles aluminosilicatos". *Ingeniería y Desarrollo. Universidad del Norte*. 34(2). 420-440.
- LORANGER, E., CHABOT, B. (2004). "The effect of zeolite on value-added paper manufacturing". *Paper Properties. Pulp & Paper Canada*. 105:3. 29-32.
- LOVALLO M.C., TSAPATSI M., OKUBO T. (1996). "Preparation of an asymmetric zeolite L film", *Chem. Mater.*, 8(8), 1579-1583.
- LOWE, B.M. (1993). "An equilibrium model for the crystallization of high silica zeolites". *Zeolites*. 3. 300.
- LOWENSTEIN, W. (1954). "The distribution of aluminum in the tetrahedra of silicates and aluminates". *Am. Mineral.*, 39, 92.
- LUSTGARTEN, S., ENGELBRECHT, J. (1983). *Dental filler material containing zeolite for dental composite and method of manufacture*. U.S. Patent 4 412 015. Stewart J. Lustgarten & Jürgen Engelbrecht
- MÁCANAS DE BENITO, J. (2006). *Desarrollo de nuevas membranas compuestas para la separación de iones metálicos y aplicaciones electroquímicas*. Memoria presentada para aspirar al grado de Doctor en Ciencias Químicas. Universidad Autónoma de Barcelona.
- MALLADA, R., MENÉNDEZ, M. (2008). "Inorganic Membranes: Synthesis, Characterization and Applications" *Membrane Science and Technology*. 13, 1-460.
- MATAR, S., HATCH, L.F. (2001) *Physical separation processes in Chemistry of Petrochemical Processes*. 2nd. Edition.
- MATITO-MARTOS, I. *et.al.*(2014). "Zeolite screening for the separation of gas mixtures containing SO₂, CO₂ and CO". *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16, 19884-19893.
- Matsukata, M., Kikuchi, F.(1997)"Zeolitic membranes: Synthesis, properties and prospects". *Bulletin Chemical Society of Japan*. 70. 2341.

- MA'RUF, A., DAMAJANTI, N. (2012). *Synthesis of Zeolite Pellets from Natural Zeolite and Starch as Adsorbent For Fuel Grade Bioethanol Production*. Proceedings of International Conference on Chemical and Material Engineering ISBN: 978-602-097-281.
- MATSUKATA, M., NISHIYAMA, N., UHEYAMA, K. (1994). "Zeolitic membrane synthesized on a porous alumina support". *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 339 - 340.
- MATSUYAMA, H., YUASA, M., KITAMURA, Y., TERAMOTO, M., LLOYD, D. R. (2000). "Structure control of anisotropic and asymmetric polypropylene membrane prepared by thermally induced phase separation". *Journal of Membrane Science*, 179, 91-100.
- McBain, J. W. (1932). *The Sorption of Gases and Vapors by Solids* (Routledge, London).
- MCGRAW-HILL, (2005) *Tratamiento del agua por proceso de membrana*, CARTONE, S.A.
- MCNAUGHT, A.D., WILKINSON, D. (2012) A. Compendium of chemical thermnology. Ver. 2.3.2. Pág. 307
- MEHTA P.K. (1987). *Natural Pozzolans. Supplementary Cementing Materials for concrete*. Editor V M. Malhotra. Ottawa Canada.
- MEI, S., XIAO, C., HU, X. (2010) "Preparation of Porous PVC Membrane via a Phase Inversion Method from PVC/DMAc/Water/Additives". *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 120, 557-562.
- MEI-TAN, X., RODRIGUE, D. (2019) "A Review on Porous Polymeric Membrane Preparation. Part I: Production Techniques with Polysulfone and Poly (Vinylidene Fluoride)". *Polymers*. 11. 1160.
- MEIER, W.M. (1968). "Molecular sieves". *Society of Chem. Ind.*, London, 10.
- MEIER, W.M., OLSON, D.H. (1978). *Atlas of Zeolite Structure Types*, IZA Structure Commission.
- MEIER, W.M. (1986). "Zeolites and zeolite-like materials". *Pure & Applied Chemistry*. 58. p1323-1328.
- MEIER, W.M., OLSON, D.H., *Atlas of Zeolite Structure Types* (Second extended edition) Butterworths. 1988.
- MELOAN, C.E. (1999). *Chemical Separation: Principles, Techniques and Experiments*. Wiley.
- MENG, X., SHOU XIAO, F. (2014) "Green Routes for Synthesis of Zeolites". *Chem. Rev.* 114, 1521-1543.
- Messina, C. A., Lok, B. M., Flanigen, E. M. (1985). *Crystalline ferroaluminophospates*. U. S. Patent 4,554,143. Union Carbide Corp.
- MICHALKIEICZ, B., KORE, Z. (2015) "Zeolite membrane for hydrogen production from natural gas: state of art". *Journal of Porous Material* 22 (3). 635 – 646.

- MIGLIARDINI, F., *et.al.* (2015). "MFI and FAU-Type Zeolites as Trapping Materials for Light Hydrocarbons Emission Control at Low Partial Pressure and High Temperature". *Journal of Chemistry*. Article ID 269694, 11 pages. <http://dx.doi.org/10.1155/2015/269694> [Consulta: 15 febrero 2016]
- MILENKOVIC, J., *et.al.* (2017). "Bactericidal activity of Cu-, Zn-, and Ag-containing zeolites toward *Escherichia coli* isolates". *Environ. Sci. Pollut. Res.* 24. 20273–20281.
- MILTON, R.M. (1959). *Molecular Sieves Adsorbents*. U.S. Patents 2.882.243. Union Carbide Corp.
- MILTON, R.M. (1968). "Performed zeolites and silicates". *Molecular Sieves*. 199-203, Society of Chemical Industry, London, UK.
- MING, D.W., ALLEN, E.R. (1999). "Zeoponic Substrates for Space Applications: Advances in the Use of Natural Zeolites for Plant Growth" *Natural Microporous Materials in Environmental Technology*. *NATO Science Series (Series E: Applied Sciences)* 362: 157-176.
- MINTOVA, S. *et. al.* (1988). *Microwave Synthesis of Zeolite Films for Sensor Applications*. Proc. Int. Workshop on Zeolitic Membranes and Films, edited by S. Nakao and M. Matsukata (The Membrane Society of Japan, Gifu, Japan, (June 28 – 30,) p.33.
- MINTOVA S., VALTCHEV V., ENGSTRÖM V., SCHOEMAN B.J., STERTE J., (1997) "Growth of silicalite-1 films on gold substrates, *Microporous Materials*, 11(3-4), 149-160.
- MOHAMMADI, T., HOJJATOLLAH, M. (2013). "Synthesis and Characterization of Ceramic Membranes (W-Type Zeolite Membranes)". *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 10, 365–375.
- MOLINER, M., (2012) *Direct Synthesis of Functional Zeolitic Materials*. International Scholarly Research Network. ISRN Materials Science. Article ID 789525. Volume 2012.
- MORELLI S. (2016) Artificial Kidney. In: Drioli E., Giorno L. (eds) *Encyclopedia of Membranes*. Springer, Berlin, Heidelberg.
- MORTIER, W.J. (1982). *Compilation of Extra Framework sites in zeolites*. Butterworth Scientific Limited.
- MOZGAWA W., JASTRZĘBSKI W., HANDKE M. (2005). "Vibrational spectra of D4R and D6R structural units". *Journal of Molecular Structure*, 744–747, 663-670.
- MULDER, M. (2013). Membrane preparation: Phase inversion Membranes. *Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering*. Elsevier Reference Module. 3331- 3346.

- MUMPTON, F.A. (1999), *La roca mágica: Uses of natural zeolites in agriculture and industry*. Proc. Natl. Acad. Sci. USA. Vol. 96. 3463-3470.
- MUNTHALI, M.W., JOHAN, E., AONO, H., MATSUE, N. (2015). "Cs⁺ and Sr²⁺ adsorption selectivity of zeolites in relation to radioactive decontamination". *Journal of Asian Ceramic Societies*, Vol. 3, 3. 245- 250.
- MUNTHA, S.T., KAUSAR, A., SIDDIQ, M. (2016). "A review on Zeolite-Reinforced Polymeric Membranes: Salient Features and Applications". *Polymer-plastics Technology and Engineering*. 55. 18. 1971-1987.
- MURAYAMA, N., TANABE, M., YAMAMOTO, H., SHIBATA, J. (2003). "Reaction, Mechanism and Application of Various Zeolite Syntheses from Coal Fly Ash". *Materials Transactions*. 44, 12. pp. 2475-2480.
- Myatt G.J., Budd, P.M., Price, C., Carr, S.W. (1992). "Materials chemistry communications. Synthesis of a zeolite NaA membrane". *J. Mater. Chem.*, 2, 1103-1104.
- NAI-QIAN, F., GAI-FEI, P. (2005) "Applications of natural zeolite to construction and building materials in China". *Construction and Building Materials*. 19(8). 579-584.
- NANDI, B.K., UPPALURI, R., PURKAIT, M.K. (2009). "Effects of dip coating parameters on the morphology and transport properties of cellulose acetate–ceramic composite membranes". *Journal of Membrane Science* 330. 246–258.
- NAZILA, E., HOSSEIN, K., DARIUSH, B., (2011). "Synthesis of Nano Particles of LTA Zeolite by Means of Microemulsion Technique". *Iran. J. Chem. Chem. Eng.* Vol. 30.
- NOMURA M., YAMAGUCHI T., NAKAO S.I. (1997). *Silicalite membranes modified by counterdiffusion CVD techniques*. *Industrial Eng. Chem. Research*, 36, 10, 4217-4223.
- NOMURA, M., ONO, K., GOPALAKRISHNAN, S., SUGAWARA, T., AND NAKAO, S. I. (2005). "Preparation of a stable silica membrane by a counter diffusion chemical vapor deposition method". *Journal of Membr. Sci.* 251, 151–158.
- NOVEMBRE, D., DI SABATINO, B. GIMENO, D., GARCIA-VALLÈS, M., MARTÍNEZ-MANENT, S. (2004). "Synthesis of Na–X zeolites from tripolaceous deposits Synthesis of Na–X zeolites from tripolaceous deposits (Crotone, Italy) and volcanic zeolitised rocks (Vico volcano, Italy)" *Microporous Mesoporous Mater.* 75.
- OCCELLI, M. I., KESSLER, H. (1957). *Synthesis of Porous Materials: Zeolites, Clays and Nanostructures*. New York, CRC Press.

- OKAMOTO K., KITA H., KONDO M., MIYAKE N., MATSUO Y., (1996) Membrane for liquid mixture separation. *US Pat. 5 554 286*.
- OKUBO T., WATANABE, M., KUSAKABE, K., MOROOKA, S. (1990). "Preparation of γ -Alumina Thin Membrane by Sol-Gel Processing and Its Characterization with Gas Permeation". *J. Mater. Sci.*, 25, 4822-4827.
- OLEKSIK, M. D., RIMER J. D. (2014). "Synthesis of zeolites in the absence of organic structure-directing agents: factors governing crystal selection and polymorphism". *Reviews in Chemical Engineering. Volume 30, Issue 1, Pages 1–49, ISSN (Online) 2191-0235, ISSN (Print) 0167-8299*, doi: <http://dx.doi.org/10.15/revce-2013-0020>.
- OYAMA, S.T., STAGG-WILLIAMS, S.M. (2011). "Inorganic, Polymeric and Composite Membranes. Structure, function, and other correlations". *Membrane Science and Technology*. 14.
- PABBY, A.K., RIZVI, S.S.H., SASTRE REQUENA, A.M. (2008). *Handbook of Membrane Separations: Chemical, Pharmaceutical, Food, and Biotechnological Applications*. by CRC Press. ISBN 9780849395499.
- PARK, J-H. *et.al.* (2009). "Promising zeolite-type hydrocarbon trap catalyst by a knowledge-based combinatorial approach". *Microporous and Mesoporous Materials* 117. 178–184.
- PASCANU, V., GONZÁLEZ MIERA, G., KEN INGE, A., MARTÍN-MAYUTE, B. (2019) "Metal–Organic Frameworks as Catalysts for Organic Synthesis: A Critical Perspective". *J. Am. Chem. Soc.* 141. 7223-7234.
- PEDERSEN- BJERGAARD, S., HUANG, C., GJELSTAD, A. (2017) "Electromembrane extraction—Recent trends and where to go". *Journal of Pharmaceutical Analysis* 7. 141–147.
- PEREIRA-NUNES, S. (2008). *Organic-Inorganic membranes. Inorganic Membranes: Synthesis, caracterización and Applications*. Membrane Science and Technology. Vol. 13, 121-134.
- PETROV, I., MICHALEV, T. (2012). "Synthesis of Zeolite A: A Review", *НАУЧНИ ТРУДОВЕ НА РУСЕНСКИЯ УНИВЕРСИТЕТ* -, том 51, серия 9.1.
- PIERA, E., SALOMON, M.A., CORONAS, J., MENENDEZ, M., SANTAMARIA, J. (1998). "Synthesis, characterization and separation properties of a composite mordenite/ZSM-5/chabazite hydrophilic membrane". *Journal of Membrane Science*. 149. 99 -114.
- PINA, M.P. *et.al.* (2011). "Zeolite films and membranes. Emerging applications". *Microporous and Mesoporous Materials*. 144. 19-27.

- PINHEIRO, J.M., SALUSTIO, S., VALENTE, A.A., SILVA, C.M. (2018) "Adsorption heat pump optimization by experimental design and response surface methodology". *Applied Thermal Engineering* 138. 849-860.
- Piña-Barba, M.C., Tejeda-Cruz, A., Regalado-Hernández, M.A., Arenas-Reyes, M.I., Martín-Mandujano, S., Montalvo, C. (2004) "Cerámicas mexicanas para cicatrización de piel". *Gaceta Médica de México*.140 (1):7-14.
- PLANK, C.J., ROSINSKI, E.J. Y RUBIN, M.K. (1977). Crystalline zeolite and method of preparing the same. *U.S. Patent* 4.046.859, Mobil Oil Co.
- PIRNGRUBER, G.D., RAYBAUD, P., BELMABKHOUT, Y., CEJKA, C., ZUKAL, A. (2010). "The Role of the Extra-Framework Cations in the Adsorption of CO₂ on Faujasite Y." *Physical Chemistry Chemical Physics*, Vol. 12, 13534.
- PODUVAL, D.G., ROB VAN VEEN, J.A., RIGUTTO, M.S., HENSEN, E.J.M. (2010). "Brønsted acid sites of zeolitic strength in amorphous silica-alumina". *Chemical Communications*. 20, 3466-3468.
- POLAT, E., *et.al.* (2004). "Use of natural zeolite (clinoptilolite) in agriculture". *Journal of Fruit and Ornamental Plant Research*. 12.
- PRASAIA, T.P., WALSHA, K.B., BHATTARAIA, S.P., MIDMOREA, D.J., VANB, T.T.H., MOOREB, R.J., STANLEY, D. (2017) Zeolite food supplementation reduces abundance of enterobacteria. *Microbiological Research* 195: 24–30.
- PRAUSNITZ, J.M. (1995). *Thermodynamics for Separation-Process Technology*. Proceedings of the Conference on Separations, Snowbird, UT.
- QUANTACHROME. "State of the Art zeolite characterization: Argon adsorption at 87.3 k and nonlocal density functional theory (NLDFT)" Power Tech Note 27. [Consulta: febrero 2017] Disponible en Web: < <http://www.titanex.com.tw/webc/images/pdf2/Zeolite-characterization-argon-adsorption-at-87K.pdf> >
- QIAN, K., LI, J., JIANG, J., LIANG, Z., YU, J., XU, R. (2012). "Synthesis and characterization of chiral zeolite ITQ-37 by using achiral organic structure-directing agent". *Microporous and Mesoporous Materials*. 164. 88–92.
- QUICKEL, G.T., (2004). *Improved mesoporous gamma alumina supported membrane for gas and liquid permeation*, Thesis for the degree Master of Science in the Graduate School of the Ohio State University.

- QURESHI, M. AND VARSHNEY, K.G. (1991). *Inorganic ion exchangers in chemical analysis*. CRC.USA. p. 40-41.
- RADOSAVLJEVIC-MIHAILOVIC, A.S., KREMENOVIC, A.S., DOSEN, A.M., ANDREJIC, J.Z., DONDUR, V.T. (2015). "Thermally induced phase transformation of Pb-exchanged LTA and FAU-framework zeolite to feldspar phases". *Microporous and Mesoporous Materials* 201,210–218.
- RAHAMAN, A., HOSEN, MD. R., HENA, M. A., NAHER, U. H. B., MONIRUZZAMAN, M. (2016) "A Study on removal of chromium from tannery effluent treatment of chrome tanning waste water using tannery solid waste". *Int. J. Hum. Capital Urban Manage.* 1(4). 237-242.
- RAMESH, K., SAMMY-REDI, RASHMI, I., BISWAS, K. (2014) "Porosity Distribution, Surface Area, and Morphology of Synthetic Potassium Zeolites: A SEM and N₂ Adsorption Study" *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 00. 1-11.
- RANGNEKAR, N., MITTAL, N., ELYASSI, B., CARO, J., TSAPATSIS, M. (2015). "Zeolite membranes – a review and comparison with MOFs". *Chem. Soc. Rev.* 44. 7128-7154.
- REZAEI, M., ISMAIL, A.F., HASHEMIFARD, S.A., MATSUURA, T. (2014). "Preparation and characterization of PVDF-montmorillonite mixed matrix hollow fiber membrane for gas-liquid contacting process". *Chemical Engineering Research and Design*. 92. 2449-2460.
- RHODES, C.J., (2010). "The properties and applications of zeolites". *Science Progress*. 93. 3, 1-63.
- RIMER, J.D., OLEKSIK, M.D., MALDONADO, M., (2017). *Methods of controlling polymorphism in organic-free synthesis of Na-zeolites and zeolite crystals formed therefrom*. U.S. Patent 0.369.327 A1. University of Houston.
- RIOS, C.A., WILLIAMS, C.D., FULLEN, M.A. (2009). "Nucleation and growth history of zeolite LTA synthesized from kaolinite by two different methods". *Applied Clay Science*, 42, 446-454.
- ROBSON, H., (2001). *Verified Synthesis of Zeolite Materials*, 2nd Revised Edition. Elsevier.
- ROCHA, J., ANDERSON, M. W. (2000). "Microporous Titanosilicates and other Novel Mixed Octahedral-Tetrahedral Framework Oxides". *Eur. J. of Inorg. Chem.* 5. 801-818.
- RODRÍGUEZ-FUENTES, G., BARRIOS, M.A., IRAIZOS, A., PERDOMO, I., CEDRÉ, B. (1997) "Enterex: Anti-diarrheic drug based on purified natural clinoptilolite" *Zeolites*. 19: 441-448
- ROSELL-LAM, M., VILLAR-COCIÑA, E., FRÍAS, M. (2011). "Study on the pozzolanic properties of a natural Cuban zeolitic rock by conductometric method: Kinetic parameters". *Construction and Building Materials* 25, 644-650.

- SALLA CABAU, I., (2005). *Improvement of the properties of zeolites for application in the nitrogen and oxygen separation process and in acid catalysis*. Memoria de Tesis Doctoral, Universitat Rovira i Virgili, Tarragona.
- SANO T., KIZOZUMI, Y., KAWAMURA, M., MIZUKAMI, F., TAKAYA, H. *et. al.* (1991). "Preparation and characterization of ZSM-5 zeolite film". *Zeolites*, 11, 842-845, 1991.
- SÁNCHEZ MORATA, R. *Barcos de ferrocemento*. <https://www.navegar-es-preciso.com/news/barcos-de-ferrocemento/> [Consulta: 10 de enero de 2017]
- SEADER, J. D., HENLEY, E. J., ROPER. (2011). *Separation process principles. Chemical and Biochemical Operations*. John Wiley & Sons. 3rd. Edition.
- SEKHON, B.S., SANGHA, M.K. (2004) "Detergents - Zeolites and enzymes excel cleaning powder". *Resonance*. 34-45.
- SHARMA, S., GHOSHAL, S.K. (2015). "Hydrogen the future transportation fuel: From production to applications". *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 43. 1151–1158.
- SHARMA, P., SONG, J.S., HEE HAN, M., HEE CHO, C. (2016). "GIS-NaP1 zeolite microspheres as potential water adsorption material: Influence of initial silica concentration on adsorptive and physical/topological properties". *Scientific Reports* volume 6, Article number: 22734.
- SHIM, J., *et.al.* (2018). "Detection of Methylation on dsDNA using Nanopores in MoS₂ Membrane" *Nanoscale*. 12; 9(39): 14836–14845.
- SHERMAN, J. D. (1999). *Synthetic zeolites and other microporous oxide molecular sieves*. Proc. Natl. Acad. Sci. USA 96.
- SHU, Q., YANG, B., YUAN, H., QING, S., ZHU, G. (2007). "Synthesis of biodiesel from soybean oil and methanol catalyzed by zeolite beta modified with La³⁺". *Catalysis Communications*. 8. 2159–2165.
- SILVA, L.L.O., VASCONCELOS, D.C.L., NUNES, E. H.M. *et. al.* (2012). "Processing, structural characterization and performance of alumina supports". *Ceramics International* .38, 1943 – 1949.
- SIMANCAS, R., JORDÁ, J. L., REY, F., CORMA, A., CANTÍN, A., PERAL, I., POPESCU, C. (2014). "A new microporous zeolitic silicoborate (ITQ-52) with interconnected small and medium pores" *Journal of the American Chemical Society*, 136 (9), 3342–3345.
- SING, K.S.W., ROUQUEROL, J. (1997) *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, vol.1, VCH, Weinheim, 1997, p. 427. Editors Ertel, J.G., KnoÈzinger, H., Weitkamp, J.

- SING, K.S.W. (1989). "The use of gas adsorption for the characterization of porous solids". *Colloids and Surfaces*. V31, 1, 113-124.
- SINHA, M.K., PURKAIT, M.K. (2013). "Increase in hydrophilicity of polysulfone membrane using polyethylene glycol methyl ether". *Journal of Membrane Science*. 437. 7-16.
- SMART, S., VENTE, J.F., DINIZ DA COSTA, J.C. (2012). "High temperature H₂/CO₂ separation using cobalt oxide silica membranes". *International Journal of Hydrogen Energy*, 37, 12700 – 12707.
- SOLÍS FERNÁNDEZ, P. (2011). *Modificación superficial de materiales de carbono: grafito y grafeno*. Memoria de Tesis Doctoral. Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica. Universidad de Oviedo.
- SONG, Y.J., SUN, P., HENRY, L.L., SUN, B.H. (2005). "Mechanisms of structure and performance controlled thin film composite membrane formation via interfacial polymerization process" *J. Membr. Tech.*, 251, 67-79.
- SOUZA, V.C., QUADRI, M.G.N. (2013). "Organic-inorganic hybrid membranes in separation processes: a 10-year review". *Brazilian Journal of Chemical Engineering*. 30. 04. 683 – 700.
- STEIN, H.A., (1969). *Aluminosilicate zeolite in a synthetic resin bonded abrasive article*. U.S. Patent 3,469,959. Carborundum Co.
- STORK, S., BRETINGER, H., MAIER, W.F., (1998) "Characterization of micro and mesoporous solids by physisorption methods and pore-size analysis" *Applied Catalysis A: General* 174, 137-146.
- SRINIVASAN, N.R., SHANKAR, P.A., BANDYOPADHYAYA, R. (2013). "Plasma treated activated carbon impregnated with silver nanoparticles for improved antibacterial effect in water disinfection". *Carbon*, 57, 1 -10.
- STRATHMANN, H. (2006). *Introduction to membrane Science and Technology*. Department of Chemical Engineering. University of Colorado.
- STRZEMIECKA, B., VOEKEL, A., KASPERKOWIAK, M. (2010). "Characterization of zeolites as potential new generation fillers in abrasive articles. Physicochemical properties of zeolites and their interactions with resins". *Colloids and Surfaces A Physicochemical and Engineering Aspects* 372 (1). 80-85.
- SUBOTIC, B., BRONIC, J., (2003) "Theoretical and Practical Aspects of Zeolite Crystal Growth". *Handbook of Zeolite Science and Technology*. 31.
- SUN, J., BONNEAU, C., CANTIN, A., CORMA, A., et. al. (2009). "The ITQ-37 mesoporous chiral zeolite" *Nature*. 458. p.1154-1157. .

- SUZUKI, H., (1987a). *Composite membrane having a surface layer of an ultrathin film of cage-shaped zeolite and process for production thereof*, US patent 4,699.892. Hiroshi Suzuki.
- Suzuki F., Onozato K., Kurokawa Y. (1987b). "Gas permeability of a porous alumina membrane prepared by the sol-gel process (aluminium iso-propoxide)". *J. Non-Cryst. Solids*, 94(1), 160-16.
- SZEREMENT J., AMBROZEWICZ-NITA, A., KEDZIORA, K., PIAZEK, J. (2014). *Use of zeolite in agriculture and environmental protection. A short Review*. Institute of Agrophysics PAS, Lublin, Poland, Department of Physical Chemistry of Porous Material. UDC 666.96: 691.54.
- SZOSTAK, R. (1989). *Molecular Sieves, Science and Technology*. Weitkamp, J. J. (Ed). Springer, Berlin.
- TALTIER, M., MUNZ, G., HENNINGER, S.K. (2018) "Relation of water adsorption capacities of zeolites with their structural properties". *Microporous and Mesoporous Materials*. 264. 70-75.
- TAMBURINI, A., TEDESCO, M., CIPOLLINA, A., *et. al.* (2018). "Reverse electrodialysis heat engine for sustainable power production". *Applied Energy* 206. 1334–135.
- TAVOLARO, E., DRIOLI, E. (1999). "Zeolite membranes". *Advanced Materials*. 11. 975.
- TOPSOE, N., PEDERSON, R., DEROUANE, E.G. (1981). "Infrared and temperature-programmed desorption study of the acidic properties of ZSM-5-type zeolites". *J. Catal.*, 70, 41.
- TREACY, M. M., HIGGINS, J. B., *Collection of simulated XRD Powder Patterns for Zeolites.*, Published on behalf of the Structure Commission of the International Zeolite Association, 2001, Fourth Revised Edition, Elsevier.
- TSAI, T.C., *et.al.* (2005). "Benzene hydrogenation over Pt/siliceous zeolites." *Studies in Surface Science and Catalysis*, volume 158. 1929 – 1936.
- TSAPATSIS M., GAVALAS G.R. (1999). "Synthesis of porous inorganic membranes", *MRS Bulletin*, 1, 30-35.
- TSINTSKALADZE, G., EPRIKASHVILI, L., MUMLADZE, N., GABUNIA, V., SHARASHENIDZE, T., ZAUTASHVILI, M., KORDZAKHIA, T., SHATAKISHVILI, T. (2017) "Nitrogenous zeolite nanomaterial and the possibility of its application in agriculture". *Annals of Agrarian Science* 15. 365-369.
- TOWNSEND, R.P. (1986) "Ion exchange in zeolites: some recent developments in theory and practice". *Pure & Appl. Chem.*, Vol. 58, pp. 1359-1366.
- TOWNSEND, R.P., COKER, E. N. (2001) "Ion exchange in zeolites". *Studies in Surface Science and Catalysis*. 137: 467-524.

- UCHYTIL, P. (1996). "Pore-size determination in the separation layer of a ceramic membrane using the permeation method" *J. Mater. Sci.* 31. 6293-6298.
- UHLHORN, R.J.R., KEIZER K., Y BURGGRAAF A.J., (1992). "Gas transport and separation with ceramic membranes. Part I. Multilayer diffusion and capillary condensation" *J. Membrane Sci.*, 66, 259-269.
- UHLHORN, R.J.R., ZASPALES, V.T., KEIZER, K., *et. al.* (1992). "Synthesis of ceramic membrane". *J. Mater. Sci.* 27, 538-552.
- URRUTIA F; GENER M. *Memorias 3^{ra} Conferencia Internacional sobre ocurrencia y usos de las zeolitas naturales. Zeolites'91.* La Habana, 1991.
- UZIR M.H. (2015). "Enantioselective Separations, Membrane Operations". In: Drioli E., Giorno L. (eds) *Encyclopedia of Membranes*. Springer, Berlin, Heidelberg.
- VANDEZANDE, P. Next generation pervaporation membranes in Pervaporation, Vapour Permeation and Membrane Distillation. Principles and Applications. A volume in Woodhead Publishing Series in Energy. Editado por Angelo Basile, Alberto Figoli and Mohamed Khayet. 2015. ISBN: 9781782422464.
- VADGAMA, P., MANDLER, D., (2013) "Characterization of thin films and membranes". *Anal. Bioanal Chem* 405. 1433-1434.
- VALERDI PÉREZ, M., (1999). *Caracterización, evaluación y optimización de una planta de desalación por Electrodialisis reversible*. Memoria de Tesis Doctoral. Departamento de Física. Universidad de Murcia.
- VAN BEKKUM, H., FLANIGEN, E. M., JACOBS, P. A. AND JANSEN, J. C. (2001). "Introduction to zeolite science and practice". In *Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier Science Publishers, Amsterdam 137: 469 - 472.
- VAN DER GAAG, F. J. (1987). *ZSM-5 type zeolites: Synthesis and use in gasphase reactions with ammonia*, Tesis de Ingeniería, Technische Universiteit.
- VAN GESTEL, T., VANDECASTEELE, C., BUEKENHOUDT, A., *et. al.* (2002). "Alumina and titania multilayer membranes for nanofiltration: preparation, characterization and chemical stability", *Journal of Membrane Science* 207. 73–89.
- VAN SANTEN, R.A., KEIJSER, J., OOMS, G., KORTBEEK, A.G.T.G. (1986). "The role of interfacial energy in zeolite synthesis". *Studies in Surface Science and Catalysis*. 28. 169-175.

- VAN VU, D., MIYAMOTO, M., NISHIYAMA, N. *et. al.* (2006). "Selective formation of para-xylene over H-ZSM-5 coated with polycrystalline silicalite crystal". *Journal of Catalysis* 243, 389–394.
- VANTHOF J.A. *et. al.* (1992). "Preparation of asymmetric gas separation membranes with high selectivity by a dual-bath coagulation method", *J. Membrane Sci.*, 70, 17-30.
- VATANPOUR, V., SIAVASH MADAENI, S., RAJABI, L., *et.al.* (2012) "Boehmite nanoparticles as a new nanofiller for preparation of antifouling mixed matrix membranes". *J. Membr. Sci.* 401-402, 132-143.
- VERMEIREN, W., GILSON, J. P. (2009). "Impact of Zeolites on the Petroleum and Petrochemical Industry". *Top. Catal.*, 52, 1131-1161.
- VIRICELLE, J.P., *et.al.* (2006). "Selectivity improvement of semi-conducting gas sensors by selective filter for atmospheric pollutants detection". *Materials Science and Engineering C* 26. 186 – 195.
- VONCKEN J.H.L., LIJZENG C., KUMAR K.P., *et. al.* (1992) "New method for the measurement of stress in thin drying gel layers, produced during the formation of ceramic membranes", *J. Mater. Sci.*, 27, 472-478.
- WADLINGER, R.L., KERR, G.T. Y ROSINSKI, E.J. (1967). *Catalytic composition of a crystalline zeolite*. US Patent 3.308.069, Mobil Oil Corporation.
- WADLINGER, R.L., ROSINSKI, E.J. Y PLANCK, C.J. (1968). *Synthetic Zeolite*. US Patent 3.375. 205, Mobil Oil Corporation.
- WAKIHARA, T., KOHARA, S., SANKAR, G., SAITO, S., SANCHEZ-SANCHEZ, M., OVERWEG, A.R., FAN, W., OGURA, M., AND OKUBO, T. (2006) "A new approach to the determination of atomic-architecture of amorphous zeolite precursors by high-energy X-ray diffraction technique". *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 8, 224–227.
- WANG, X., SHI, F., HUANG, W., FAN, C. (2012). "Synthesis of high quality TiO₂ membranes on alumina supports and their photocatalytic activity", *Thin Solid Films* 520, 2488 - 2492.
- WANG, K., VINEYARD, E.A. (2011) "New Opportunities for Solar. Adsorption Refrigeration_ Technical Feature". *ASHRAE Journal*. 14-24.
- WARD, J.W. (1967). "The nature of active sites on zeolites: I. The decationated Y zeolite", *Journal of Catalysis*, 9, 225 – 236.
- WASEDA, Y., MATSUBARA, E., SHINODA, K.(2011). X Ray Diffraction Crystallography. Introduction, Examples and Solved Problems. Senday Japan. ISBN 978-3-642-16635-8. <http://www.springer.com/978-3-642-16634-1>.

- WATCHER, W.A., (1981) *Method of ion exchange zeolites*. US Patent. 4.346.067 A. Exxon Research Engineering Co. 1981.
- WEI, P., HUA CHENH, L., ZHANG, L., HUA XU, X., CHEN, H.L., GAO, C.J., (2014). "A review of membrane technology for bioethanol production". *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 30. 388–400.
- WEIGEL, O., STEINHOFF, E. (1925). "Adsorption of organic liquid vapors by chabazite Z". *Kristallogr.*, 61, 125.
- WEITKAMP, J. (2000). "Zeolite and Catalys", *Solid State Ion.* 131, 175.
- WILSON, S.T., LOK, B.M., FLANIGEN, E.M. (1982a). *Crystalline metallophosphate compositions*. US. Patent. 4,310,440. Union Carbide Co.
- WILSON, S.T., LOK, B.M., MESSINA, C.A., CANNAN, T.R., FLANIGEN, E.M. (1982b). "Aluminophosphate molecular sieves: a new class of microporous crystalline inorganic solids". *J. Am. Chem. Soc.* 104, 1146 – 1147.
- WILSON, S.T., OAK, S., FLANIGEN, E.M., PLAINS, W. (1986), *Crystalline metal aluminophosphates*, U.S. Patent 4,567,029. Honeywell UOP LLC.
- WINSTON, W.S., SIRKAR, K.K. (1992). *Membrane Handbook*. ISBN: 978-1-4613-6575-4.
- Kim W.-G., Nair S. (2013). "Membranes from nanoporous 1D and 2D materials: A review of opportunities, developments, and challenges" *Chem. Eng. Sci.* 104. 908-924.
- XOMERITAKIS G., LIN Y.S. (1994). "Chemical vapor deposition of solid oxides in porous media for ceramic membrane preparation. Comparison of experimental results with semianalytical solutions". *Ind. & Eng. Chem. Res.*, 33, 2607-261.
- XING-DONG, L., YI-PN, W., XUE-MIN, C., YAN, H., JIN, M. (2014). "Influence of synthesis parameters on NaA zeolite crystals". *Powder Technology*. 243. 184-193.
- XU, X., ZHAO, X., SUN, L, LIU, X. (2008). "Adsorption separation of carbon dioxide, methane, and nitrogen on H β and Na-exchanged β -zeolite" *Journal of Natural Gas Chemistry* 17, 391–396.
- Yamagashi, I., Nagaishi, R., Kato, C., Morita, K, et. al. (2014). "Characterization and storage of radioactive zeolite waste" *Journal of Nuclear Science and Technology*. 51(7-8): 1044-1053.
- YAN, Y., BEIN, T. (1995). "Zeolite Thin Films with Tunable Molecular Sieve Function". *J. Am. Chem. Soc.* 117, 9990 - 9994.

- YAN, Y., DAVIS, M.E., GAVALAS, G.R. (1997). "Preparation of highly selective zeolite ZSM-5 membranes by a post-synthetic coking treatment", *J. Membr. Sci.* 123 p.95.
- YANG, H., WALTON, R.I. Antonijevic, S., Wimperis, S., and Hannon, A.C. (2004). "Local order of amorphous zeolite precursors from $^{29}\text{Si}[1\text{H}]$ CPMAS and ^{27}Al and ^{23}Na MQMAS NMR and evidence for the nature of medium-range order from neutron diffraction" . *Journal. Phys. Chem. B*, 108, 8208-821.
- YANSHUO LI, YANG, W. (2008). "Microwave synthesis of zeolite membranes: A review". *Journal of Membrane Science* 316, 3–17.
- YILMAZ, B., RUKHAN, N., MÜLLER, U. (2012). "Industrial Outlook on Zeolites and Metal Organic Framework". *Chinese Journal of Catalysis*, 33, 3 – 10.
- YU, J., (2007). *Synthesis of Zeolites*, Chapter 3 en Herman Van Bekkum, A. Corma, and Jiri Cejka, Introduction to Zeolite Science and Practice. Third Ed. (Studies In Surface Science And Catalysis). Vol. 168. 1094, AE Amsterdam: Elsevier Science.
- ZARSHENAS, K., RAISI, A., AROUJALIAN, A. (2016). "Mixed matrix membrane of nano-zeolite NaX/poly (ether-block-amide) for gas separation applications". *J. Membr. Sci.* 510, 270-283
- ZASPALIS V.T. VANPRAAG, W., KEIZER, K., ROSS, J.R.H., BURGGRAAF, A.J. (1992). "Synthesis and characterization of primary alumina, titania and binary membranes", *J. Mater. Sci.*, 27(4), 1023-1035.
- ZATTA, A., CLERICI, R., FACCHETTI, E., MATTIOLI, P., RABAIOLI, M.R., RADICI, P., AIELLO, R., CREA, F., et al., (1998). "Zeolite AX - A New Zeolite Builder for Detergents", XXVII. *Jornadas del Comité Español de la Detergencia*.
- ZHANG, J., DONG, J. (2005). "Zeolite-Fiber Integrated Optical Chemical Sensors for Detection of Dissolved Organics in Water". *Langmuir*, 21 (19), 8609–8612.
- Zhang, X., Tang, D., Zhang, M., Yang, R. (2013) "Synthesis of NaX zeolite: Influence of crystallization time, temperature and batch molar ratio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ on the particulate properties of zeolite crystals". *Powder Technology* 235. 322-328.
- ZHAO, H., VANCE, G.F., GANJEGUNTE, G.K., URYNOWICZ, M.A. (2008) "Use of zeolites for treating natural gas co-produced waters in Wyoming, USA" *Desalination* 228, 263-276.
- ZINADINI, S., ZINATIZADEH, A.A., RAHIMIB, M., et. al. (2014) "Preparation of a novel antifouling mixed matrix PES membrane by embedding graphene oxide nanoplates". *J. Membr. Sci.* 453, 292-301.

Anexo

1

**Desarrollo de un soporte cerámico de
alúmina**

ANEXO 1: Desarrollo de un soporte cerámico de alúmina

1. Introducción

Como es conocido, los materiales cerámicos de alta alúmina manifiestan buenas propiedades mecánicas, alta resistencia química y térmica, pudiendo ser empleados en una amplia variedad de aplicaciones en las cuales están expuestos a altas temperaturas, choques térmicos, ambientes agresivos, etc.

Las membranas zeolita/polisulfona desarrolladas a lo largo de este trabajo, carecen de las necesarias propiedades mecánicas para los ambientes de ensayo y trabajo. Es por lo anterior que se decidió la preparación de un soporte poroso que pueda permitir el uso y caracterización de estas membranas. Además, hay que indicar que en un principio se pensó en la posibilidad, incluso de soportar/sintetizar las zeolitas sobre soportes de este tipo, no obstante, tras arduos trabajos se pasó a la tarea de obtener las membranas mixtas zeolita-polisulfona y emplear estos materiales macroporosos de alúmina como soportes mecánicos de las membranas.

Los discos cerámicos desarrollados en base a materiales policristalinos de Al_2O_3 , conformados por prensado y posterior sinterización. Su estructura de poros puede ser controlada por variación de la granulometría de los componentes y aditivos de partida (si los hubiese), la forma de conformado y los ciclos de cocción. En la elección de la alúmina se han considerado entre otros aspectos su estabilidad química y térmica.

2. Objetivo

- Desarrollar un soporte cerámico macroporoso, de alta alúmina, que sirva para sustentar a las membranas de matriz mixta zeolita/polisulfona, tanto durante los ensayos de permeabilidad a los gases y líquidos, como en la depuración de aguas.

3. Preparación de los discos soportes de alta alúmina

Se emplearon para su confección los siguientes materiales:

Alúmina DK-206 (Martinswerk, Alemania). Se ha elegido esta alúmina, con un tamaño partícula nominal de 6 μm . ya que con este tamaño y suponiendo un empaquetamiento hexagonal compacto, y con un modelo esférico, conduciría a una porosidad próxima a 1 μm . adecuada para el objetivo inicial de tratar de depositar la zeolita en sus poros y el posterior de soportar las membranas mixtas de Zeolita-Polisulfona.

Alcohol polivinílico como ligante (Optapix PAF 35, Schimmer & Schwarz. Alemania) en una proporción 10% en peso. Su efectividad como ligante temporal radica en la formación de fuerzas adhesivas entre las partículas de alúmina a la vez que contribuye al mejoramiento de la plasticidad. Una vez mezclados los polvos de alúmina con el Optapix, la mezcla se prensó en un troquel de forma cilíndrica con una presión de 125 MPa para la obtención de discos y sometidos a cocción con una velocidad de calentamiento de $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ hasta alcanzar la temperatura desde 1450 hasta 1650°C y tiempos de estancia de 120 min.

4. Caracterización del soporte de alúmina.

A continuación, se describe tanto la caracterización de las materias primas como los discos obtenidos.

4.1. Caracterización de la materia prima

La figura A1.1 muestra la distribución del tamaño de partícula para la alúmina DK-206, la cual se va empleó como materia prima en la confección de los soportes cerámicos. Se observa una distribución monomodal con un rango de tamaños entre 1 y 60 μm , con un valor medio de 7.5 μm ,

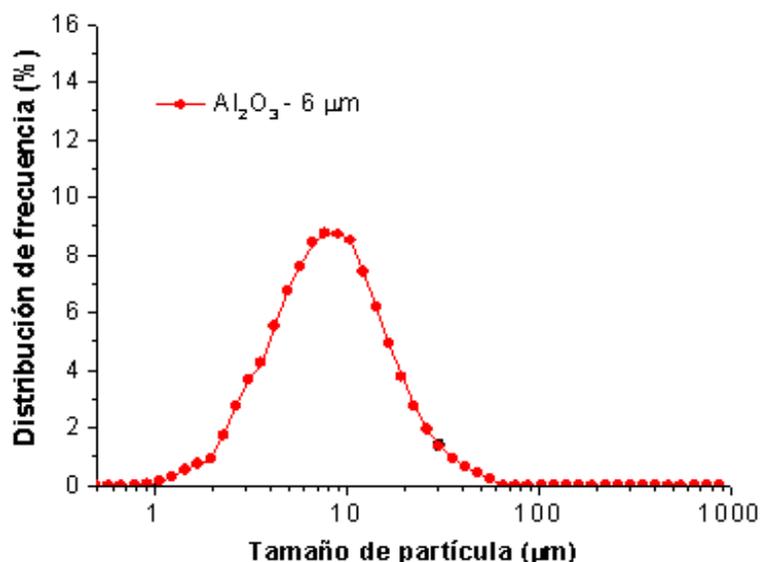


Figura A1.1. Distribución del tamaño de partículas de la alúmina DK-206.

El valor de superficie específica de la Alúmina ha sido $1,3\text{ m}^2/\text{g}$, es comparativamente alto respecto de otras alúminas comerciales. Este valor permite predecir una reactividad media-alta en los procesos de sinterización.

4.1.1. Estudio dilatométrico

La dilatometría es la técnica que se encarga del estudio de las variaciones de las dimensiones de un cuerpo en función de la temperatura. Gracias a sus buenos resultados, la dilatometría es una de las principales técnicas para realizar el diseño de ciclos de cocción.

El estudio dilatométrico de la muestra se ha llevado a cabo mediante un dilatómetro SETARAM TMA Setsys 16/18 (Francia). En este equipo, el soporte y el palpador empleados son de alúmina. El dilatómetro puede alcanzar una temperatura de 1800°C, en atmósfera oxidante o neutra, y posee una sensibilidad de 0.01 μm . Las medidas se han realizado usando probetas plano-paralelas, con el fin de que las contracciones o expansiones de la muestra sean detectables correctamente por el palpador. El estudio se ha realizado a una velocidad de calentamiento de 5 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, hasta los 1650°C.

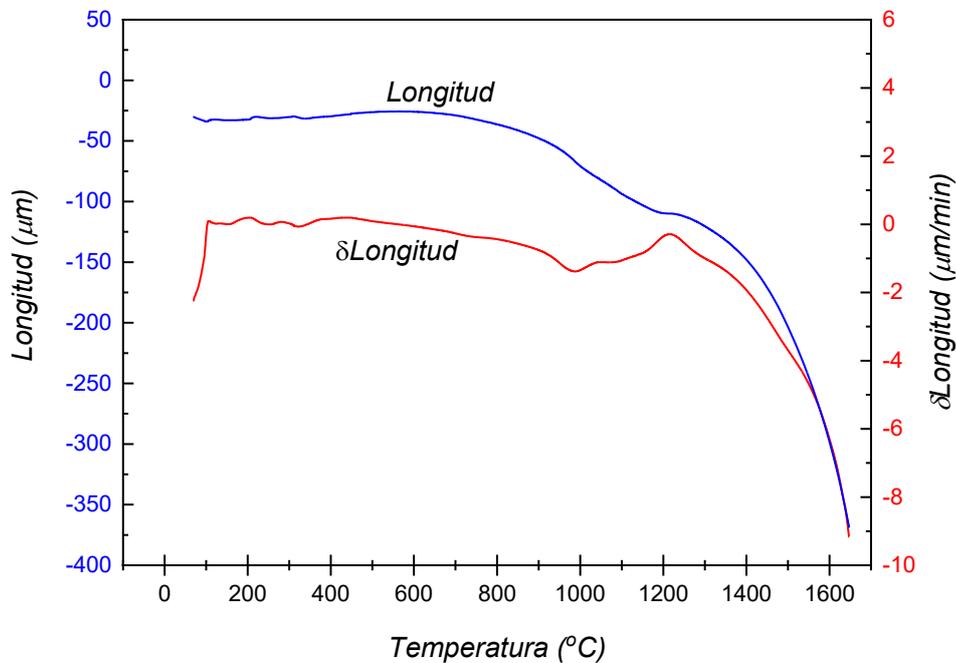


Figura A1.2. Resultados del estudio dilatométrico de la alúmina DK-206. La línea azul corresponde a la contracción y la roja a la velocidad de contracción.

En la figura A1.2 se muestra el resultado obtenido. Se observa una contracción inicial alrededor de los 600°C, que se considera debido a la eliminación del ligante que se ha empleado en grandes cantidades (10%) para lograr resistencia mecánica en verde suficiente para el manejo de los discos antes de la cocción.

No obstante, lo más notable es el efecto centrado alrededor de los 1550 $^{\circ}\text{C}$, que se corresponde con la sinterización propiamente dicha. Es importante indicar que se aprecia el inicio de los procesos

de contracción relativos a la sinterización a partir de 1450 °C y su máxima velocidad alrededor de los 1550 °C.

4.2. Estudio de ajuste de la temperatura de sinterización

La densidad, el volumen y tamaño de poro dependerá del ciclo de sinterización. Con objeto de ajustar la temperatura de sinterización, se realizaron tratamientos térmicos a temperaturas entre 1450°C y 1650°C (Ver tabla A1.1).

4.2.1. Distribución del tamaño de poros en los soportes

Para el estudio de la distribución del tamaño de poros en los soportes se ha utilizado un porosímetro de mercurio Autopore II 9215 (Micromeritics, EEUU), con un rango de presiones de intrusión de Hg en el intervalo 1.33 – 414 MPa. En un penetrómetro de 4 cm³, en el cual se introdujeron las muestras previamente desgasificadas a temperatura ambiente hasta una presión de $4 \cdot 10^{-3}$ MPa durante 5 min. Se tomaron 200 puntos experimentales en todo el rango de presiones

En la figura A1.3 se muestra la distribución del tamaño de poros del soporte, luego de la cocción a 1600°C, en la que se aprecia una distribución mono modal, atendiendo en cierta medida a aspectos de la distribución de tamaño de partícula mono modal de la materia prima de partida. Los poros se encuentran en el rango de tamaños de entre 0.4 μm y 2 μm.

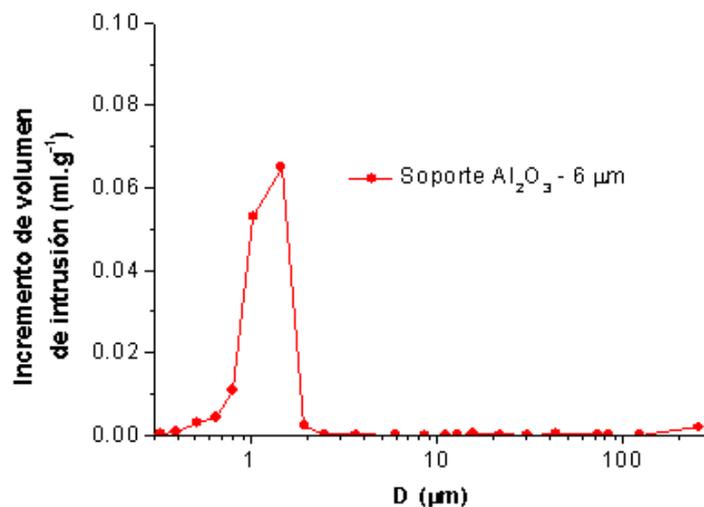


Figura A1.3. Distribución del tamaño de poros de los soportes de Al₂O₃ – 6 μm sinterizados a 1600°C

La tabla A1.1 permite observar que en el intervalo entre 1450 °C y 1650 °C el soporte no experimenta variaciones del tamaño de poros con el aumento de temperatura, pero decrece su porosidad. Esto está relacionado con los procesos de densificación que tienen lugar a partir de esta última temperatura.

Con estos resultados se decidió que los ciclos de cocción se efectuasen a la temperatura de 1450°C, ya que:

- a) Las diferencias en tamaño de poro no son significativas.
- b) La porosidad es la más elevada, que es coherente con el inicio de la contracción y formación de los cuellos, pero sin grandes niveles de densificación.
- c) A esta temperatura las piezas presentan una adecuada manejabilidad y resistencia a la presión de gas en los ensayos de permeabilidad.

Tabla A1.1. Tamaño medio de poro y volumen de porosidad de los soportes de Al₂O₃ – 6 μm a distintas temperaturas

Temperatura de sinterización (°C)	Tamaño medio de poro (μm)	Porosidad (%)
1450	1,2 ± 0,1	40 ± 1
1500	1,2 ± 0,1	37 ± 1
1550	1,1 ± 0,1	37 ± 1
1600	1,2 ± 0,1	36 ± 1
1650	1,2 ± 0,1	33 ± 1

4.2.2. Permeabilidad al N₂ de los soportes cerámicos

La influencia de la resistencia de los soportes cerámicos sobre la permeabilidad del sistema a los gases es evaluada a través de su interacción con un flujo de gas nitrógeno según la metodología expuesta en el epígrafe 3.3.11 de este trabajo. En la figura A1.4. se muestra la dependencia entre la diferencia de presión entre las caras del soporte cerámico y el flujo volumétrico por unidad de superficie.

En general, el flujo de N₂ aumenta linealmente con el incremento de la diferencia de presión como fuerza motriz entre las caras del soporte cerámico, resultado que está en correspondencia con el tamaño de poros y el estado de sinterización del soporte. Desde este punto de vista, el transporte de gas N₂ a través de la estructura porosa del soporte cumple con la ley de Darcy, indicando que el soporte exhibe una alta permeabilidad a este gas.

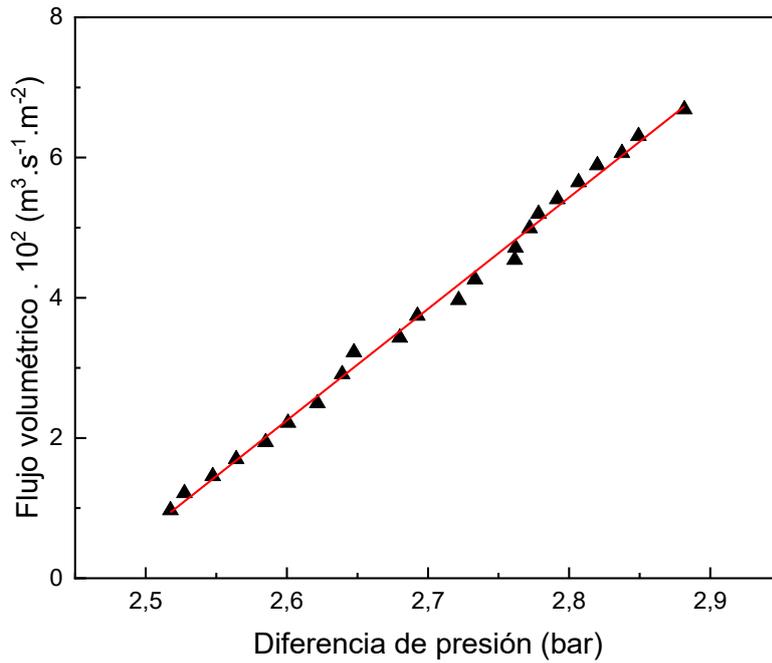


Figura A1.4. Evolución del flujo de N₂ en función de la diferencia de presión entre ambas caras del sustrato cerámico.

Estos resultados, serán tenidos en consideración en el instante de evaluación de la intervención del soporte cerámico en los diferentes sistemas, por su implicación para los ensayos de permeabilidad de la matriz zeolita/polisulfona,.

4.2.3. Resumen de las características físicas de los discos

Discos cerámicos de alta alúmina han sido desarrollados con el objetivo de ser empleados como sustratos en diferentes partes del trabajo de tesis. El resumen de las características físicas de los discos conformados se presenta en la tabla 2.

Tabla A1.2. Resumen de las características físicas de los discos soportes:

Característica	Valor
Diámetro (mm)	35
Espesor (mm):	4
Tamaño medio de poros (µm)	(1,2±0,1)
Porosidad (%)	40

5. Conclusiones

Se ha desarrollado un soporte cerámico de alta alúmina con unas adecuadas propiedades mecánicas. El estudio de su permeabilidad al gas N_2 , muestra que este soporte posee una permeabilidad de tal orden, que su inclusión como soporte cerámico para soportar las membranas de matriz mixta en modo alguno puede afectar la permeabilidad de estas membranas a los gases y si contribuir a la realización de los experimentos de caracterización de las mismas.

Anexo

2

Valoración de la zeolita LTA como adsorbente para la eliminación de metales pesados

ANEXOS 2. Valoración de la zeolita LTA como adsorbente para la eliminación de metales pesados.

1. Introducción

El empleo del cobre en diferentes esferas y operaciones de la industria, tales como la fabricación de placas de circuitos impresos, la industria electrónica, el trefilado, el pulido de cobre, la fabricación de pinturas en conservantes de la madera, las operaciones de impresión, su uso en esmaltes y vidriados en la industria cerámica, etc., y el empleo de algunas de sus sales, especialmente su presentación en forma de sulfatos para diferentes productos, da lugar a su dispersión en el medio ambiente, lo que supone contaminaciones agudas y resultados adversos para el ecosistema.

Por otra parte, el creciente empleo del Cr_2O_3 en aleaciones en la industria aeroespacial, en la industria automovilística, en la producción de materiales refractarios, en productos abrasivos, en recubrimientos, esmaltes, etc., hace más susceptible el aumento de la probabilidad de contaminación de suelos y afluentes hídricos, con las subsiguientes consecuencias negativas para el medio ambiente y los seres vivos.

2. Objetivo

- Estudiar las potencialidades de los materiales inorgánicos zeolíticos dispersos del tipo Na-LTA en la eliminación de metales pesados.

Este objetivo está relacionado con la evaluación de las potencialidades del material microporosa obtenido en la eliminación de metales pesados. Los cationes objeto del ensayo serán el Cu^{2+} y el Cr^{3+} .

3. Metodología experimental

Este estudio se realiza para comprobar las posibilidades del material obtenido vía síntesis hidrotérmica en la remoción de metales pesados. Se toman como referencia dos soluciones para la realización del ensayo, una de cobre y otra de cromo, debido a la inferencia que estos cationes presentan en la industria cerámica y en otras, y a las posibilidades de su inmovilización posterior a través de la vitrificación, ya que pueden pasar a ser parte integrante de la matriz de los vidriados y esmaltes.

Como soluciones de ensayo se emplearon concentraciones de sales de nitrato del metal objeto de interés, disueltas en agua desionizada, con valores superiores a los considerados críticos, observados en mediciones reportadas en la literatura [Rahaman, Dhungana] para Cr(III) de aguas residuales en tenerías y para Cu(II) de aguas residuales municipales [Biswas]. Estas concentraciones

fueron las siguientes: una concentración de 0,02N en la disolución con iones Cu^{2+} y una concentración de 0,05 N en la disolución con iones Cr^{3+} .

Los intercambios iónicos fueron llevados a cabo empleando 100 ml de la solución acuosa conteniendo iones Cu^{2+} a la que se adicionó 1 g de producto zeolítico, para una relación solución de la sal: sólido activo: 100:1 y una relación 300:1 en el estudio de remoción de los iones Cr^{3+} mediante el empleo de 300 ml de la solución por 1 g de zeolita.

El ensayo fue realizado a una temperatura de $(25 \pm 2)^\circ\text{C}$ con agitación continua a 180 rpm, por intervalos de 0.5, 1, 2, 4, 8 y 24 horas. Transcurridos estos intervalos, las muestras fueron filtradas al vacío. Las aguas fueron almacenadas a 4°C y los sólidos secados en estufa a 50°C para su análisis posterior.

La eficiencia de la eliminación fue evaluada en cada intervalo de tiempo según la relación:

$$R(\%) = \left[\frac{C_o - C_{eq}}{C_o} \right] \cdot 100 \quad (7.1)$$

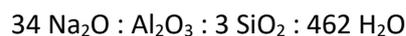
Siendo:

C_o : concentración inicial

C_{eq} : supuesta concentración de equilibrio.

El proceso de agitación continua tiene, en primer lugar, el objetivo de garantizar que la fase activa no se deposite paulatinamente en el fondo del recipiente en función de su densidad. Por otra parte, permite igualmente garantizar una homogeneidad de la dispersión, a la vez que una mayor interacción entre la solución de la sal y las partículas de zeolita dispersas.

El estudio cinético de la eliminación de iones Cu^{2+} y Cr^{3+} de soluciones acuosas fue llevado a cabo en diferentes intervalos de tiempo de contacto, a una temperatura de $(25 \pm 2)^\circ\text{C}$ con agitación continua a 180 r.p.m., para lo cual se emplearon gránulos de zeolita LTA, obtenidos por tratamiento hidrotermal de un gel de síntesis en un intervalo de 75 min a una temperatura de 100°C cuyo gel de síntesis contenía las siguientes relaciones molares de partida:



Posterior al ensayo, los gránulos de zeolita LTA han sido recuperados de las soluciones acuosas por filtración al vacío, las aguas residuales almacenadas a 4°C y los sólidos secados en estufa, para su posterior análisis.

4. Resultados y discusión de los resultados

4.2. Remoción de iones Cu^{2+} en soluciones diluidas

Para la remoción de iones Cu^{2+} en soluciones diluidas, se emplearon 100 ml de una disolución 0,02 N de Nitrato de Cobre, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, MERCK y 1 g de zeolita, para una relación disolución de la sal/sólido activo de 100:1. El pH de la disolución medido con ayuda de un pHmetro portátil Hanna, antes de la adición de la zeolita, fue de 4.7 y se consideró adecuado para los propósitos del experimento.

Según Barakat [Barakat 2008], el papel del pH de la solución debe ser tenido en cuenta. En sus estudios acerca de este aspecto, refiere que un incremento del pH de la solución puede influir en la formación de diferentes especies hidroxiladas, cuando las especies hidroxiladas son las predominantes a $\text{pH} > 6$. Esto no sucede en nuestro caso, porque el pH determinado es inferior a 6.

Barakat propone la reacción [Barakat 2008]:



Barakat fundamenta su propuesta en la constante de hidrolisis de diferentes iones metálicos, considerando las especies de los metales que se espera tengan lugar en el rango del pH de trabajo. En las condiciones de pH en que se ha realizado el experimento ($\text{pH} < 6$) y la concentración de la solución, no tiene sentido considerar los efectos de nucleación. Los iones de Cu^{2+} en soluciones acuosas son más estables en medios con pH entre 2 y 4.5, por tanto, dentro del rango de error de la medición de pH, no se examina una posible precipitación y, por consiguiente, la disminución de la concentración de Cu^{2+} sólo es atribuible a los procesos de adsorción e intercambio iónico.

La curva de la Figura A2.1, muestra los resultados del estudio de la eliminación de iones Cu^{2+} en soluciones diluidas por intercambio catiónico, en función del tiempo de contacto entre la disolución con iones Cu^{2+} y la zeolita Na-LTA, a una temperatura de $(25 \pm 2)^\circ\text{C}$ y agitación a 180 r.p.m.

Debemos señalar que, una vez transcurridas dos horas, se han eliminado prácticamente todos los cationes Cu^{2+} de la solución, alcanzando una adsorción próxima al 99%, lo que era ciertamente previsible, si se estima la capacidad teórica de intercambio de la zeolita objeto de estudio y si se reconoce a la capacidad de intercambio catiónico de una zeolita como la magnitud característica del proceso de intercambio. Esta magnitud se valora en términos de cationes intercambiables equivalentes por gramo de zeolita; entendiendo como cationes intercambiables aquellos que, con mayor o menor facilidad, pueden ser reemplazados por otros cationes en soluciones acuosas sin afectar la estructura de la red.

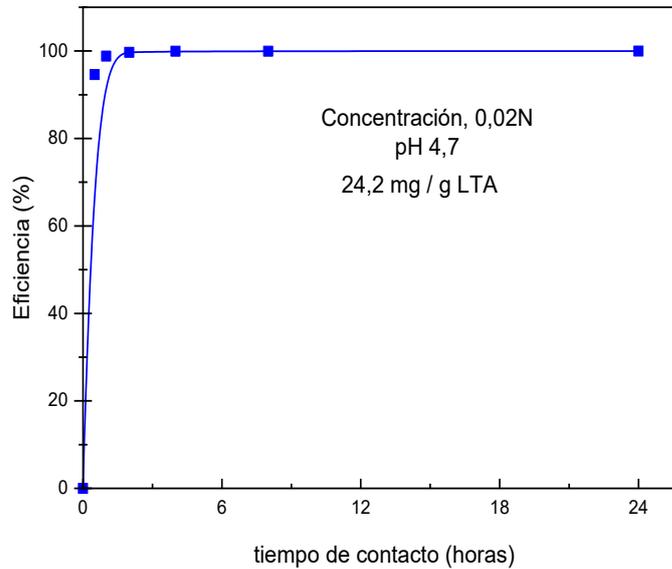


Figura A2.1. Evolución de la cantidad iones Cu^{2+} eliminados por intercambio catiónico en 100 ml de disolución 0,02 N de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ en función del tiempo de contacto con 1 g de zeolita Na-LTA, en un proceso que transcurrió a $(25 \pm 2)^\circ\text{C}$ y 180 r.p.m.

En una zeolita, la capacidad de intercambio catiónico teórico depende de la concentración de cationes intercambiables y puede expresarse como:

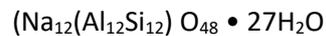
$$CIC = \frac{T_{cat_{in}}}{M_o} \times 100 (\text{meq} / \text{g}) \quad (7.3)$$

Siendo:

$T_{cat_{in}}$: total de cationes intercambiables

M_o : Masa de la fórmula unidad.

En el caso de la zeolita A, atendiendo a su fórmula química:



La CII teórica es 5.48 meq/g. Por tanto, la cantidad de iones Cu^{2+} presentes en la solución es muy inferior a la cantidad máxima que 1g de zeolita con estructura LTA sería capaz de eliminar por intercambio (174 mg de Cu^{2+}) [Davis 2003]

Por otra parte, además de la selectividad de la zeolita LTA para con los iones Cu^{2+} , en la que intervienen varios factores [Hui 2005] el papel del pH de la solución también debe ser tenido en cuenta [Barakat 2008],

Con posterioridad al experimento que realizamos de eliminación de iones Cu^{2+} de la disolución acuosa por intercambio iónico, una porción de la muestra más expuesta, la correspondiente al intervalo de 24 horas, fue analizada por difracción de rayos x.

La Figura A2.2 muestra la comparación respecto del estudio por DRX de la fase activa zeolítica antes y después del intercambio catiónico en la solución conteniendo iones de Cu^{2+} .

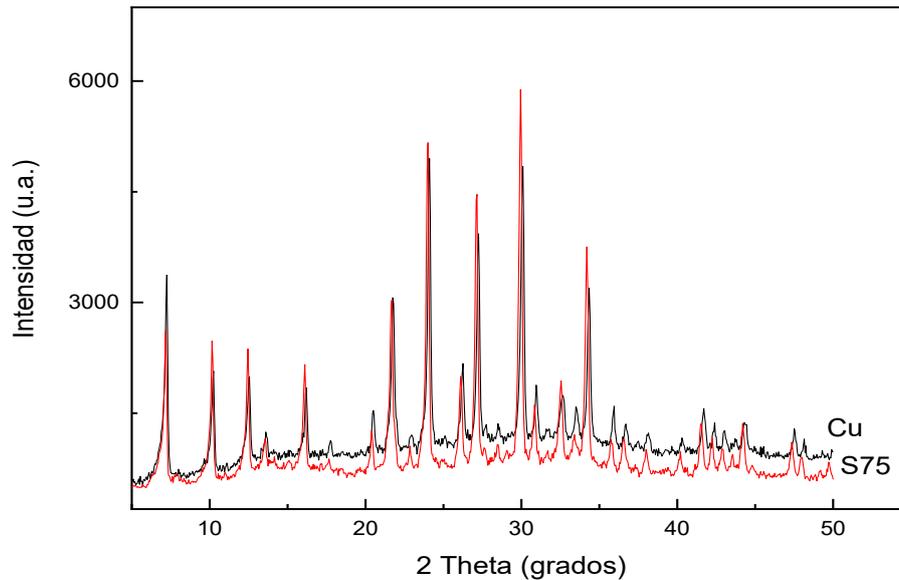


Figura A2.2. Patrón DRX de la fase activa antes y después de la interacción con los iones Cu^{2+} en la solución acuosa.

Un análisis de la figura permite constatar la no existencia de cambios significativos en el ancho ni en la intensidad de las reflexiones fundamentales, lo que está en correspondencia con la ausencia de modificaciones en el tamaño de las partículas, por efecto de la acción del pH del medio y, a su vez, corrobora el hecho de que la estructura cristalina de la zeolita LTA permanece inalterable después del proceso de intercambio catiónico.

4.3. Remoción de iones Cr^{3+} en soluciones diluidas

Para el ensayo de eliminación de iones Cr^{3+} se utilizaron 300 ml de una disolución 0,05N de Nitrato de Cromo ($\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) a la que se adicionó 1 g de producto zeolítico, para una relación solución de la sal/sólido activo de 300:1. Durante la preparación del ensayo el pH de la disolución, antes de la adición de la zeolita, medido con ayuda de un pH-metro portátil Hanna fue de 3,6, por lo que se consideró inadecuado para los propósitos del experimento. Se han reportado efectos de degradación de la estructura zeolítica para pH extremadamente ácidos. Por tal motivo fue ajustado a 5,0 con una solución de NaOH 0,01N.

En la curva de la Figura A2.3 se muestra el resultado de la eliminación por intercambio catiónico de los iones de Cr^{3+} en la disolución objeto de estudio en función del tiempo de contacto con la zeolita Na-LTA.

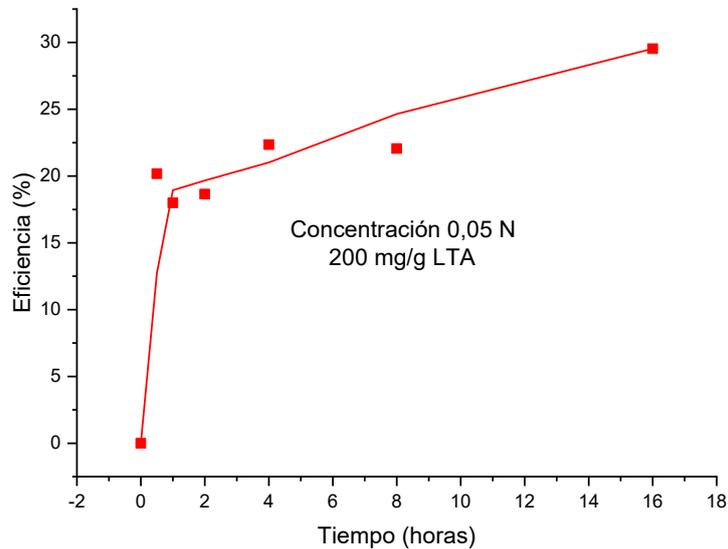


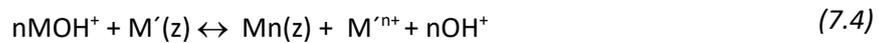
Figura A2.3. Evolución de la cantidad iones Cr^{3+} eliminados por intercambio catiónico en una disolución 0,05N de Nitrato de Cromo ($\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) en función del tiempo de contacto con 1g de zeolita Na-LTA, en un proceso que transcurrió a $(25 \pm 2)^\circ\text{C}$ y 180 r.p.m.

Del análisis de la gráfica se concluye que la adición de zeolita Na-LTA a la disolución de $\text{Cr}(\text{III})$ con posterior agitación conduce a una reducción de la concentración de iones Cr^{3+} en la misma; incluso para disoluciones más concentradas que las presentes en contaminaciones no agudas⁷ [Smyth] También puede destacarse que la mayor eliminación de iones del metal en la solución tiene lugar antes de haber transcurrido la primera hora.

Considerando que la adsorción y el intercambio iónico son procesos concomitantes caracterizados por la transferencia y distribución de solutos entre una fase fluida y partículas, es posible que en una primera instancia en la interfase líquido-sólido tenga lugar una acumulación de cargas como consecuencia de la interacción de los cationes en disolución con la superficie reactiva de la zeolita debido a la presencia de Al^{3+} en los sitios de adsorción. Posteriormente estos cationes retenidos pueden difundir hacia el interior de los canales y cavidades en un proceso dirigido a la electroneutralidad y regulado por la concentración de iones en ambas fases.

⁷ La dosis letal en ratas es de 2,365 mg/kg, siendo el nitrato de cromo menos letal que el acetato de cromo probablemente debido a su mayor solubilidad

Durante la realización del proceso se observó un ligero incremento del pH de la disolución (de 5 a 5.6), lo cual podría relacionarse con el hecho de que el mecanismo predominante durante el proceso no se debe a las reacciones de superficie y al mecanismo de combinación de cargas, sino a un proceso de intercambio iónico:



Siendo $\text{M}'(\text{z})$ el catión compensador de carga en la estructura de la zeolita y MOH^+ el catión del metal hidrolizado en la solución acuosa.

En el cotejo de los resultados gráficos expuestos en las Figuras 7.1 y 7.3, no se puede afirmar que, en el caso del catión divalente Cu^{2+} , se alcanza una mayor eficiencia en la remoción que en el proceso del catión trivalente Cr^{3+} . Esta hipótesis es puramente especulativa, porque las concentraciones de ambas soluciones no son iguales, como tampoco lo es el pH de las disoluciones acuosas o la naturaleza química del ion analizado.

Aunque no es aplicable a nuestro estudio, la bibliografía refiere que el pH ácido de la disolución favorece la especiación de los metales, siendo más satisfactorios los resultados de la remoción bajo las condiciones de pH ácido, en que las especies son predominantemente catiónicas [Mier].

Un estudio por DRX de los sólidos obtenidos al final del experimento, comparados con aquellos conseguidos antes del experimento, tal como sucede en el caso de la remoción del ion Cu^{2+} , revela que no se manifiestan cambios significativos en la posición ni en las intensidades de las reflexiones. Este hecho nos lleva a concluir que no existen cambios estructurales significativos entre ambos.

Por otra parte, considerando la capacidad de intercambio iónico teórico de la zeolita LTA, el número de cationes Cr^{3+} intercambiables presentes en 300 ml de la disolución 0,05N de nitrato de cromo no es lo suficientemente extenso como para saturar 1 g del material zeolítico.

En general, los experimentos de remoción de metales pesados empleando la zeolita Na-LTA sintetizada en nuestros laboratorios ponen en evidencia que el material obtenido presenta buenas propiedades como adsorbente para la eliminación de iones Cu^{2+} y Cr^{3+} a partir de soluciones acuosas.

5. Conclusiones

El conjunto de ensayos de caracterización realizados permite afirmar que la zeolita LTA obtenida, manifiesta una alta capacidad de intercambio catiónico, siendo eficaz en la remoción de metales pesados, incluso en concentraciones superiores a la que se manifiesta en contaminaciones no agudas.

6. Referencias

BARAKAT, M., (2008). "Adsorption of Heavy Metals from Aqueous Solutions on Synthetic Zeolite".

Research Journal of Environmental Science. 2(1). 13-22.

DAVIS, M. R. (2003). Molecular Sieves Synthesis, Chemical Engineering California Institute of

Technology. Pasadena, CA 91125.

HUI, K.S., CHAO, C.Y.H, KOT, S.C. (2005) "Removal of mixed heavy metal ions in wastewater by zeolite

4A and residual products from recycled coal fly ash". *Hazardous Materials*. B127, 89-101.

MIER MV, CALLEJAS RL, GEHR R, CISNEROS BEJ, ALVAREZ PJJ. (2001). "Heavy metal removal with Mexican

clinoptilolite: multi-component ionic exchange". *Water Res*. 35(2):373-8.

SMYTH, H.F., CARPENTER, C.P., WEIL, C.S., POZZANI, U.C., STRIEGEL, J.A., NYCUM, J.S. (1969). Range finding

toxicity data: List VII. *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* **30**, 470-476.