ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DEL LITORAL

Facultad de Ingeniería en Mecánica y Ciencias de la Producción

"Absorción y Desorción de Vapor de Agua mediante la utilización de las Zeolitas Naturales de la Provincia de Guayas"

TESIS DE GRADO

Previo a la obtención del Título de:

INGENIERO MECÁNICO

Presentado por:

ARMANDO FREDY ADRIANO MACAS

GUAYAQUIL – ECUADOR

Año: 2012

A G R A D E C I M I E N T O

A todas las personas que han contribuido para que este trabajo se pudiera realizar, en especial al Ing. Jorge Duque R., Director de Tesis, por su gran apoyo, paciencia y colaboración. Al Ing. Mauricio Cornejo M., por su invaluable ayuda. Y agradecimiento fraterno al personal LEMAT – ESPOL por permitir la realización de este trabajo de investigación.

D E D I C A T O R I A

A DIOS

A MIS PADRES

A MIS HERMANOS

A MI MADRINA

TRIBUNAL DE GRADUACIÓN

Dr. Kléber Barcia V.
DECANO DE LA FIMCP
PRESIDENTE

Ing. Jorge Duque R.
DIRECTOR DE TESIS

Ing. Javier Bermúdez R.
VOCAL

DECLARACIÓN EXPRESA

"La responsabilidad del contenido de esta Tesis de Grado, me corresponde exclusivamente; y el patrimonio intelectual de la misma a la ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DEL LITORAL"

(Reglamento de Graduación de la ESPOL)

_____

Armando Fredy Adriano Macas

RESUMEN

En las costas ecuatorianas existen varios yacimientos de rocas zeolitizadas, principalmente en la cordillera Chongón- Colonche. Por sus diversas propiedades, las zeolitas han sido objeto de estudio para distintas aplicaciones como: agrícolas, acuícolas, como materiales de construcción y para absorción de sustancias.

El presente trabajo de investigación evalúa las zeolitas naturales del yacimiento Policía (Provincia del Guayas) como material desecante en procesos de absorción y desorción de vapor de agua.

La investigación comenzó con la caracterización mineralógica del material recolectado, conocer la estructura y composición del material para su correcta aplicación. A través de las distintas técnicas de caracterización: Difracción de rayos X (XRD), Espectroscopía infrarroja por Transformada de Fourier (FT-IR), Termogravimetría (TGA) y Calorimetría diferencial de barrido (DSC), se pudo determinar que el material contienen zeolitas tipo clipnotitolita y mordenita, acompañadas con otros minerales como cuarzo y montmorillonita. Además, se

pudo identificar varios tipos de aguas ligado a la estructura: agua higroscópica y agua zeolítica.

Para realización de los ensayos de absorción fue necesaria la construcción de un filtro desecante desmontable qué fue colocado dentro de un ducto de aire. Se utilizaron zeolitas de tres tipo de granulometría: Tipo I (250 – 150 μm), Tipo II (150 - 45 μm) y Tipo III (<45 μm). Se colocaron varios testigos de humedad a lo ancho del filtro para determinar la variación de concentración de agua respecto al tiempo. Conjuntamente se aplicó la segunda ley de Fick para determinar la velocidad de difusión de vapor de agua en zeolitas, según su granulometría. Por otra parte, para la realización de los ensayos de desorción, se procedió con el calentamiento de las zeolitas a 60 °C por 24 y 48 horas. Los efectos por el calentamiento fueron estudiados mediante las siguientes técnicas de análisis: XRD, FT-IR y TGA. En este experimento, el efecto de la temperatura no depende del tipo de granulometría.

En los experimentos de absorción, se evidenció mayor velocidad de difusión de vapor de agua con zeolitas de menor granulometría. Así mismo, el tiempo requerido para la saturación del filtro es mayor para zeolitas Tipo I, permitiendo mayor tiempo de operación del filtro. En resumen, los resultados de velocidad de difusión de agua para los tres tipos de granulometría muestran el siguiente

orden: Tipo III (20.389 E-08 m^2/s) > Tipo II (11.93 E- 08 m^2/s) > Tipo I (2.827 E-08 m^2/s). Los valores obtenidos en este experimento difieren en un rango de entre 2.827 a 20.389 veces respecto al mayor valor experimental sugerido en el artículo de Difusión en Zeolitas, Karger Jorg y Vasenkov Sergey.

A través de los experimentos de desorción se pudo determinar el efecto de calentar las muestras de zeolitas. Se pudo observar a través de la técnica FT-IR pequeños desplazamientos en la banda de estiramiento OH, las zeolitas que fueron calentadas durante 24 y 48 horas mostraron desplazamientos de 6.12 y 5.93 cm^{-1} en la banda de estiramiento OH respectivamente, en comparación con la muestra inicial. Además, mediante análisis TGA y XRD se pudo detectar disminución en el contenido de agua y cambios en los parámetros de las celdas, respectivamente. Esto puede ser un posible efecto en la porosidad, y puede ser indicio de degradación del material.

Este trabajo de investigación ofrece resultados iniciales en procesos de absorción y desorción de vapor de agua, se pudo determinar que tiene capacidad de absorción de vapor de agua. Falta aún realizar estudios de activación química en zeolitas Policía para determinar si es posible incrementar su capacidad de absorción y resistencia al fuego. También se sugiere que es

necesario caracterizar la degradación del comportamiento de difusión de zeolitas al ser sometidas a largos ciclos de trabajo.

ÍNDICE GENERAL

Página

RESUMEN……..…….II

ÍNDICE GENERAL……...III

ABREVIATURAS……..IV

SIMBOLOGÍA……..…V

ÍNDICE DE FIGURAS……..…..VI

ÍNDICE DE TABLAS……VII

INTRODUCCIÓN……...1

CAPÍTULO 1

1. INFORMACIÓN GENERAL……..…..…….....4

1.1 Antecedentes y justificación……..……4

1.2 Planteamiento del problema……...…….....7

1.3 Objetivos……8

1.4 Metodología utilizada……..……9

1.5 Equipos y accesorios utilizados……...…….11

CAPÍTULO 2

2. MARCO TEÓRICO……15

2.1 Zeolitas……..……15

2.2 Deshumidificación por desecantes……..…...28

2.3 Difusión en zeolitas……..36

CAPÍTULO 3

3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL……..……46

3.1 Preparación de las muestras……...……46

3.2 Caracterización de las muestras…….……...48

3.3 Ensayos de absorción de vapor de agua…….54

3.4 Ensayos de desorción de vapor de agua……63

CAPÍTULO 4

4. RESULTADOS OBTENIDOS…….64

4.1 De los ensayos de absorción…….……...75

4.2 De los ensayos de desorción…….……..…88

CAPÍTULO 5

5. DISCUSIÓN……..……..…..99

5.1 De los ensayos de absorción……....101

5.2 De los ensayos de desorción……..…102

CAPÍTULO 6

6. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES…….……104

6.1 Conclusiones……..……...104

6.2 Recomendaciones…….……106

APÉNDICES

BIBLIOGRAFÍA

ABREVIATURAS

ASTM	American Society for Testing and Materials
CLIP	Zeolita tipo Clipnotilolita
DSC	Differential Scanning Calorimetry (Calorimetría Diferencial de Barrido)
FTIR	Fourier Transform Infrared Radiation Spectroscopy (Espectroscopía radiación infrarroja por Transformada de Fourier)
HEU	Zeolita tipo Heulandita
IZA	International Zeolite Association
MOR	Zeolita tipo Mordenita
POLICÍA	Yacimiento de zeolitas en Guayaquil
SBU	Secondary Building Units (Unidad secundaria de construcción)
TGA	Thermogravimetric Analysis (Análisis Termogravimétrico)
XRD	X Ray Diffraction (Difracción de Rayos X)

SIMBOLOGÍA

Å	Angstrom
Si/Al	Relación Silicio - Aluminio
∇c	Gradiente de concentración
D_{AB}	Coeficiente de difusión de vapor de agua en zeolitas
D_c	Constante de auto-difusión
D_t	Constante de difusión transporte
$\overrightarrow{J_A}$	Flujo por difusión transporte
m^2/s	Metro cuadrado por segundo

ÌNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1.	Metodología utilizada en la investigación……..	9
Figura 2.1.	Estructura de la zeolita……..	18
Figura 2.2.	Esquema de las moléculas que forman la celda unitaria de la Mordenita…….	20
Figura 2.3.	Unidades secundarias de construcción……...	21
Figura 2.4.	Construcción de las estructuras de las zeolitas……..	22
Figura 2.5.	Absorción de agua a partir de las zeolitas……..	30
Figura 2.6.	Esquema de una rueda desecante……..	33
Figura 2.7.	Procesos de Deshumificación y Humidificación……..	35
Figura 2.8.	Desorción de la zeolita……	36
Figura 2.9.	Difusión en estado estacionario……..	40
Figura 2.10.	Difusión en estado no estacionario…….	41
Figura 3.1.	Muestras de zeolitas según su granulometría……	47
Figura 3.2.	Difractómetro de rayos X……	51
Figura 3.3.	Analizador térmico simultáneo……	52
Figura 3.4.	Equipo de Espectroscopía infrarroja……..	54
Figura 3.5.	Esquema del sistema utilizado en los experimento……..	56
Figura 3.6.	Distribución de los testigos de humedad en el filtro……..	57
Figura 3.7.	Termograma inicial del testigo x_3……..	59
Figura 3.8.	Termograma final del testigo x_3 ……..	60

Figura 4.1. Difractograma de la muestra Recolectada……..…… 65
Figura 4.2. Difractograma de la muestra recolectada con T. Térmico…..... 68
Figura 4.3. Curva TGA - DSC de la muestra recolectada……..……..... 70
Figura 4.4. Espectrometría infrarroja de las muestra recolectada……..... 72
Figura 4.5. Espectro de absorbancia de la muestra recolectada…….…… 73
Figura 4.6. Distribución de la humedad (Grano Tipo I)…….. 77
Figura 4.7. Distribución de la humedad (Grano Tipo II)…..…….. 77
Figura 4.8. Distribución de la humedad (Grano Tipo III)…… 78
Figura 4.9. Análisis estadístico de D_{AB} - Granulometría Tipo I…….. 84
Figura 4.10. Análisis estadístico de D_{AB} – Granulometría Tipo II…….. 85
Figura 4.11. Análisis estadístico de D_{AB} – Granulometría Tipo III.....…..… 86
Figura 4.12. Difractograma de la muestra calentada por 24 horas…… 89
Figura 4.13. Difractograma de la muestra calentada por 48 horas……..... 90
Figura 4.14. Gráfico combinado de las muestras analizadas por XRD…… 91
Figura 4.15. Curvas TGA para diferentes muestras de zeolitas…… 94
Figura 4.16. Espectro FTIR de la muestra de zeolita calentada
por 24 horas……..…….... 96
Figura 4.17. Espectro FT-IR de la muestra de zeolita calentada
por 48 horas…….……..... 97
Figura 4.18 Espectrogramas de las muestras analizadas por FT-IR…….. 98

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1	Características generales de las zeolitas……..	19
Tabla 2	Clasificación estructural de las zeolitas según Meier……	24
Tabla 3	Clasificación de las zeolitas respecto al tamaño de los poros.....	31
Tabla 4	Resultados de la Difracción de Rayos x muestra recolectada….	66
Tabla 5	Resultados de la difracción de Rayos x del muestra tratada térmicamente..…….....	69
Tabla 6	Vibraciones de las sustancias presentes en la muestra recolectada……..	73
Tabla 7	Porcentaje de humedad absorbida por las zeolitas de Granulometría Tipo I……..	75
Tabla 8	Porcentaje de humedad absorbida por las zeolitas de Granulometría Tipo II…….……	76
Tabla 9	Porcentaje de humedad absorbida por las zeolitas de Granulometría Tipo III……..	76
Tabla 10	Variación del coeficiente de difusión para zeolitas de Granulometría Tipo I……..	80
Tabla 11	Variación del coeficiente de difusión para zeolitas de Granulometría Tipo II……...	81
Tabla 12	Variación del coeficiente de difusión para zeolitas de Granulometría Tipo III……..	82
Tabla 13	Coeficiente de difusión D_{AB} para zeolitas con diferentes tipos de granulometrías……..……..	88
Tabla 14	Resultados de la difracción de rayos X para la muestra calentada por 24 horas……..	92
Tabla 15	Resultados de la difracción de rayos X para la muestra calentada por 48 horas……..……	93
Tabla 16	Análisis termogravimétrico de las muestras de zeolitas……	95

INTRODUCCIÓN

El presente trabajo de investigación estudia la absorción y desorción de vapor de agua mediante la utilización de las zeolitas naturales de la Provincia del Guayas. Estudios anteriores demostraron que el yacimiento Policía, ubicado en la cordillera Chongón-Colonche, posee buena capacidad de intercambio catiónico debido a un alto contenido de clipnotilolita [1].

Conociendo estos antecedentes, se selecciona las zeolitas del yacimiento Policía para la realización de este trabajo de investigación, que tiene como objetivo evaluar las zeolitas Policía como desecante en procesos de absorción y desorción de vapor de agua.

Los antecedentes, justificación y planteamiento del presente tema de tesis, así como un resumen de la metodología utilizada para la realización de este trabajo de investigación se detallan en el capítulo 1. El capítulo 2 contiene la revisión de la literatura académica pertinente así como el marco teórico de la tesis.

La parte experimental se detalla en el capítulo 3. Esta sección consta de tres partes principales: Caracterización mineralógica, experimentos de adsorción y desorción de vapor de agua. La caracterización mineralógica del material recolectado se realizó mediante las técnicas de análisis de Difracción de rayos X y Espectroscopía infrarroja con el objeto de identificar los tipos de zeolitas presentes en las rocas zeolitizadas. Adicionalmente, por medio de la técnica de Análisis Termogravimétrico TGA y Calorimetría de escaneo diferencial DSC se pudo identificar el agua higroscópica y zeolítica presentes en el material.

Los experimentos de absorción permitieron determinar la velocidad de difusión de vapor de agua, en zeolitas de granulometría Tipo I (250 – 150 μm), II (150 – 45) y III (<45 μm). Para llevar a cabo los ensayos, se inició con la preparación de las zeolitas, deshidratándolas a 60° C. A través de un filtro desmontable se pudo determinar la variación de concentración de agua respecto al tiempo. A su vez, se utilizó la segunda ley de Fick para determinar la velocidad de difusión en la dirección de x, con zeolitas de diferentes granulometrías.

Los experimentos de desorción permitieron detectar ligeras modificaciones en el contenido de agua como efecto del calentamiento del material zeolítico. Para llevar a cabo el estudio, se inició con el calentamiento de las zeolitas a 60°C

durante 24 y 48 horas. Los efectos de la desorción en zeolitas fueron estudiadas mediante las técnicas de análisis como: XRD, FT-IR y TGA.

Los capítulos 4 y 5 muestran los resultados y discusión de los experimentos de adsorción para tres tipos de granulometría y desorción para determinar el efecto de la temperatura en las zeolitas. Finalmente, en el capítulo 6 se exponen las conclusiones y recomendaciones de esta de investigación.

CAPÍTULO 1

1. INFORMACIÓN GENERAL

1.1 Antecedentes y justificación

Las zeolitas son aluminosilicatos porosos con interesantes propiedades para uso industrial. Ellas son utilizadas en varios procesos industriales, como absorbentes, intercambiadores iónicos y catalizadores o soporte de catalizadores [2]. Las zeolitas se caracterizan principalmente por la absorción reversible de agua, e intercambio de componentes, ambas sin mayores cambios en la estructura de la zeolita [3]. Sin embargo,

debido a la complejidad de las estructuras mineralógicas estas propiedades de absorción e intercambio muestran un rango muy amplio, lo que hace necesaria su análisis en casos particulares.

Hoy en día, se estudia el uso de este material en las industrias de acondicionamiento de aire como una tecnología limpia y amigable con el medio ambiente. Entre sus principales ventajas están: poco consumo de energía para su proceso de regeneración, el buen control de la humedad y mejoramiento de la calidad del aire [4].

En el Ecuador, se han hecho muchos estudios sobre zeolitas naturales, todos ellos acerca de yacimientos de zeolitas, características, propiedades y aplicaciones. Además, existen estudios sobre la utilización de las zeolitas naturales en aplicaciones agrícolas y pecuarias, para material de construcción, en la retención de algunos metales y compuestos orgánicos, entre otras [1,5].

En el yacimiento Policía (Guayaquil) se encontraron zeolitas tipo clipnotilolita y heulandita, con fase mayoritaria de clipnotilolita que tiene capacidad de absorción de cationes. Las zeolitas Policía fueron estudiadas por Fernando Morante Carballo [1].

Las zeolitas tipo clipnotilolita han sido probada como absorbente para llevar a cabo tareas de deshumidificación y enfriamiento [6]. Además, se han hecho estudios de aplicaciones de energía solar con zeolitas naturales [7, 8]. Continuando con el estudio de este mineral, la presente investigación se orienta a la evaluación de las zeolitas naturales extraídas del yacimiento Policía (cordillera Chongón – Colonche) en procesos absorción y desorción de vapor de agua.

Una vez realizado este trabajo de investigación, los análisis obtenidos nos permitirán evaluar las zeolitas Policía, y servirá como base para futuras investigaciones como material desecante para su desarrollo en procesos de deshumidificación.

1.2 Planteamiento del problema

En la actualidad, en el país existen estudios de zeolitas (en su mayoría de yacimientos en la cordillera Chongón-Colonche) en aplicaciones agrícolas, agropecuarias y pecuarias, como material puzolánico para construcción, absorción de sustancias orgánicas e inorgánicas [1,5].

El presente trabajo de investigación tiene como fin ampliar el estudio de posibles aplicaciones de zeolitas, mediante la evaluación de las zeolitas del yacimiento Policía como material desecante en procesos de absorción y desorción de vapor de agua, para su posible aplicación en sistemas de remoción de humedad, usados en procesos industriales (secado) o de acondicionamiento de aire, lo cual constituirá una alternativa tecnológica amigable con el medio ambiente.

1.3 Objetivos

1.3.1 Objetivo General

Evaluar las zeolitas del yacimiento Policía como material desecante en procesos de absorción y desorción de vapor de agua.

1.3.2 Objetivos Específicos

- Caracterizar las rocas zeolitizadas extraídas del yacimiento, previo a los experimentos de absorción y desorción de vapor de agua.

- Determinar la velocidad de difusión de vapor de agua en zeolitas para diferentes granulometrías.

- Estudiar los efectos de la desorción de agua en zeolitas naturales.

1.4 Metodología utilizada

La metodología utilizada para el desarrollo de la presente tesis está graficada en la Figura 1.1, tal como se detalla a continuación:

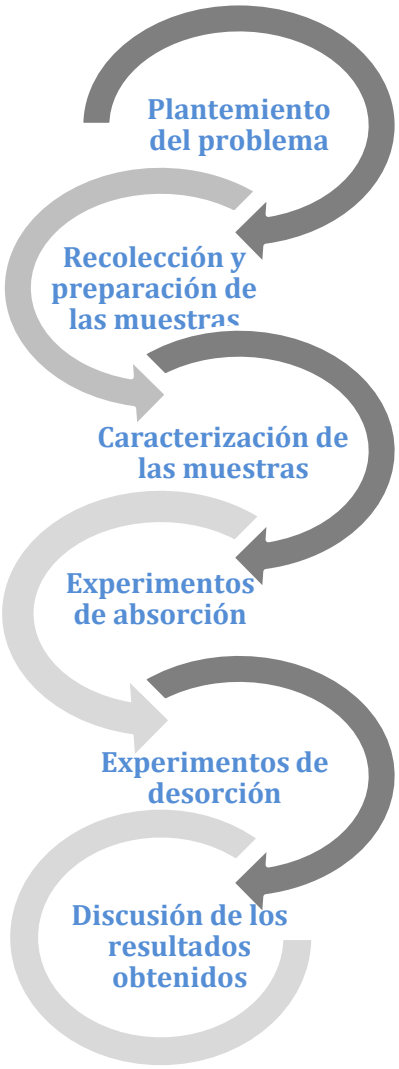


Figura 1.1. Metodología utilizada en la investigación

Planteamiento del problema: El planteamiento del problema de la investigación es la delimitación clara y precisa del objeto de investigación que se realizó por medio de recopilación de todo tipo de información referente a las zeolitas naturales: clasificación, características y propiedades, utilización de las zeolitas en procesos de acondicionamiento de aire, estudios sobre el calentamiento de las zeolitas para su regeneración.

Recolección y preparación de las muestras: Recolección de las muestras de zeolitas del yacimiento Policía y reducción del tamaño de las zeolitas para sus respectivos experimentos.

Caracterización de las muestras: Caracterización del material recolectado, previo a los estudios de absorción y desorción de vapor de agua. Las principales técnicas de caracterización que se utilizaron son: Difracción de rayos X, Termogravimetría, Calorimetría Diferencial de Barrido y Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier.

Experimentos de absorción de vapor de agua: Se determinó la absorción de vapor de agua con diferentes tipos de granulometrías, a través de un filtro desecante dentro de un ducto de aire.

Experimentos de desorción de vapor de agua: Se estudia los efectos de calentar las muestras de zeolitas, para la regeneración de la misma.

Discusión de los resultados obtenidos: Se procedió a analizar los resultados obtenidos en la caracterización del material y los experimentos de absorción y desorción de vapor de agua en zeolitas naturales.

1.5 Equipos y accesorios utilizados.

A continuación se describe cada una de los equipos y accesorios utilizados en la realización de esta tesis de investigación:

a) En la preparación de las muestras.

Molino Planetario de bolas.- Se utilizó un molino de bolas marca **RETSCH** para reducir el tamaño de las zeolitas.

Molino micronizador.- Se utilizó un micronizador marca Mc Macron, reduce rápidamente partículas de 0,5 mm de tamaño submicrométrico.

Cabina de extractora de gases.- Se utilizó este equipo marca LABCONCO, para extraer los gases metanol de la muestras micronizadas.

Juegos de tamices.- Sirve para clasificar a las zeolitas por tamaño de granos, para llevar acabo esto se utilizó tamices de abertura cuadrada de números: 60,100 y 325.

b) En la caracterización de la muestras.

Difractómetro de rayos X.- Para identificar las zeolitas y detectar otras formas estructurales en la muestra, se utilizó un Difractrómetro de rayos X marca Panalytical, modelo X'Pert.

Analizador térmico simultáneo SDT.- Este equipo permite hacer un análisis simultáneo de Termogravimetría (TGA) y Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) respecto a la temperatura, en un ambiente inerte. La marca del equipo es TA, modelo Q 600.

Espectroscopia infrarroja.- Se usó un espectrómetro infrarrojo con Transformada de Fourier marca Perkin – Elmer, modelo Spectrum

One. Este equipo permite identificar elementos amorfos en las muestras de zeolitas.

c) En los experimentos de desorción.

Estufa electrónica.- Se utilizó una estufa electrónica marca **Memmert,** está regulada por un termóstato para mantener la temperatura a 60 °C.

Crisol de porcelana.- Se utilizó crisoles para efectuar calcinaciones o combinaciones a elevadas temperaturas.

d) En los experimentos de absorción.

Filtro de tela.- Se construyó un filtro de tela, actuó como soporte mecánico de las zeolitas dentro del ducto de viento.

Ducto de aire.- Este equipo sirvió como banco de prueba para el ensayo de absorción de vapor de agua en el aire.

Anemómetro.- Este anemómetro digital da una lectura instantánea de la velocidad del viento en una pantalla fácil de leer en pantalla

LCD. Unidades seleccionables por millas por hora, nudos, metros por minuto, kilómetros por hora o metros por segundo. Marca SMART SENSOR.

e) Equipos y accesorios generales.

Cronómetro.- Se utilizó para controlar los tiempos de ensayos dentro del ducto de aire durante los ensayos de absorción.

Higrómetro/ Termómetro digital para el ambiente.- Este equipo se empleó en los lugares que se realizaron los ensayos para medir la temperatura y humedad.

Balanza electrónica: Fue usada para pesar sólidos. De marca **Sartourios** modelo CP4201, con una capacidad de carga de 4200g y precisión de ± 0.5 g

Mechero de Bunsen: Fue usada para quemar los residuos que quedaban en los crisoles después de los ensayos TGA.

Mortero y majadores.- Sirvió para pulverizar las muestras de zeolitas.

CAPÍTULO 2

2. MARCO TEÓRICO

2.1 Zeolitas

Las zeolitas naturales fueron descubiertas por el mineralogista sueco Constad (1722-1765), fue el primero que caracterizó a las zeolitas en el año 1756 y describe a estos minerales, como los únicos representantes de la familia de los silicatos que ebullen al ser tratado térmicamente, de allí se les conoce como zeolitas, del griego zeo: ‘’que hierve’’ y lithos: ‘’piedra’’ [9].

Las zeolitas naturales son usadas en diversos procesos industriales, su utilización está basada en sus propiedades físicas y químicas: adsorción, intercambio iónico, reactividad y catálisis [2]. Las zeolitas naturales son utilizadas en la agricultura, en la fabricación de materiales de construcción, en el tratamiento de aguas residuales y residuos nucleares, en procesos de absorción y catálisis [10].

Por otra parte, la tecnología ha permitido sintetizar industrialmente las zeolitas (zeolitas sintéticas) para incorporarlas en la producción de detergentes, o usarlos para la fabricación de medicamentos o gasolina [9]. Se utilizan ampliamente en procesos de catálisis como craqueo catalítico, craqueo selectivo, aromatización, extracción de aceite de desechos plásticos, descomposición de óxidos nitrosos. Además, se emplean en procesos de absorción e intercambio catiónico [2].

Las zeolitas naturales son abundantes y de bajo costo, sin embargo, son inherentemente variables en su composición química y pureza en comparación con las zeolitas sintéticas [11].

Definición.

Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos e hidratados de aluminio, con cationes alcalinos y alcalinos – térreos; tienen una ordenación tridimensional donde predomina una estructura porosa con gran capacidad para incorporar y ceder agua y cationes, sin cambios importantes en la estructura cristalina. Las zeolitas obtenidas de las diferentes àreas de la misma mina pueden variar en su composición química [11]. Constituye el grupo mineral más variado y extenso de los que forman la corteza terrestre [2].

En los espacios abiertos de la estructura de la zeolita se introducen moléculas de agua que no forman parte de la estructura., esta agua se la conoce como “agua higroscópica”. Así mismo, en algunas zeolitas se pueden identificar otros dos tipos de agua: agua ligeramente unida y fuertemente unida a la zeolita [12]. Estos dos tipos de agua están impregnados en toda la red cristalina del mineral, rodeando a los cationes en los espacios abiertos.

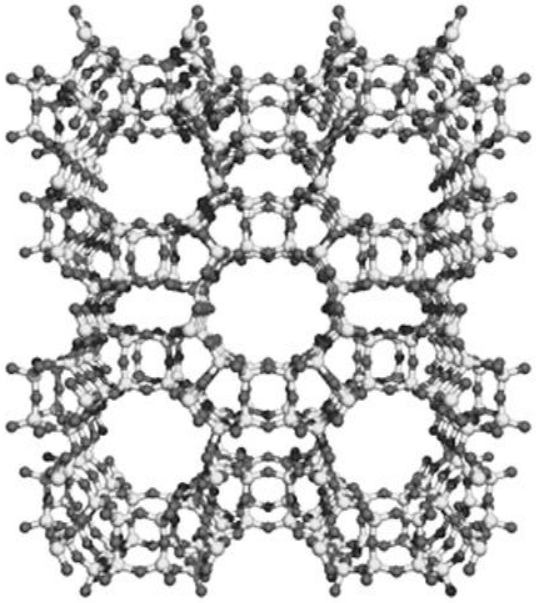


Figura 2.1. Estructura de la zeolita.

Fuente: Difusión en zeolitas, Danny Schuring

Puesto que el agua higroscópica no forma parte de la estructura zeolítica, se puede eliminar sin que la red cristalina se destruya. La transferencia de masa entre los espacios intracristalinos de los canales y cavidades de la zeolita, está limitada por el diámetro de los poros de las zeolitas, ya que solo pueden ingresar o salir del espacio intracristalino aquellas moléculas cuyas dimensiones sean inferiores a un cierto valor crítico, el cual varia de una zeolita a otra [2].

La tabla 1 muestra algunas características generales de las zeolitas.

TABLA 1

CARACTERÍSTICAS GENERALES DE LAS ZEOLITAS

Diámetro de poros	2 a 12 Å
Diámetro de cavidades	6 a 12 Å
Superficie interna	varios cientos de m^2/g
Capacidad de intercambio iónico	0 a 650 meq/ 100 g
Capacidad de absorción	< 0.35 cm^3/g
Estabilidad térmica	200 ° C hasta más 1000 ° C

Fuente: Giuseppe Giannetto, "Zeolitas: Características, Propiedades y Aplicaciones industriales"

Estructura de la zeolita

Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos basados en un esqueleto estructural aniónico con canales y cavidades bien definidas. Estas cavidades contienen cationes metálicos intercambiables (H^+, K^+, $\mathrm{etc.}$) y pueden también retener moléculas huéspedes removibles y reemplazables [13].

La unidad estructural básica o ''unidad primaria de construcción'' de las zeolitas es la configuración tetraédrica de cuatro átomos de

oxígeno alrededor de un átomo central (átomo T), generalmente de silicio (Si) y aluminio (Al), tal como se observa en la figura 2.2.

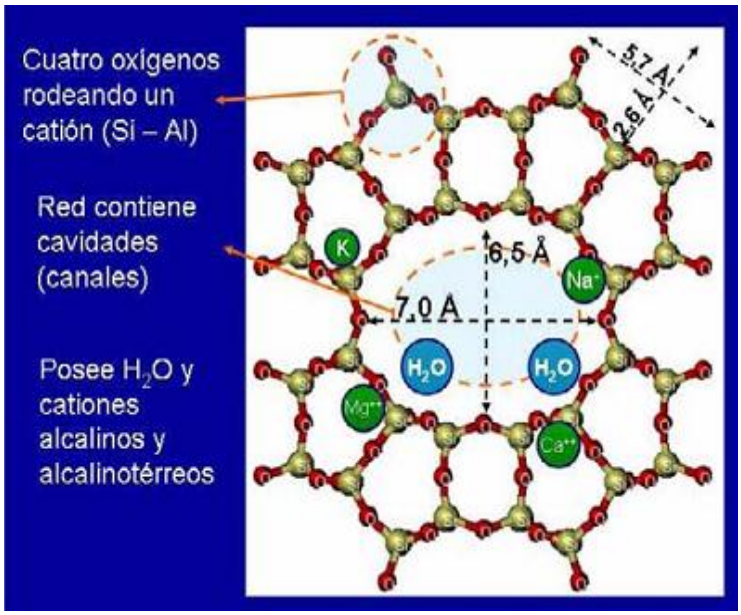


Figura 2.2. Esquema de las moléculas que forman la celda unitaria de la mordenita

Fuente: www.crystals.ethz.ch/IZA-SC/3D-images/FWviewer.php#

Estos tetraedros se enlazan por sus átomos de oxigeno originando estructuras poliédricas, las cuales constituyen las estructuras secundarias de las zeolitas conocidas como ‘’unidades secundarias de construcción’’, SBU. La figura 2.3 muestra las diferentes SBU encontradas en las zeolitas, estas unidades pueden contener hasta

16 átomos T. A su vez, las estructuras secundarias se unen para formar estructuras terciarias más o menos complejas [14].

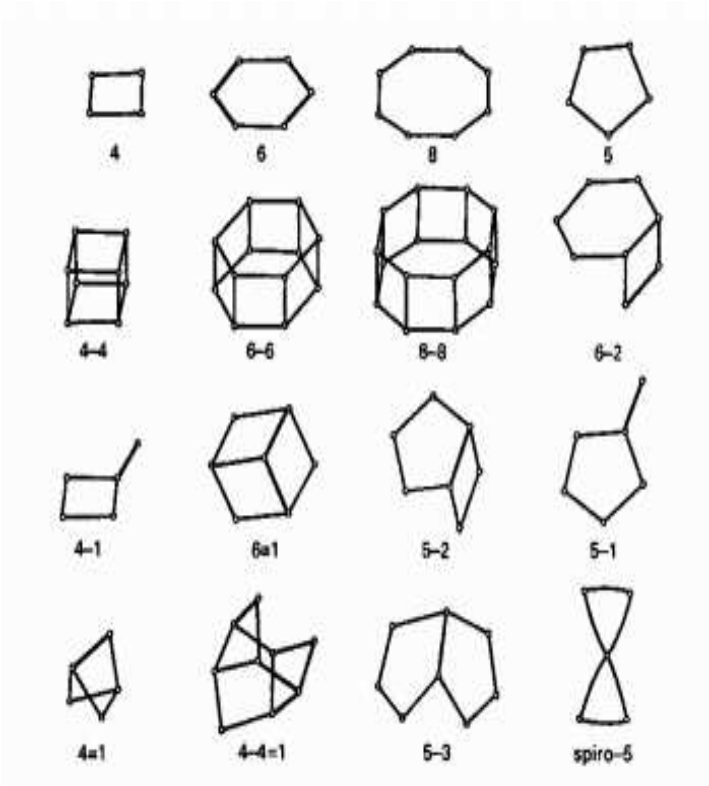


Figura 2.3. Unidades secundarias de construcción

La formación de los distintos tipos de zeolitas (figura 2.4) dependerá de las diferentes formas de coordinación de los tetraedros y de la relación silicio/aluminio. Durante el proceso de construcción de las zeolitas se van formando canales o cavidades de distintos tamaños y

que están conectados entre sí, por medio de aberturas o poros de dimensiones constantes y moleculares.

El diámetro de los poros y de los canales sea de un tamaño cercano al de las moléculas, permiten a las zeolitas comportarse como tamices moleculares; impidiendo en algunos casos, el acceso y dificultando, en otros, la difusión de las moléculas muy voluminosas, dentro del espacio intracristalino [2].

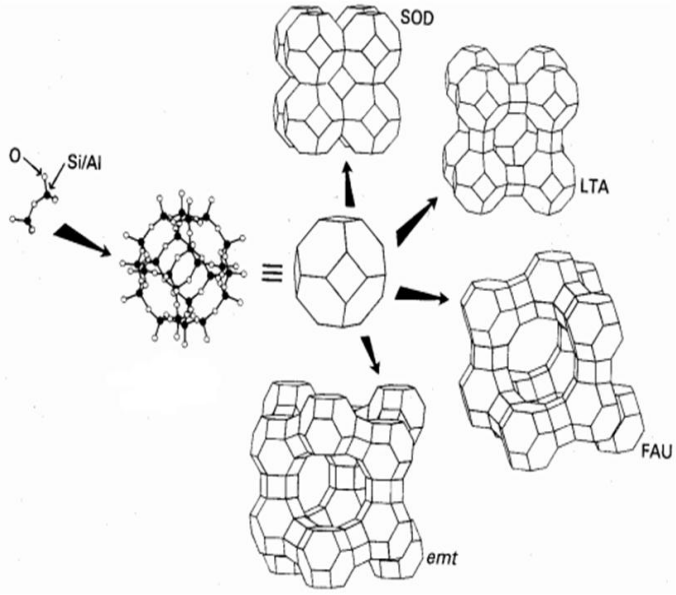


Figura 2.4. Construcción de la estructuras de las zeolitas

Fuente: Materiales zeoliticos, Angus P.Wilkinson

Dentro de los canales o cavidades de las zeolitas se encuentran alojados cationes de compensación, moléculas de agua (agua higroscópica y zeolítica) y otros absorbatos. Algunos de estos cationes típicos encontrados son: cationes de metales alcalinos (Na^+, K^+, Rb^+, CS^+) y alcalino-terrosos (Mg^{+2}, Ca^{+2}), $NH_4{}^+, H_3O^+$ y otros cationes nitrogenados, tierras raras y metales nobles [15].

Clasificación estructural de las zeolitas

W. M. Meier, en 1968, planteó una clasificación estructural de las zeolitas (Tabla 2) basando en la existencia de 8 unidades secundarias de construcción o SBUs. Posteriormente, nuevas estructuras aparecieron, con ello el número de unidades secundarias de construcción aumentaba. Cada grupo de zeolitas viene caracterizado por una SBU particular.

TABLA 2

CLASIFICACIÓN ESTRUCTURAL DE LAS ZEOLITAS SEGÚN MEIER

Grupo C4 Grupo de la filipsita			Grupo C8-T1 Grupo de la Mordenita			Grupo C6-C6 Grupo de la Faujasita		
Zeolita		Si/Al	Zeolita		Si/Al	Zeolita		Si/Al
Li-ABW	8	1-3	Bikitaita	9	4-7	Linde	24	1-3
Filipsita	16		Dischiardita	24		Rho	46	
Harmotoma	16		Epistilbita	24		ZK5	96	
Gismondita	16		Ferrierita	36		Faujasita	192	
Na-P	16		Mordenita	48		Paulingita	672	
Amicita	16		ZSM-5	96	<20	Linde N	768	
Garronita	16		ZSM-11	96				
Yugawaralita	16							
Merlionita	32							
GRUPO C4-C4 Grupo de la Analcima			GRUPO C6 Grupo de la Chabazita			Grupo C4-C4 Grupo de la Heulandita		
Analcima	48	1-3	Sodalita	12	2.5-4.0	Brewsterita	16	2.2-5.0
Leucita	48		Cancrinita	12		Heulandita	36	
Wairakita	48		Ofrerita	18		Estilbita	72	
A	48		Losod	24		Stellerita	72	
Grupo C4-T1 Grupo de la Natrolita			Gmelinita	24		Barretita	72	
Edingtonita	10	1-2	Liotita	36		GRUPO C8 Grupo de la Laumontita		
Gonnardita	20		Chabazita	36		Laumontita	24	1-2
Thomsonita	40		Mazzita	36				
Natrolita	40		Erionita	36				
Scolecita	40		Aghanita	48				
Mesolita	120		Levynita	54				

TO_4: Número de tetraedros por celda unitaria; Si/Al: Relación Si/Al en el Grupo Estructural

Actualmente existe un documento llamado Atlas of Zeolite Framework Types, que designa los nombres de las distintas especies de zeolitas con tres letras mayúsculas ordenada alfabéticamente, el documento fue aprobado por la Asociación Internacional de Zeolitas (IZA, sigla en inglés) [5].

A continuación se describe las estructuras cristalinas de dos importantes grupos de zeolitas encontradas del yacimiento Policía, cordillera Chongón – Colonche.

- **Mordenita.**

  Es una zeolita de estructura ortorrómbica, de poro pequeño; la morfología de los cristales es acicular o en forma de agujas cortas. Es la zeolita más silícea y tiene una relación Si/Al ≥ 5, lo cual la hace muy resistente a tratamientos térmicos y químicos.

  Según la clasificación de Meier, este tipo de zeolita pertenece al grupo estructural C5-T1. La construcción de su estructura a través de unidades básicas formadas por anillos de cinco tetraedros unidos entre sí por anillos de cuatro tetraedros, la

unión de estas unidades básicas forma cadenas que al combinarse entre sí forman láminas características de la mordenita [2]**.** La zeolita mordenita es muy estable por encima de 800 ºC, solo con leve distorsión en la estructura [16].

- **Clinoptilolita – Heulandita.**

Son tipos de zeolitas con estructuras similares, difieren en dos átomos de aluminio en la estructura cristalina, consecuentemente en sus propiedades físicas y químicas. La clinoptilolita es muy es estable hasta los 700 ° C, de acuerdo al contenido catiónico, mientras que la Heulandita se comienza a observar cambios a partir de los 160 ° C [2].

Debida a la fuerza de enlace en una dirección, la heulandita cambia estructuralmente en la deshidratación, si es deshidratada a temperaturas moderadas por debajo de 130 ° C, la heulandita podrá absorber H_2O y NH_3. A su vez la Clipnotilolita es más estable a la deshidratación que la heulandita y puede absorber fácilmente H_2O y CO_2.

La estructura de la Heulandita tiene poros definidos de 8 a 10 anillos; mientras que la estructura de la Clipnotilolita tiene poros definidos de solo un miembro de 10 anillos.

Propiedades de las zeolitas.

Las numerosas propiedades físico-químicas que presentan las zeolitas, han permitido a las industrias sustituir otros productos convencionales por zeolitas. A continuación se señalan las propiedades más importantes para esta investigación.

Deshidratación e hidratación: la deshidratación e hidratación de estos minerales no producen cambios considerables en su estructura zeolítica, por lo que puede llenarse de líquidos o gases en ciclos repetidos [17].

Estabilidad Térmica: la estabilidad térmica de las zeolitas varía en un amplio rango de temperaturas. La temperatura de descomposición para zeolitas de bajo contenido de silicio es alrededor de 700 ° C, mientras que las zeolitas completamente silíceas, son estables hasta los 1300 ° C [18].

Propiedades de absorción: La superficie de los sólidos es una región singular, que es responsable o al menos condiciona muchas de sus propiedades. El potencial de absorción origina una fuerza atractiva que provoca el acercamiento de la molécula a la superficie. Cuando la distancia entre la superficie y la molécula libre comienza a disminuir la fuerza de repulsión. La alta eficiencia de absorción de las zeolitas está relacionada a la gran superficie interna que ésta posee. Cuando el tamaño del poro disminuye se produce un incremento significativo del potencial de absorción.

2.2 Deshumidificación por desecantes.

La humedad contenida en el aire húmedo parcialmente se condensa en el desecante químico: es absorbida debido a la diferencia de presión parcial de vapor entre el aire de proceso y la superficie del desecante [19].

El aire del ambiente contiene cierta cantidad de vapor de agua (humedad). A pesar de que la cantidad de vapor de agua en el aire es pequeña, juega un papel importante en los procesos de acondicionamiento de aire. La cantidad de humedad presente en el

aire atmosférico se puede controlar o regular con la eliminación o adición de agua, y una forma de hacerlo es usando sustancias desecantes [20].

Existen en el mercado desecantes sólidos y líquidos; comercialmente los más utilizados son los desecantes sólidos, entre los cuales se encuentran las zeolitas. Deben ser regeneradas periódicamente utilizando energía térmica obtenida por procesos de combustión o desperdicio térmico.

Zeolitas como desecantes.

Las zeolitas son materiales microporosos cristalinos que tienen la propiedad especial de atrapar y absorber vapor de agua en su estructura cristalina mientras que al mismo tiempo libera calor [21]. Pueden ser utilizadas como desecantes en procesos de deshumidificación / humidificación, mediante desecantes rotarios, que pueden controlar la cantidad de vapor de agua en el aire**.**

Las zeolitas normalmente contienen moléculas de agua coordinadas con los cationes intercambiables. Estas estructuras pueden

deshidratarse por el calentamiento al vacío y en estas circunstancias los cationes cambian de posición al mismo tiempo, estableciéndose a menudo en sitios con número de coordinación menor. Las zeolitas deshidratadas tienen estructuras porosas muy abiertas, poseen áreas superficiales internas extensas y son capaces de absorber sustancias, como agua (figura 2.7). Los tamaños de anillo de las ventanas que conducen al interior de las cavidades determinan el tamaño de las moléculas que pueden ser absorbidas [13].

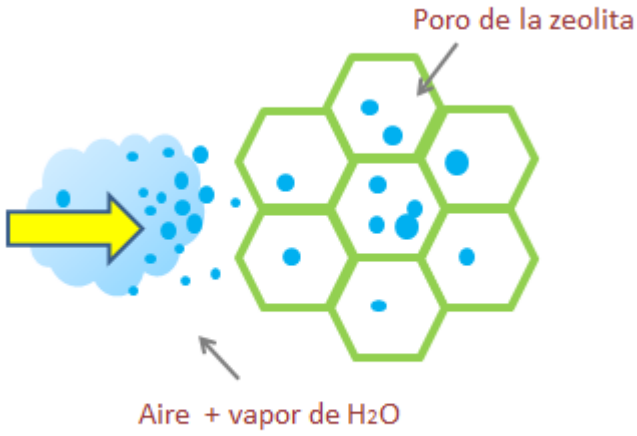


Figura 2.5. Absorción de agua a partir de las zeolitas

En la mayoría de los casos para efectos de absorción las zeolitas son calentadas a temperaturas cercanas a 350° C, una prueba es la clipnotilolita que es estable térmicamente hasta 700 º C [2]. La capacidad de adsorción de las zeolitas está en función del volumen poroso y del diámetro de sus poros [2]. El diámetro de los poros depende del tipo de zeolita, la tabla 3 muestra como las zeolitas se clasifican de acuerdo al tamaño de los poros.

TABLA 3

CLASIFICACIÓN DE LAS ZEOLITAS RESPECTO AL TAMAÑO DE LOS POROS

Zeolita	Atómos de O en la abertura	Diámetro de poro (Å)	Ejemplos
poco extragrande	≥ 14	9 < Θ	$ALPO_4$-8, VPI-5
poco grande	12	6 < Θ < 9	Y, ββΩΩ, Mordenita
poro mediano	10	5 <Θ < 6	ZSM-5, ZSM-11
pequeño	8	3 < Θ < 5	Erionita, A, SAPO-34

Fuente: Zeolita: Características, Propiedades y Aplicaciones, Giuseppe Gianneto Pace

Las zeolitas naturales son un grupo mineral de aproximadamente de 40 especies. En las costas ecuatorianas se han encontrado tres tipos de zeolitas: mordenita, clipnotilolita y heulandita. La mordenita y

clipnotilolita tienen una buena estabilidad térmica, ambas zeolitas tienen un gran potencial para la industria de separación de gases. Las zeolitas naturales están asociada a impurezas como: cuarzo, arcilla, fedelpastos, etc. Es decir, que las rocas zeolitizadas extraídas de los yacimientos están compuestos por materiales cristalinos y amorfos.

Ruedas desecantes o desecantes rotatorios.

Como se había comentado anteriormente, las zeolitas son materiales capaces de absorber y desorber vapor de agua del aire atmosférico, propiedad que es aprovechada en sistemas de acondicionamiento de aire. La rueda desecante (Desiccant Wheel) es el mecanismo más popular aplicado para procesos de deshumidificación [22]. Las ruedas desecantes son deshumificadores rotativos que pueden estar recubiertas de sílica gel o zeolita. Básicamente la rueda desecante tiene la apariencia de un panal de abeja (honeycomb), con muchos canales pequeños y paredes finas. Su estructura se caracteriza por ser ligera y posee una excelente superficie de contacto entre el desecante y el aire.

Los desecantes son sustancias capaces de absorber agua, debido a la diferencia de presión de vapor de agua entre el aire circundante y la superficie del desecante [19]. Cuando el aire es húmedo, tiene una alta presión de vapor de agua y cuando muy pocas moléculas de agua sobre la superficie del desecante, la presión de vapor de agua en la superficie del desecante es muy baja (figura 2.6).

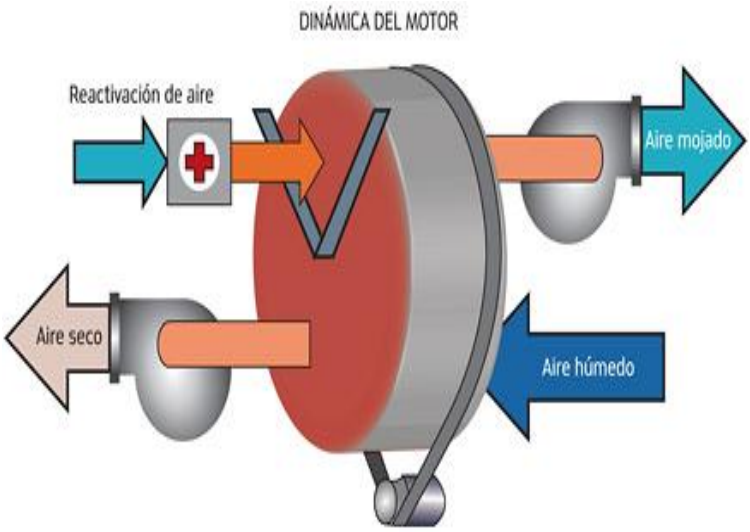


Figura. 2.6. Esquema de una rueda desecante

Fuente: http://www.mundohvacr.com.mx

Durante el proceso de deshumidificación, la rueda desecante gira lentamente entre corriente de aire de proceso de absorción y reactivación (regeneración).

La humedad es removida desde el proceso de absorción por medio del material desecante, después una rotación parcial, la zona saturada es calentada por el flujo calor para su regeneración. Terminada la etapa de regeneración, parte de la rueda vuelve a la zona de corriente de aire exterior para otra vez absorber la humedad.

La rueda desecante elimina humedad (calor latente) del aire exterior. El proceso de absorción de humedad del aire comienza cuando la presión de vapor de la superficie del desecante es inferior a la del aire circundante**.** A medida que el desecante va absorbiendo vapor de agua del aire, la presión de vapor en el desecante se va incrementando hasta llegar al punto de equilibrio, tal como se observa en la figura 2.7

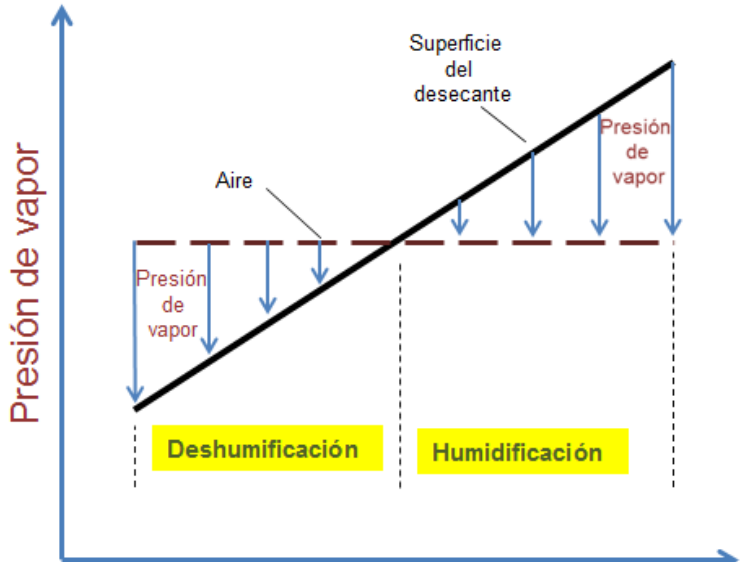


Figura 2.7. Procesos de Deshumidificación y Humidificación

El proceso de desorción (humidificación) comienza cuando la presión de vapor del desecante se va incrementando, este proceso es transferencia de masa por convección forzada. Este proceso termina hasta que el desecante entre en contacto con el flujo de absorción. Dicho proceso se puede llevar a cabo mediante el uso de flujo de calor como medio de calentamiento (figura 2.8). El calor de regeneración se puede obtener desde un colector solar, un calentador eléctrico o escape de gases de algunas fábricas industriales [4].

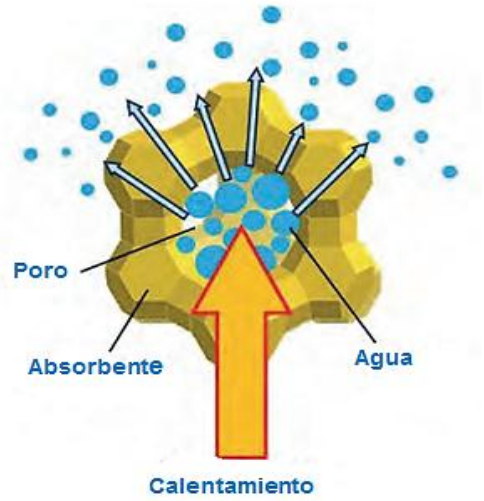


Figura 2.8. Desorción de la zeolita

Fuente: Huang Hongyu, Microwave irradiation effect in water-desorption from Zeolite,

2.3 Difusión en Zeolitas

La transferencia de masa por difusión es la masa en tránsito como resultado de una diferencia en la concentración de especies (absorbatos) en una mezcla. Así como un gradiente de temperaturas constituye un potencial de impulso para la transferencia de calor, un gradiente de concentración de especies en una mezcla proporciona el

potencial de impulso para el transporte de esas especies o componentes [23].

Una mezcla consiste en dos o más constituyentes químicos (especies), la cantidad de cualquier especie *i* se puede cuantificar en términos de su densidad de masa ρ_i o su concentración molar C_i. Se considera a las zeolitas como una mezcla porque están compuestas por sustancias cristalinas y amorfas, la difusión de vapor de agua en zeolitas resulta de una diferencia de concentración de vapor de agua con respecto al tiempo.

La difusión en zeolitas difiere de la difusión ordinaria en el sentido que las moléculas tienen movimiento a través de los canales de dimensiones moleculares. Como resultado, hay una constante interacción entre las moléculas de difusión y la estructura de la zeolita, y el movimiento molecular es también fuertemente influenciado por el exacto tamaño y forma de estos canales en vez de solo la temperatura y concentración. Hay dos tipos de difusión que pueden ser distinguido: la difusión transporte y la auto-difusión. La autodifusión toma lugar en un sistema que está en equilibrio; la difusión transporte resulta de una gradiente de concentración [24].

El flujo debido a la difusión transporte puede ser descrito usando la Primera de Ley de Fick:

$$\vec{J}_A = -\mathrm{D} \cdot \nabla \mathrm{c} \qquad \textbf{(2.1)}$$

En el cual, D es la constante de difusión y c la concentración. La autodifusión es usualmente expresada en términos de una constante de autodifusión D_C.

Como es conocido, las zeolitas presentan un esqueleto cristalino formado por la combinación tridimensional de tetraedros TO_4, unidos entre sí, a través de átomos de oxígeno. Esta combinación origina espacios vacíos dentro de la estructura, y son accesibles a través de aberturas o poros de formas y tamaños diferentes [2]. Si el diámetro de los poros y de los canales son de tamaño cercano al de las moléculas, las zeolitas se comportarán como tamices moleculares; facilitando o dificultando, a veces, la difusión de moléculas dentro de espacio intracristalino.

La difusividad dentro de la estructura zeolítica dependerá fuertemente del diámetro del poro, la estructura de la pared del poro, las interacciones entre los átomos de superficie y las moléculas de difusión,

la forma de las moléculas de difusión y conexión de los canales. En una dimensión, el flujo de ciertas especies puede ser relacionado a la gradiente de la concentración según la Primera Ley de Fick:

$$\mathrm{J} = -\mathrm{D_t}\left(\frac{\partial \mathrm{C}}{\partial \mathrm{x}}\right) \qquad \textbf{(2.2)}$$

en el cual C es la concentración, x es la coordenada espacial y D_t es el coeficiente de difusión (transporte). El coeficiente de difusión se define como una constante de proporcionalidad entre la razón de flujo y la gradiente de concentración.

La ecuación 2.2 describe la difusión que ocurre en la dirección del eje x entre dos planos atómicos perpendiculares al plano del papel, separados a una distancia x, tal como se ve en la figura 2.9. En este caso no se produce cambios de concentración de la especie con respecto al tiempo, en esos planos. El signo negativo se da debido a que la difusión tiene lugar de desde concentración mayor a otra menor.

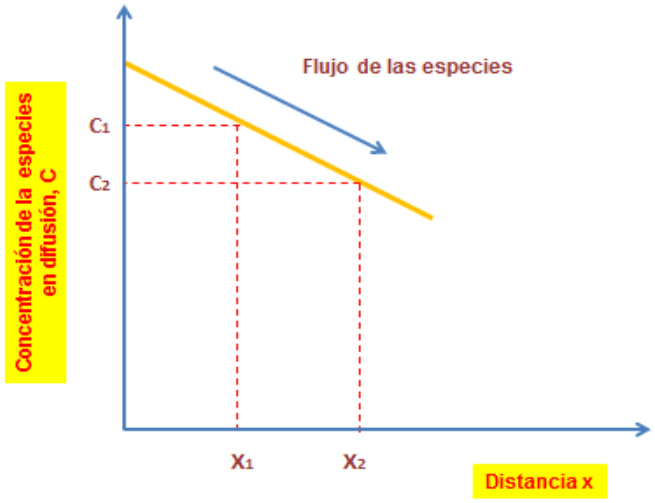


Figura 2.9. Difusión en estado estacionario

Muchas de las investigaciones sobre difusión en zeolitas se basan en la aplicación de la ecuación de difusión de Fick, asumiendo que el coeficiente de difusión es constante, la ecuación 2.2 puede ser trasformado dentro de una ecuación de difusión conocida como la segunda ley de Fick:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -D_t\left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2}\right) \qquad \textbf{(2.3)}$$

La segunda ley de Fick indica que la concentración de las especies en cualquier punto del material (zeolita) cambia con el tiempo, tal como se observa en la figura 2.10.

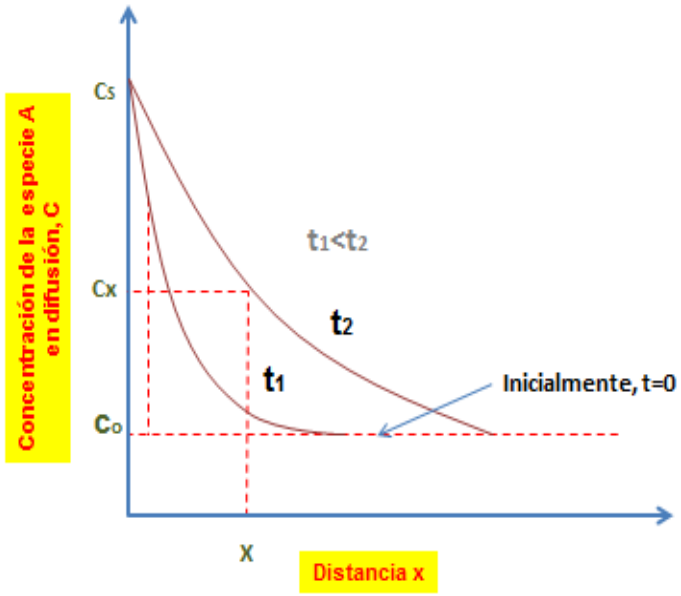


Figura 2.10. Difusión en estado no estacionario

Métodos de medición de Difusión en Zeolitas.

Existen numerosas técnicas experimentales capaces de medir la transferencia molecular en estos sistemas, todos tienen sus ventajas y desventajas. Estos métodos pueden ser divididos en dos categorías diferentes: métodos macroscópicos y microscópicos [24, 25].

Las técnicas macroscópicas típicamente usan un lecho de cristales de zeolitas o una membrana de zeolita, y mide la respuesta a un cambio de concentración de la especie en una atmosfera circundante. La interpretación de la respuesta es principalmente basada en una descripción de la difusión a través de la Ley de Fick. En esta tesis, se utilizó el método termogravimétrico para medir la cantidad masa absorbida por el sistema zeolítico, comparando dos termogramas, tomados antes y después del experimento de absorción de vapor de agua.

Las técnicas microscópicas son capaces de medir la movilidad de las especies o absorbatos en un tiempo y longitud mucho más corto que otras técnicas. Estas técnicas pueden en principio mide la propagación de moléculas a través de un simple cristal de zeolita.

Para determinar el coeficiente de difusión en Zeolitas, en esta tesis, se aplica el método macroscópico. Varios de los trabajos sobre difusión en zeolitas se basan en la Ley de Fick y se lo define de la siguiente manera:

Se considera un medio homogéneo que es una mezcla binaria de la especies A y B. La transferencia de masa sólo ocurre por difusión, es decir solo hay una contribución debida al movimiento de A (vapor de agua) en relación con el movimiento de masa promedio de la mezcla.

Para mayor facilidad, en el cálculo de la velocidad de difusión, se toma en cuenta el gradiente de concentración en la dirección de x, donde ocurre la difusión, y si el coeficiente de difusión de masa (D_{AB}) y la concentración C son constantes, se tiene lo siguiente:

$$\frac{\partial \mathrm{C_A}}{\partial \mathrm{t}} = \mathrm{D_{AB}} \frac{\partial^2 \mathrm{C_A}}{\partial \mathrm{x}^2} + \nabla \qquad \textbf{(2.4)}$$

∇ es un valor que resulta de la suma de varios gradientes: un gradiente de temperatura, un gradiente de presión y un gradiente de concentración; se supone que todas estas gradientes adicionales son efectos insignificantes para el proceso de difusión de masa. En la

mayoría de los procesos de difusión el potencial de impulso dominante es el gradiente de concentración de especies, por lo tanto $\nabla \approx 0$, quedando de la ecuación 2.4:

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = D_{AB} \frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} \qquad \textbf{(2.5)}$$

La ecuación 2.5 se la conoce como la segunda Ley de Fick, esta ecuación mide el cambio de concentración de la especie A en cualquier punto de la mezcla B con respecto al tiempo (Difusión transitoria).

Para resolver la ecuación de difusión transitoria, es necesario especificar una condición inicial y dos condiciones de frontera, se establece como condición inicial

$$C_A\,(x, 0) = C_{A,i} = 0 \ ,$$

y las condiciones fronteras son

$$C_{A,i} = 0 \quad y \quad C_A(0, t) = C_{A,S} \ .$$

Con la idealización, de que la difusión de la especie A ocurre en sólido semi-infinito, la solución de la ecuación 2.5 es:

$$\frac{C_A(x,t)-C_{A,s}}{C_{A,i}-C_{A,s}} = \operatorname{erf}\left[\frac{x}{2\sqrt{D_{AB}t}}\right] \qquad \textbf{(2.6)}$$

En este caso la concentración dentro del medio se aproximan de forma monótona a $C_{A,S}$ al aumentar t. Esta ecuación es útil para el estudio de absorción de vapor de agua en las zeolitas.

CAPÍTULO 3

3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Las muestras de rocas zeolitizadas utilizadas en los experimentos de absorción y desorción provienen del yacimiento Policía, provincia del Guayas (ver anexo A), área que presenta buena potencialidad de zeolitas con capacidad de intercambio catiónico [2].

3.1 Preparación de las muestras.

Las muestras de zeolitas fueron reducidas y dividida en tres tipos de granulometría para los experimentos de absorción. En tanto, los experimentos de desorción no dependen del tipo de granulometría. Para llevar a cabo la preparación de las muestras, el material zeolítico tuvo

que ser reducido a tamaños más finos a través de molienda, para luego ser clasificadas en tres tipos de granulometrías:

- Tipo I (250 - 150 µm)
- Tipo II (150 - 45 µm)
- Tipo III (<45 µm)

Para esto, se procedió a triturar el material zeolítico dentro de un molino planetario. Una vez que el material es triturado, se tamiza con mallas Nº 60,100 y 325, según especificaciones ASTM C136-06 [26]. Para luego, ser clasificadas y etiquetadas según su granulometría. Ver figura 3.1

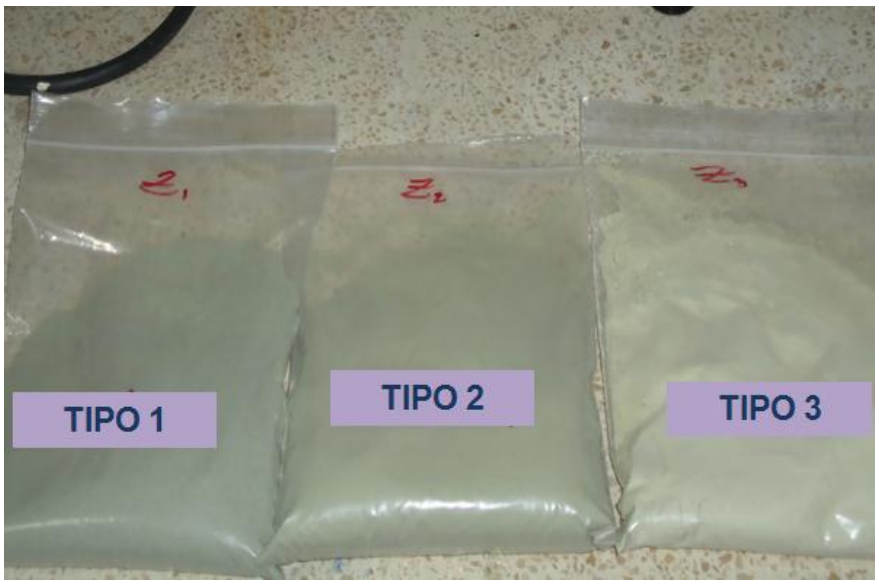


Figura 3.1. Muestras de zeolitas según su granulometría

3.2 Caracterización de las muestras

Para su correcta aplicación es necesario conocer la estructura y composición del material zeolítico, para ello se emplearon las siguientes técnicas para caracterización mineralógica del material recolectado: Difracción de rayos X (XRD), Termogravimetría (TGA), Calorimetría por barrido diferencial (DSC), Espectroscopía infrarroja por Transformada de Fourier (FT-IR).

Caracterización de Difracción de rayos X

La difracción de rayos X es una técnica de caracterización que permite identificar las estructuras cristalinas presentes en el mineral. Cualitativamente, permite identificar las zeolitas y detectar la existencia de otras formas cristalinas. Además, se puede determinar cuantitativamente las fases zeoliticas y no zeoliticas.

La técnica consiste en dejar pasar el haz monocromático de rayos x sobre la muestra, el haz es difractado en varias direcciones, dando lugar a un patrón de intensidades, según la Ley de Bragg. Cada sustancia cristalina tiene su propio conjunto de planos espaciados, esto significa

que no pueden existir dos sustancias cristalinas que tengan un diagrama de difracción idéntico.

Para obtener los difractogramas de las muestras de zeolitas, se procedió a moler el material dentro de una cápsula de porcelana hasta obtener un polvo fino (aprox.10 micras)[1]. Se colocó aproximadamente 0.7 gramos de la muestra en la prensa hasta formar una pastilla compacta. El análisis se realizó a través del Difractómetro de Rayos X (ver figura 3.2), obteniendo el respectivo difractograma de la muestra sujeta a estudio, bajo las siguientes características:

[1] Se utiliza se tamaño de grano para que las muestras tenga una buena micro-absorción de los Rayos X.

Configuración: XCelerator_Spinner

Goniómetro: PW3050/60 (Theta/ 2Theta)

Etapa de la muestra: Spinner de Reflexión-Transmisión PW3064/60

Sistema de Difractómetro: XPERT-PRO

Posición Inicial (º2Th.): 5.0297

Posición Final (º2Th.): 80.9297

Tamaño del paso (º2Th.):0.0330

Tipo de escaneo: Continuo

Tipo de rejilla de divergencia: Fijo

Tamaño de rejilla de divergencia (º): 0.2393

Longitud de la muestra (mm): 10

Tamaño de rejilla receptora: 0.1

Temperatura de medición: 25 ºC

Material del Ánodo: Cu

Configuración del generador: 40 mA, 45kV

Radio del Goniómetro (mm): 240

Distancia del foco a la rejilla de divergencia (mm): 91

Figura 3.2. Difractrómetro de rayos X

Caracterización por Análisis térmico

Se aplica esta técnica de caracterización para obtener una descripción de las principales transformaciones tales como deshidratación, deshidroxilación, cambio de fase y colapso estructural, en función de la atmósfera y determinado rango temperatura; una exacta descripción permite entender el comportamiento térmico de las zeolitas naturales,

enfatizando el vínculo entre la estructura cristalina y las moléculas de agua. En la figura 3.3 se puede observar el equipo utilizado para los análisis respectivos.

El análisis térmico consiste en dos métodos: el análisis térmico gravimétrico (TGA) y calorimetría por diferencial de barrido (DSC). El primero registra el cambio de masa de la muestra a medida que se incrementa la temperatura y el segundo determina el flujo de calor del material en función de la temperatura, ambas en un ambiente controlado.

Figura 3.3. Analizador térmico simultáneo

Para llevar a cabo los análisis se emplearon 8 mg de muestra dentro de crisoles de alúmina, siendo calentadas a una velocidad de calentamiento de 20°C/min[2] dentro una atmósfera controlada, en un rango de temperatura de 39 a 780 º C.

Caracterización por Espectroscopia infrarroja por la transformada de Fourier.

La técnica de caracterización FTIR fue utilizada con el fin de obtener información acerca de enlaces químicos involucrados en la estructura, específicamente información estructural que puede ser obtenida a partir de las frecuencias vibracionales de las diferentes moléculas de la estructura zeolitica.

Los datos espectrales fueron colectados a través de un espectrómetro infrarrojo con transformada de Fourier (figura 3.4). Los espectros de las muestras fueron obtenidas usando la técnica de pastilla de KBr, sobre una zona de vibración estructural de 400 y 4000 cm^{-1} , con una resolución de 8 cm^{-1}.

[2] Se utiliza esta velocidad de calentamiento para realizar una comparación rápida entre los dos termogramas durante los ensayos de absorción, debido a su sensibilidad a la humedad.

Figura 3.4. Equipo de Espectroscopía Infrarroja

3.3 Ensayos de absorción de vapor de agua

Se aplica este experimento para conocer la velocidad de difusión de las zeolitas con diferentes tamaños de granos. Mediante la magnitud del Coeficiente de difusión **D_{AB}**, se determina la velocidad de difusión de vapor de agua en zeolitas. Se usa la técnica termogravimétrica para determinar el porcentaje de agua absorbida por todos testigos de humedad respecto al tiempo.

Para llevar a cabo el cálculo de la velocidad de difusión D_{AB} para cada tipo de granulometría fue necesario seguir los siguientes pasos:

a. Preparación de las muestras.
b. Absorción de vapor de agua en zeolitas.
c. Determinación del porcentaje de vapor de agua absorbida.
d. Cálculo del coeficiente de difusión.

a. Preparación de las muestras.

Se calienta las muestras de zeolitas a temperaturas moderadas (60 º C), para vaciar o remover el agua de los canales de dimensiones moleculares. El porcentaje de agua perdida por las zeolitas permite conocer su capacidad de absorción, ya que el volumen dejado por el agua removida, está disponible para la absorción de otras moléculas**.**

Se procedió a calentar las muestras dentro de estufa a 60 °C durante 24 horas. Se utilizó aprox. 77.7 gramos de material zeolítico.

b. Absorción de vapor de agua en zeolitas

Para realizar los ensayos de absorción se construyó un filtro desecante desmontable de espesor 12 mm que contenía las muestras de zeolitas. Se utilizó como banco de prueba, un ducto de aire, el filtro fue acoplado dentro del equipo. Todos los ensayos fueron realizados bajos las siguientes condiciones,

Velocidad de flujo: 0.4 ± m/s

Temperatura: 27±0.3 °C.

Humedad: 68±0.2 %

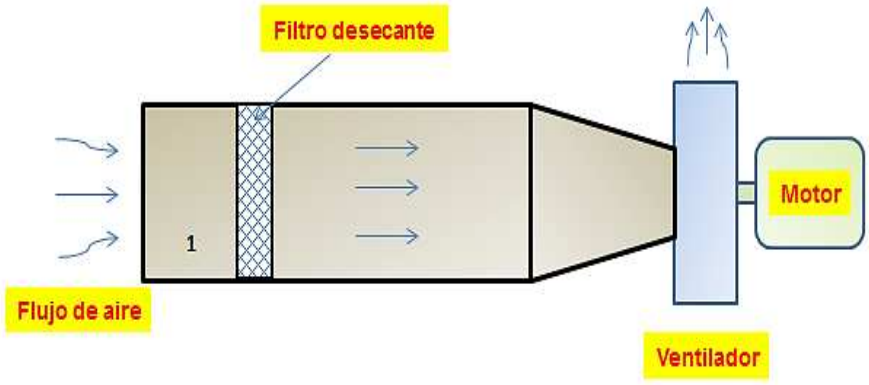


Figura 3.5. Esquema del sistema utilizado en los experimentos

Dentro del filtro se colocaron 4 testigos de humedad tal como muestra la figura 3.6, para poder determinar el porcentaje de vapor de agua absorbida por la zeolita por medio del método termo gravimétrico. Las muestras fueron ensayadas hasta el tiempo de saturación para cada tipo de granulometría.

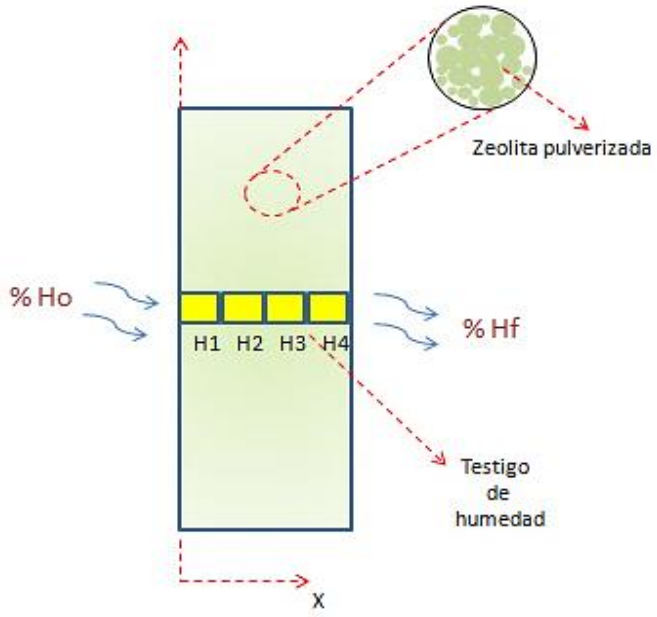


Figura 3.6. Distribución de los testigos de humedad en el filtro.

c. Determinación del porcentaje de vapor de agua absorbida.

El siguiente paso fue determinar la cantidad de humedad absorbida por los testigos mediante la técnica termogravimétrica. De los testigos de humedad del filtro, se extrae una pequeña cantidad del producto (8 miligramos) para realizar un TGA, y a través de este análisis se puede conocer el porcentaje de agua que contiene cada uno de los testigos de humedad. La cantidad de humedad absorbida por cada testigo, resultó de la diferencia de porcentaje del termograma final e inicial[3]. El agua absorbida por las zeolitas es higroscópica y se aloja en la superficie del grano de zeolita, y físicamente es eliminada hasta 100 °C. Mediante la ecuación 3.1 siguientes ecuaciones se puede determinar el porcentaje de vapor de agua que los testigos de humedad absorbieron dentro del ducto de aire bajo las condiciones antes mencionadas.

$$PA_{xi} = \%\,\mathrm{P_{f,xi}} - \%\,\mathrm{P_{i,xi}},\ i = 1\ldots4 \qquad \textbf{3.1}$$

[3] El termograma inicial se obtuvo antes del ensayo de absorción y el termograma final después del ensayo de absorción de vapor de agua.

Dónde:

PA_{xi} = Porcentaje de vapor de agua absorbida por xi

$P_{f,xi}$ = Porcentaje de masa al final del experimento xi

$P_{i,xi}$ = Porcentaje de masa antes de iniciar el experimento xi

Como ejemplo del cálculo de porcentaje de agua absorbida por los testigos se da el siguiente ejemplo: el porcentaje de agua absorbida por el testigo x_3 a los 75 segundos, de tamaño de grano Tipo III, resulta de la diferencia de masa (en porcentaje) de los termogramas inicial y final del experimento.

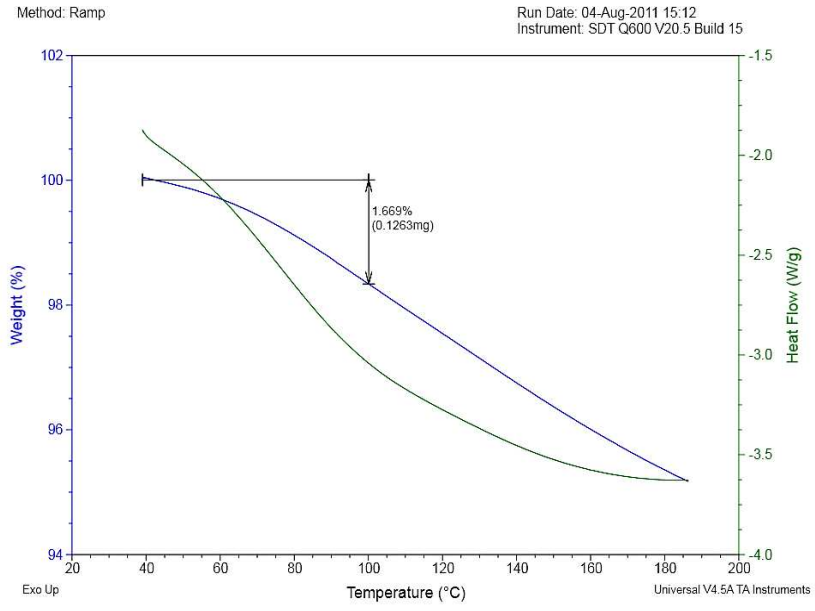


Figura 3.7. Termograma inicial del testigo x_3

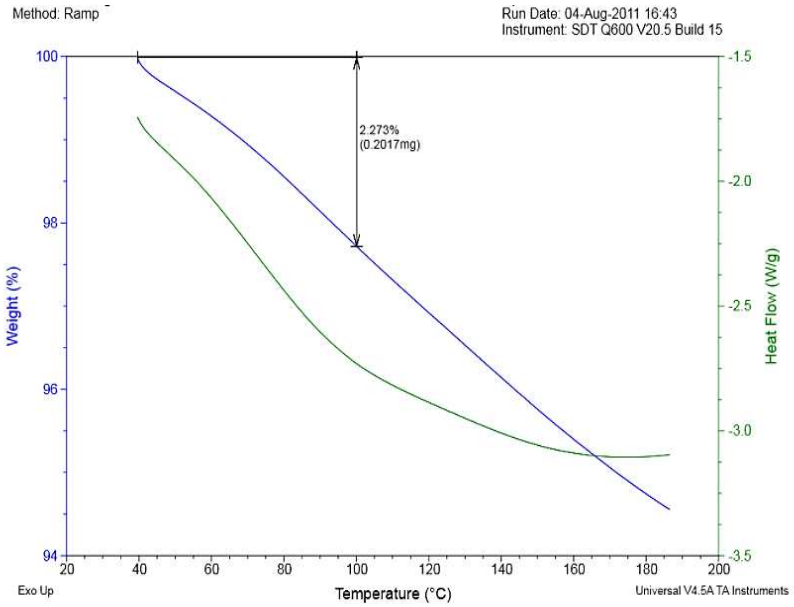


Figura 3.8. Termograma final del testigo x_3

De los termogramas final e inicial (figuras 3.6 y 7) se tiene que:

- Porcentaje de masa inicial = 1.669 %
- Porcentaje de masa final = 2.273 %

Se aplica la ecuación 3.1, se obtiene el siguiente resultado:

$$PA_{x_3} = 2.273\ \% - 1.669\ \% = 0.64\ \%$$

El apéndice B muestra algunos ejemplos de termogramas para la determinación del porcentaje de absorción de agua.

d. Cálculo del coeficiente de difusión.

Se calcula el Coeficiente de difusión para cada tipo de granulometría (Tipo I, II Y III), se utilizó la ecuación 2.6 para determinar los valores de Coeficiente de difusión D_{AB}, dependiendo de los datos recolectados en los experimentos de absorción, en función del tiempo y la posición.

Para encontrar el valor D_{AB} se aplica la ecuación 2.6, la cual se expresa de la siguiente manera,

$$\frac{C_A(x,t) - C_{A,s}}{C_{A,i} - C_{A,s}} = \text{erf}\left[\frac{x}{2\sqrt{D_{AB}t}}\right]$$

Donde:

$C_A(x,t)$ = Concentración de la especie A, a distancia x, y tiempo t.

$C_{A,S}$ = Concentración superficial del elemento desecante.

$C_{A,i}$ = Concentración inicial uniforme de la especie A en el sólido.

x = Distancia desde la superficie del sólido.

D_{AB} = Coeficiente de difusión de la mezcla binaria.

t = tiempo

Del ejemplo anterior, testigo x_3 , 75 segundos, granos de 45 micras, se obtiene los siguientes datos:

$C_A(x,t)$ = 1.904 % (diferencia entre termograma inicial y final)

$C_{A,S}$ = 2.3 %. (Capacidad de absorción superficial, en %)

$C_{A,i}$ = 1.3 %

x = 0.003 m

t = 75 segundos

Se reemplaza los valores en la ecuación de difusión transitoria, ecuación 2.6, y tenemos que D_{x_3} = 16,57E-08 m^2/s.

3.4 Ensayos de desorción de vapor de agua

En este experimento se estudia el efecto de la temperatura de calentamiento en las zeolitas.

Para llevar a cabo este experimento, se procedió a calentar las zeolitas naturales a 60 °C durante 24 y 48 horas. Todos los estudios fueron confirmados con las técnicas de Difracción de rayos x, Termogravimetría y Espectrometría infrarroja.

A través de la Difracción de rayos se puede comprobar si existe pérdida de cristalinidad del material zeolítico. La técnica termogravimétrica permite medir el contenido de agua cada muestra de zeolita. Finalmente, la técnica FT-IR permite determinar si existe o no cambios en las vibraciones de las moléculas que componen la estructura zeolítica. Para realización de este experimento se usan zeolitas de tamaño menor a 45 micras, para mayor claridad en los análisis por las diferentes técnicas de caracterización antes mencionadas. *En este experimento, el efecto de la temperatura no depende del tipo de granulometría utilizado.*

CAPÍTULO 4

4. RESULTADOS OBTENIDOS.

El presente capítulo muestra los resultados de la caracterización mineralógica del material zeolítico recolectado, así como los resultados de los ensayos de absorción y desorción de vapor de agua.

Caracterización de las muestras (mineralógica).

Análisis de Difracción de rayos X.

Para determinar las fases zeolíticas presente en las muestras zeolitizadas se utilizaron patrones de Difracción de rayos X para zeolitas, perteneciente a la Asociación Internacional de la zeolita [27], ver apéndice C. La figura 4.1

muestra el difractograma del material recolectado, en ella se puede observar los posicionamientos, las intensidades y formas de los picos de la muestra. Los resultados de la Difracción de rayos X del material zeolítico recolectado son mostrados en la Tabla 4.

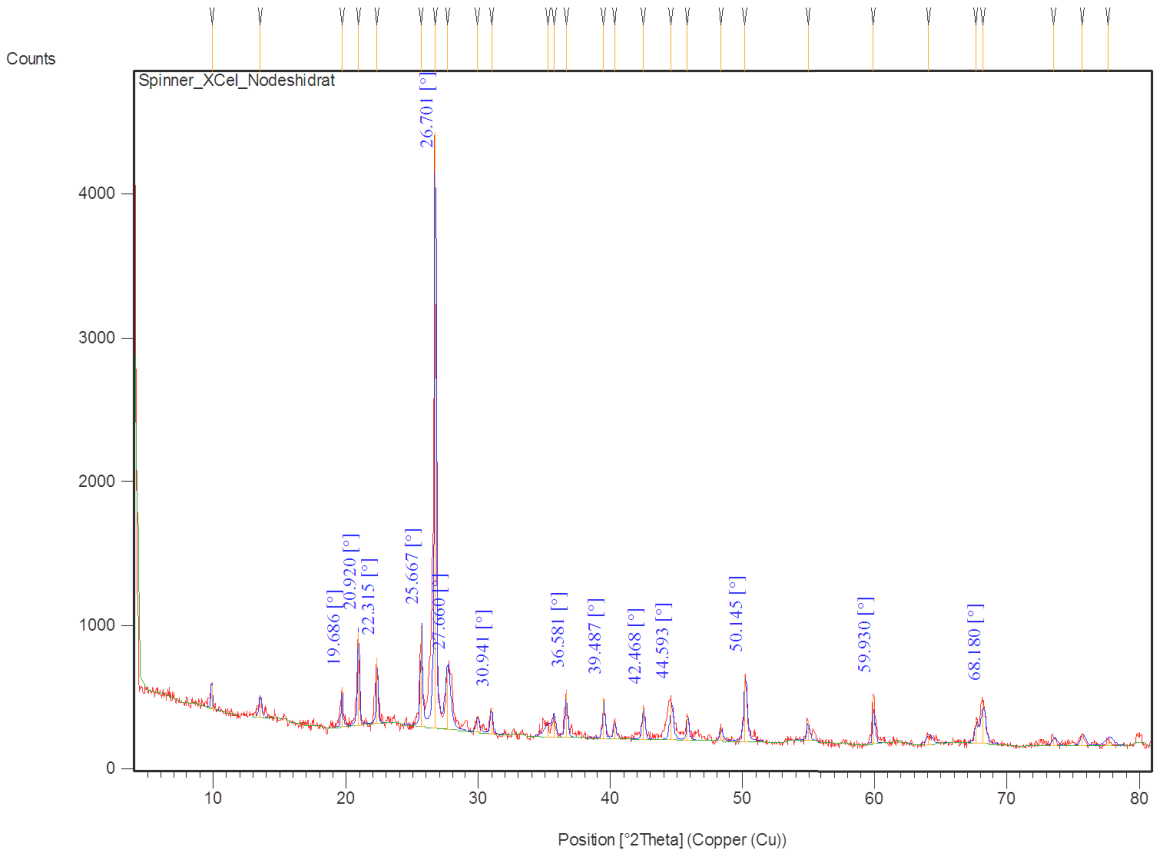


Figura 4.1. Difractograma de la muestra recolectada

TABLA 4

Resultados de la Difracción de Rayos x muestra recolectada

Pos. [°2Th.]	Height [cts]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]	Nombre del componente
9.8555	161.17	8.97489	3.89	HEU/CLI
13.5226	138.73	6.54816	3.35	MOR
19.6860	280.35	4.50974	6.76	Montmorillonita
20.9197	656.98	4.24650	15.84	Cuarzo
22.3153	469.07	3.98399	11.31	HEU/CLI
25.6673	705.26	3.47079	17.01	MOR
26.7008	4146.69	3.33875	100.00	Cuarzo
27.6597	406.16	3.22515	9.79	MOR
29.8986	98.85	2.98854	2.38	HEU/CLI
30.9412	185.19	2.89018	4.47	MOR
35.2292	79.90	2.54760	1.93	HEU/CLI
35.6589	142.30	2.51788	3.43	HEU/CLI
36.5810	337.64	2.45651	8.14	HEU/CLI
39.4872	294.49	2.28215	7.10	MOR
40.3185	114.20	2.23699	2.75	MOR
42.4684	233.62	2.12860	5.63	HEU/CLI
44.5925	276.35	2.03201	6.66	MOR
45.8057	164.09	1.98098	3.96	HEU/CLI
48.3249	82.68	1.88343	1.99	MOR
50.1448	473.38	1.81927	11.42	Cuarzo
54.8956	138.80	1.67253	3.35	Cuarzo
59.9303	341.02	1.54350	8.22	Cuarzo
64.0961	64.51	1.45287	1.56	Cuarzo
67.6835	172.59	1.38433	4.16	Cuarzo
68.1804	283.01	1.37545	6.82	Cuarzo
73.5358	55.98	1.28795	1.35	
75.6637	88.84	1.25694	2.14	
77.6420	42.79	1.22876	1.03	

MOR= Mordenita **CLI=** Clipnotilolita **HEU:** Heulandita

El análisis XRD de las rocas zeolitizadas indican que el material recolectado contiene dos tipos de zeolitas: clipnotilolita – heulandita y mordenita, junto a otros minerales como cuarzo y montmorillonita (presente en pequeñas cantidades).

Dado que las zeolitas clipnotilolita – heulandita tienen estructuras parecidas, se realizó un tratamiento térmico a 450 °C a la muestra, 12 horas. A través de esta prueba se pudo reconocer la presencia de una de estas zeolitas. La figura 4.2 muestra el difractograma de la muestra con tratamiento térmico, indica la presencia mayoritaria de clipnotilolita, debido a que existe poca pérdida de cristalinidad.

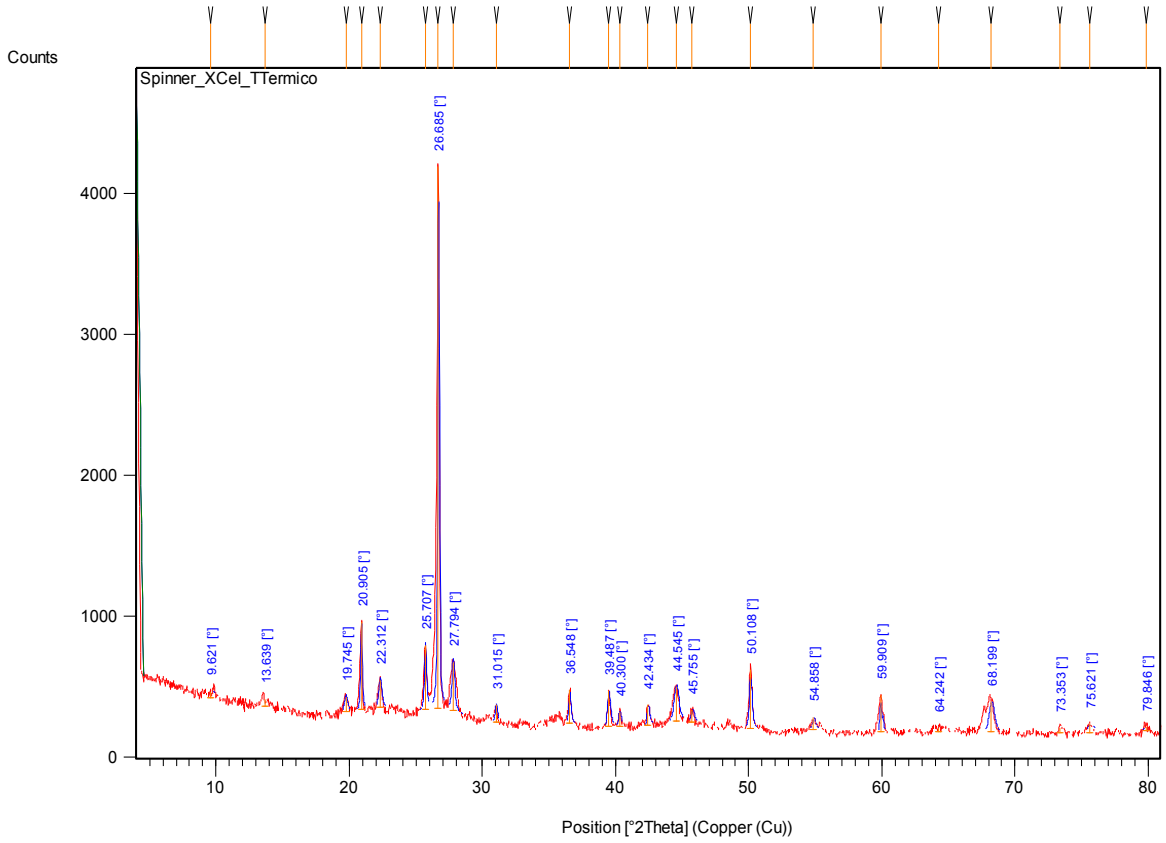


Figura 4.2. Difractograma de la muestra recolectada con tratamiento térmico

Los resultados del difractograma de las muestras con tratamiento térmico son mostrados en la Tabla 5.

TABLA 5

Resultados de la Difracción de Rayos x de la muestra tratada térmicamente.

Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHM [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]
9.6214	42.37	0.7793	9.19271	1.10
13.6390	49.88	0.7793	6.49254	1.29
19.7447	110.10	0.2598	4.49648	2.86
20.9048	625.04	0.1299	4.24949	16.22
22.3121	196.11	0.2598	3.98455	5.09
25.7066	457.11	0.1624	3.46557	11.86
26.6852	3853.75	0.1299	3.34066	100.00
27.7942	348.12	0.2273	3.20984	9.03
31.0147	123.39	0.1948	2.88349	3.20
36.5482	242.44	0.1624	2.45863	6.29
39.4868	252.15	0.2273	2.28217	6.54
40.3000	105.00	0.1948	2.23798	2.72
42.4340	146.82	0.1948	2.13024	3.81
44.5445	255.29	0.3897	2.03409	6.62
45.7554	89.02	0.2598	1.98304	2.31
50.1082	415.98	0.1948	1.82051	10.79
54.8577	89.16	0.2598	1.67360	2.31
59.9095	259.81	0.1299	1.54399	6.74
64.2423	32.45	0.7793	1.44992	0.84
68.1990	221.26	0.3897	1.37512	5.74
73.3534	40.43	0.7793	1.29071	1.05
75.6207	64.61	0.4546	1.25754	1.68
79.8459	36.13	0.4752	1.20030	0.94

Análisis térmico de la muestra recolectada.

En la curva TGA - DSC de la muestra recolectada (fig. 4.3) se puede observar la pérdida continua de agua hasta los 780 ° C.

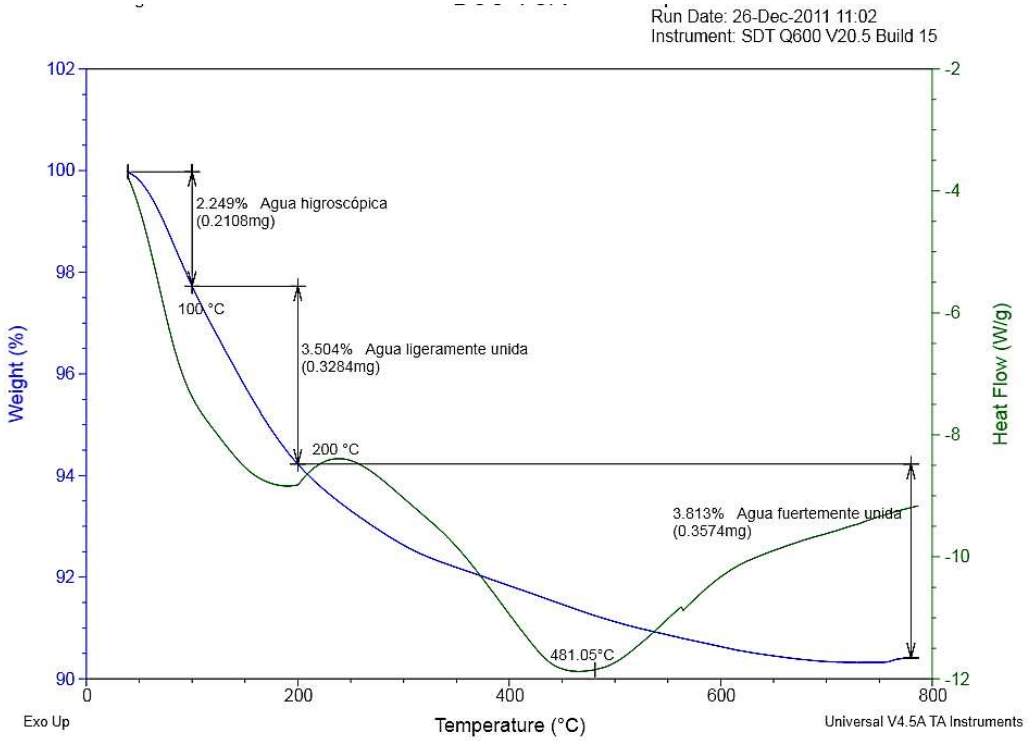


Figura 4.3. Curva TGA - DSC de la muestra recolectada

El rango, desde la temperatura de 39 hasta 100 °C, representa la desorción de agua desde la superficie del grano de las muestras, también llamada agua higroscópica. La porción media de la curva, entre 100 y 200° C, representa la desorción de agua ligeramente unida a la zeolita. A altas temperaturas, el segmento desde 200 a 780 °C, representa la lenta desorción de agua del componente clipnotilolita de la muestra recolectada, esta agua es conocida como agua fuertemente unida a la zeolita, la misma que fue encontrada por Breger and Alietti [28].

La desorción de los tres tipos de agua es representada en dos picos endotérmicos, en la curva DSC (fig. 4.3) La primera curva endotérmica, tiene un pico máximo a 200 ° C, la misma representa la desorción del agua higroscópica y ligeramente unida a la zeolita. El pico más ancho del DSC, tiene un pico máximo 463.6 °C, representa la desorción de agua zeolítica.

Análisis por Espectroscopia infrarroja para la muestra recolectada.

En el espectro FT-IR por transmitancia y absorbancia de la muestra recolectada, figura 4.4 y 4.5, respectivamente. En ellas se puede observar las vibraciones moleculares características que se originan en los enlaces, presente en el espectrograma. Los resultados son mostrados en la tabla 6.

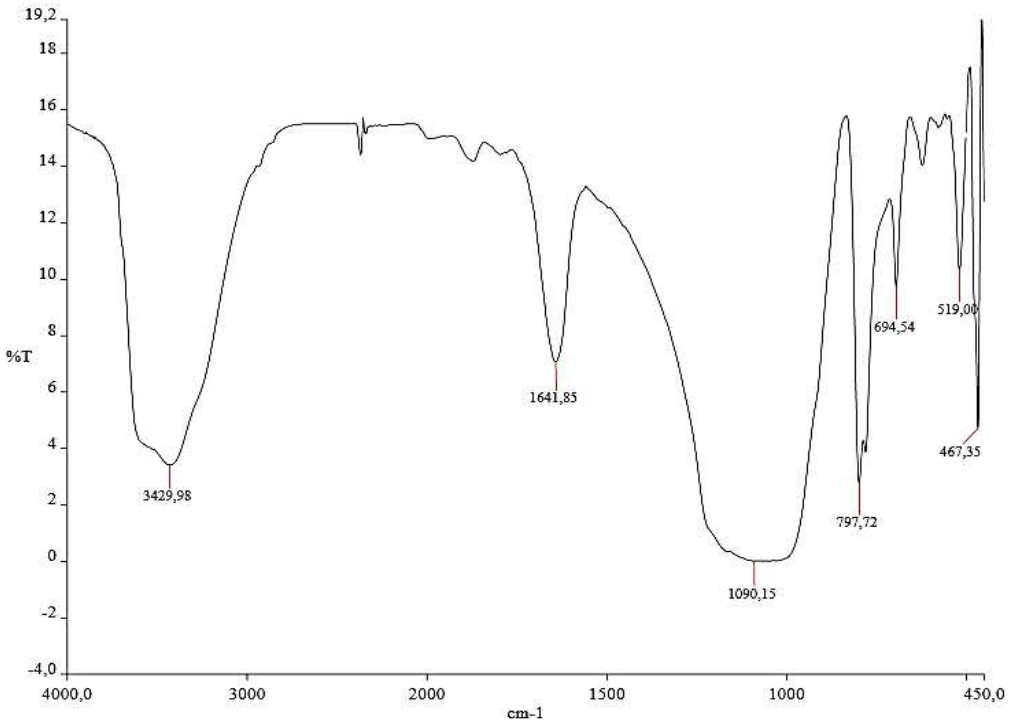


Figura 4.4. Espectrometría infrarroja de la muestra recolectada

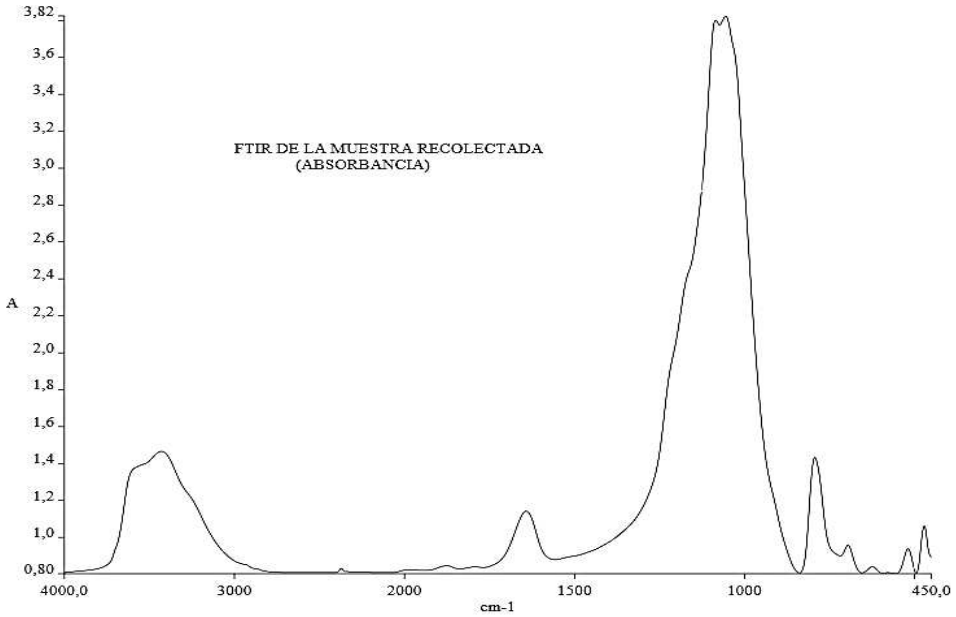


Figura 4.5. Espectro de absorbancia de la muestra recolectada

TABLA 6

Vibraciones de las sustancias presentes en la muestra recolectada

Descripción de la vibración	**Frecuencia** (1/cm)
Deformación T-O	467
Tensión simétrica T-O	694,797
Tensión asimétrica T-O	1090
Deformación H_2O	1641
Unión de hidrógeno para iones de O	3429
Estiramiento OH	3611
Pseudo – lattice	519

T= Si ó Al

A través de esta técnica se han hecho estudios del comportamiento de la deshidratación de las zeolitas, las variaciones espectrales observadas en zeolitas deshidratadas en un rango de 450 a 500 K, provoca pérdida de agua [29].

El FT-IR de las muestra recolectada (fig.4.4) muestran las vibraciones estructurales en una región de 400 - 4000 cm^{-1}. La vibración más fuerte en la banda deformación T-O aparece a 467 cm^{-1}, la intensidad de esta banda es independiente del grado de cristalinidad. La banda de vibración de tensión asimétrica T-O asignada a una región de 950 – 1200 cm^{-1}, la vibración más fuerte aparece a 1090 cm^{-1}, esta banda es significativa para estimar el contenido de aluminio en la estructura cristalina, la exacta posición de este banda depende de la proporción Al/Si.

La vibraciones en la región 1600 – 3700 cm^{-1} , es asignada a la presencia de agua de zeolita. El estiramiento aislado OH aparece a 3611 cm^{-1}, es atribuido a la interacción de agua hidróxilo con los cationes. La vibración a 3429 cm^{-1}, es característica de doblamiento de hidrógeno OH para iones de oxígeno. Y la vibración a 1641 cm^{-1}, es propio del modo doblamiento de agua [30].

4.1 De los ensayos de absorción

Cantidad de agua absorbida

Los resultados de porcentaje de vapor de agua absorbida por los testigos de humedad, respecto al tiempo, para zeolitas de granulometría Tipo I, II Y III, son mostradas en las tablas 7, 8 y 9 respectivamente. Y las figuras 4.6, 4.7 y 4.8 muestran la distribución de la humedad.

TABLA 7

PORCENTAJE DE HUMEDAD ABSORBIDA POR LAS ZEOLITAS DE GRANULOMETRÍA TIPO I

Perfil	Longitud	150 Segundos	270 segundos	360 segundos	450 segundos
X1	3 mm	0,354	0,478	0,571	0,778
X2	6 mm	0,251	0,402	0,541	0,67
X3	9 mm	0,239	0,331	0,509	0,634
X4	12 mm	0,206	0,311	0,445	0,587

Resultados en porcentaje (%)

TABLA 8

PORCENTAJE DE HUMEDAD ABSORBIDA POR LAS ZEOLITAS DE GRANULOMETRÍA TIPO II

Perfil	Distancia	75 segundos	150 segundos	210 segundos	270 segundos
X1	3 mm	0,456	0,681	0,812	0,998
X2	6 mm	0,42	0,669	0,804	0,956
X3	9 mm	0,408	0,611	0,774	0,883
X4	12 mm	0,348	0,581	0,721	0,802

TABLA 9

PORCENTAJE DE HUMEDAD ABSORBIDA POR LAS ZEOLITAS DE GRANULOMETRÍA TIPO III

Perfil	Distancia	25 Segundos	40 segundos	75 segundos	90 segundos
X1	3 mm	0,381	0,49	0,777	0,941
X2	6 mm	0,326	0,461	0,653	0,851
X3	9 mm	0,306	0,442	0,604	0,823
X4	12 mm	0,25	0,381	0,547	0,814

Resultados en porcentaje (%)

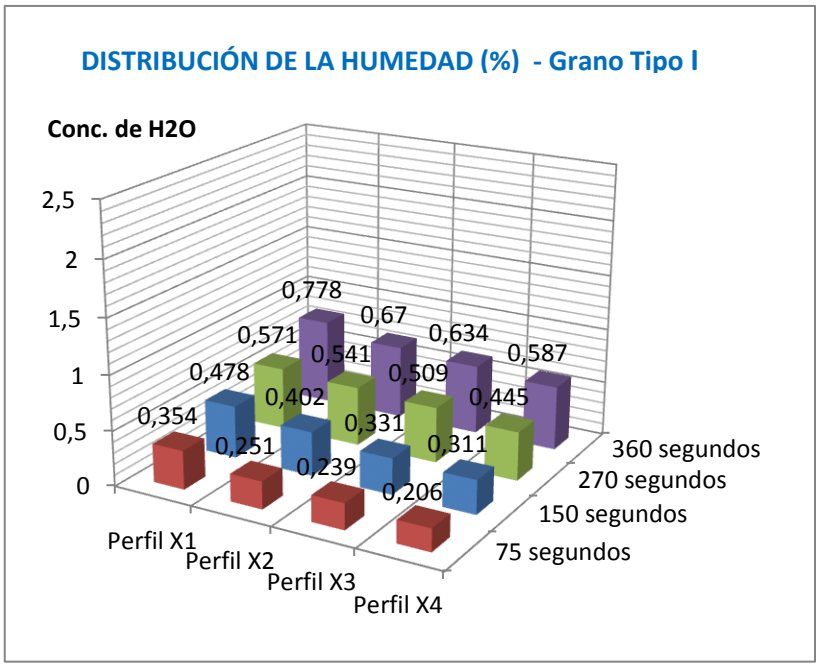


Figura 4.6. Distribución de la humedad (Grano. Tipo I)

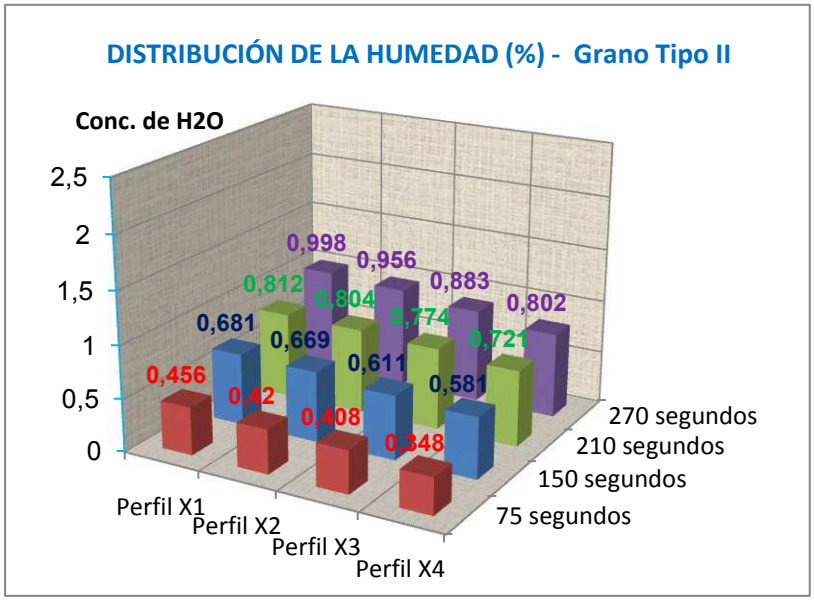


Figura 4.7. Distribución de la humedad (Grano. Tipo II)

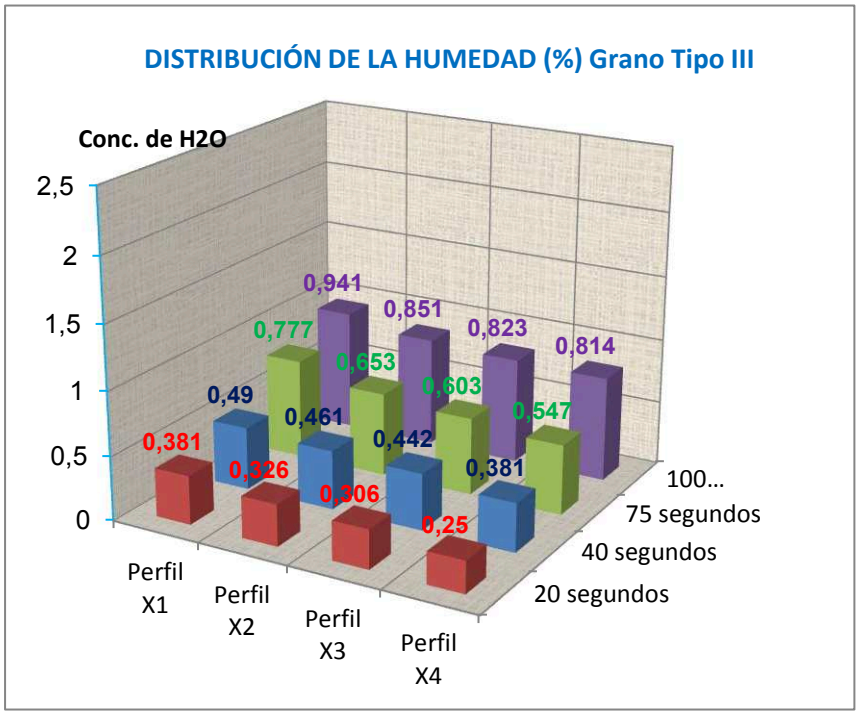


Figura 4.8. Distribución de la humedad (Grano. Tipo III)

Cálculo del Coefiente de difusión.

Mediante la ecuación 2.6 se pudo calcular el coeficiente de difusión, **D_{AB}**, según el tipo de granulometría. Bajo las siguientes condiciones iniciales y de frontera: $C_{A,i} = 1.3\ \%$ ^ $C_{A,S} = 2.3\ \%$.

Experimentalmente, el valor del coeficiente de difusión varía según su posición y tiempo, tal como se observa en tabla 10, 11 y 12, la mayoría de los valores calculados están en el orden de $10^{-8}\ m^2/s$. Ver Apéndice E.

TABLA 10

VARIACIÓN DEL COEFICIENTE DE DIFUSIÒN PARA ZEOLITAS DE GRANULOMETRÍA TIPO I

x (mm)	T (seg)	CA (x,t)	erf (z)	z	D_{AB} m^2/s
0,003	150	1,654	0,647	0,6398	3,6644E-08
0,006	150	1,551	0,749	0,7105	2,97141E-08
0,009	150	1,539	0,761	0,7185	2,90561E-08
0,012	150	1,506	0,794	0,7385	2,75036E-08
0,003	270	1,778	0,51	0,5292	2,97563E-08
0,006	270	1,702	0,598	0,6023	2,29717E-08
0,009	270	1,631	0,669	0,6559	1,93706E-08
0,012	270	1,611	0,689	0,6701	1,85584E-08
0,003	360	1,871	0,429	0,4559	3,00705E-08
0,006	360	1,841	0,459	0,4837	2,67133E-08
0,009	360	1,809	0,491	0,5126	2,37861E-08
0,012	360	1,745	0,555	0,5675	1,94065E-08
0,003	450	2,078	0,222	0,2464	8,23547E-08
0,006	450	1,97	0,33	0,3593	3,87307E-08
0,009	450	1,937	0,363	0,3923	3,24888E-08
0,012	450	1,887	0,413	0,4408	2,57328E-08

TABLA 11

VARIACIÓN DEL COEFICIENTE DE DIFUSIÓN PARA ZEOLITAS DE GRANULOMETRÍA TIPO II

X (mm)	t (seg)	C_A (x,t)	erf (z)	Z	DAB m^2/s
0,003	75	1,756	0,544	0,5583	9,62467E-08
0,006	75	1,72	0,581	0,5887	8,65632E-08
0,009	75	1,708	0,592	0,5975	8,40321E-08
0,012	75	1,648	0,652	0,6435	7,24476E-08
0,003	150	1,981	0,32	0,3491	12,3081E-08
0,006	150	1,969	0,331	0,3603	11,5548E-08
0,009	150	1,911	0,389	0,4178	8,59319E-08
0,012	150	1,881	0,419	0,4465	7,52399E-08
0,003	210	2,112	0,188	0,2097	24,365E-08
0,006	210	2,104	0,195	0,2173	22,6905E-08
0,009	210	2,074	0,226	0,2507	17,0473E-08
0,012	210	2,021	0,279	0,3068	11,3829E-08
0,003	270	2,288	0,012	0,0135	4,57247E-05
0,006	270	2,256	0,044	0,0496	3,38731E-06
0,009	270	2,183	0,117	0,1314	48,2645E-08
0,012	270	2,102	0,198	0,2205	17,1396E-08

TABLA 12

VARIACIÓN DEL COEFICIENTE DE DIFUSIÓN PARA ZEOLITAS DE GRANULOMETRÍA TIPO III

x (mm)	t (seg)	C_A (x,t)	erf (z)	z	D_{AB} m^2/s
0,003	25	1,681	0,619	0,6186	23,5192E-08
0,006	25	1,626	0,674	0,6595	20,6925E-08
0,009	25	1,606	0,694	0,6736	19,8353E-08
0,012	25	1,55	0,75	0,7112	17,7934E-08
0,003	40	1,79	0,51	0,5292	20,0855E-08
0,006	40	1,761	0,539	0,5541	18,3209E-08
0,009	40	1,742	0,558	0,57	17,313E-08
0,012	40	1,681	0,619	0,6186	14,6995E-08
0,003	75	2,077	0,223	0,25566	45,5625E-08
0,006	75	1,953	0,347	0,3764	21,1749E-08
0,009	75	1,904	0,397	0,4255	16,57E-08
0,012	75	1,847	0,453	0,4782	13,119E-08
0,003	90	2,241	0,059	0,0665	5,65323E-06
0,006	90	2,151	0,149	0,1669	89,7485E-08
0,009	90	2,123	0,177	0,1977	63,9627E-08
0,012	90	2,114	0,186	0,2075	58,0636E-08

Análisis estadístico de los coeficientes de difusividad (D_{AB}).

El siguiente análisis estadístico determina el valor que representa la velocidad de difusión D_{AB} para cada tipo de granulometría, con los datos recolectados en los experimentos de adsorción de vapor de agua. El análisis estadístico incluye cuatro gráficos: histogramas de datos con una curva sobrepuesta, grafica de caja, intervalos de confianza de 95 % para la media e intervalos de confianza de 95% para la mediana.

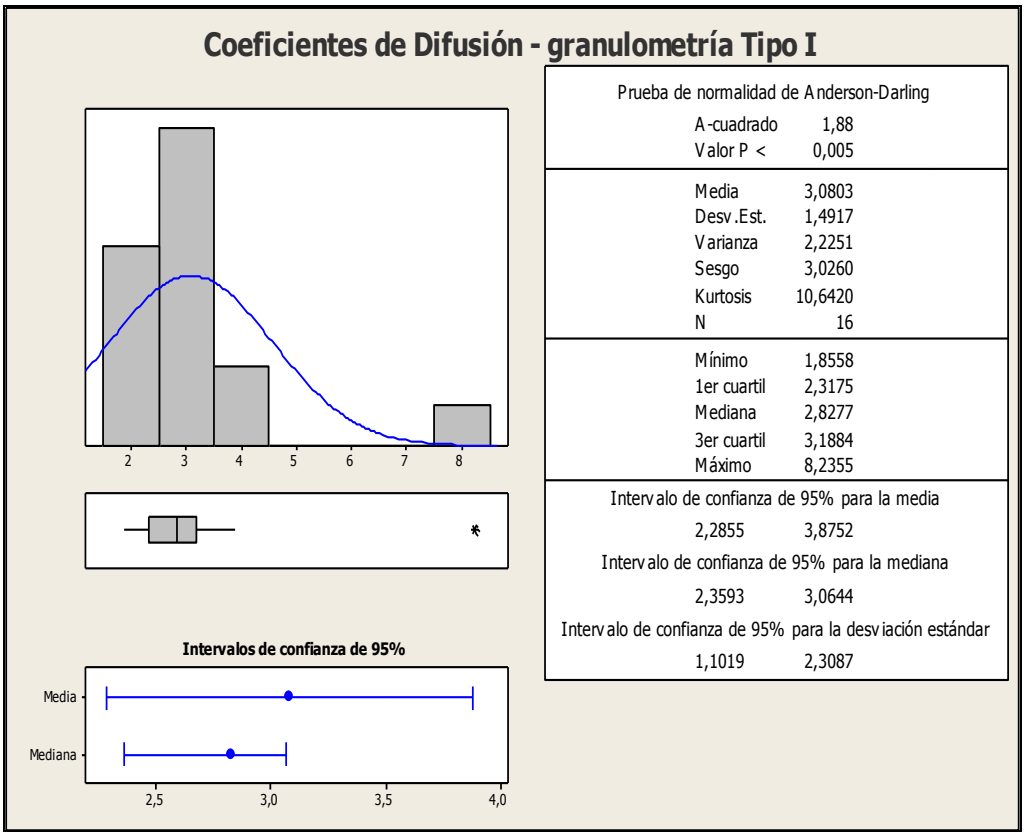
El análisis estadístico también muestra una tabla de:

- Estadístico de la prueba de normalidad de Anderson – Darling.
- Estadística descriptiva.
- Intervalos de confianza asociado para la media, varianza y la mediana.

La figura 4.9, 10 y 11 presentan el análisis estadístico para los conjuntos de datos para granulometría Tipo I, II y III, respectivamente. Obsérvese, los valores de p para los tres tipos de granos contrarían la prueba de normalidad, lo que significa que todos grupos de datos analizados no tienen distribución normal.

COEFICIENTES DE DIFUSIÓN D_{AB} PARA

GRANULOMETRÍA TIPO I



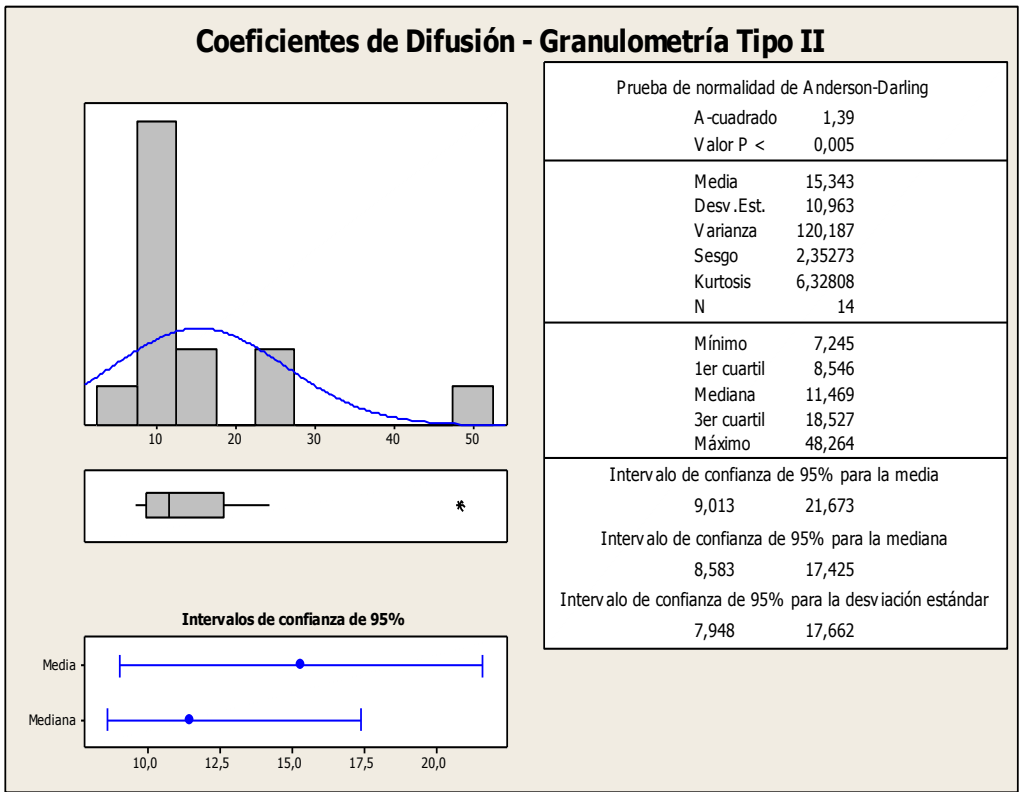
Nota: Todos los datos analizados están en el orden de 10^{-8}

Figura 4.9. Análisis estadístico de D_{AB}

Granulometría Tipo I

COEFICIENTES DE DIFUSIÓN D_{AB} PARA

GRANULOMETRÍA Tipo II



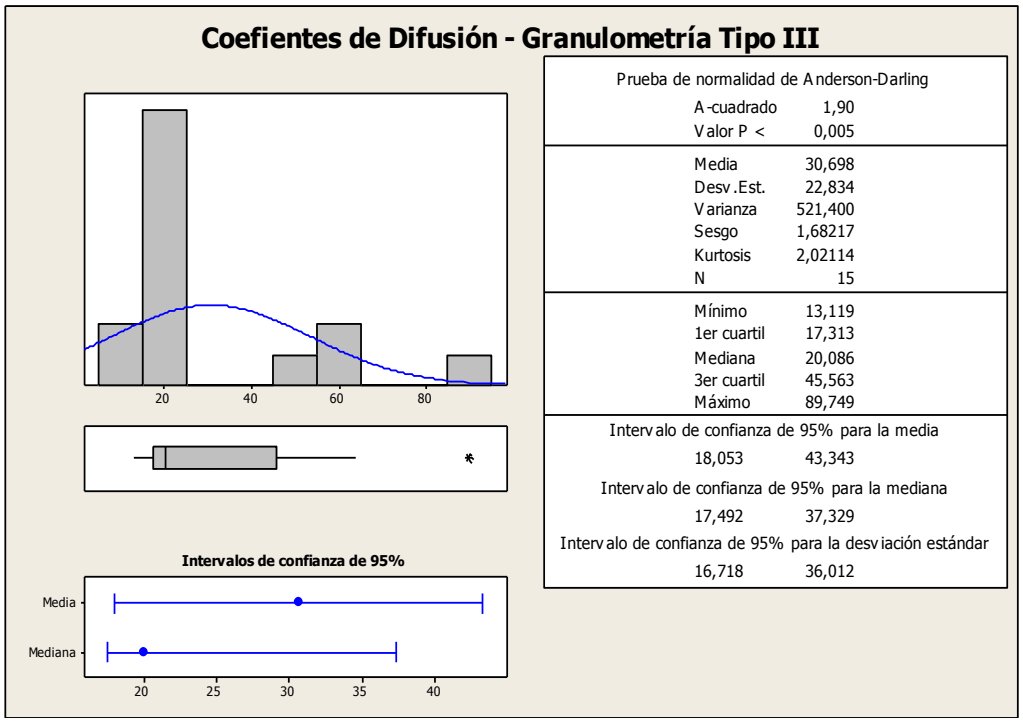
Nota: Todos los datos analizados están en el orden de 10^{-8}

Figura 4.10. Análisis estadístico de D_{AB}

Granulometría Tipo II

COEFCIENTES DE DIFUSIÓN D_{AB} PARA

GRANULOMETRÍA Tipo III



Nota: Todos los datos analizados están en el orden de 10^{-8}

Figura. 4.11. Análisis estadístico de D_{AB}

Granulometría Tipo III

En efecto, para el conjunto de datos para las zeolitas con granulometría Tipo I, su análisis estadístico muestra una media equivalente a 3.0803E-08, y una mediana cuyo valor es de 2.8277E-08. El resumen estadístico para zeolitas Tipo II, muestra una media igual a 15.343E-08 y el valor de la mediana igual a 11.469E-08. Y por último, el análisis estadístico para las zeolitas Tipo III, muestra una media igual a 30.698E-08 y mediana igual a 20.086E-08.

Como se podrá observar en cada uno de los análisis estadísticos realizados, la media no es una buena medida de tendencia central de todos los datos, esto se debe a la presencia de datos aberrantes o atípicos en los diferentes grupos de datos.

Como se conoce, la media es sensible a los datos atípicos, es por eso, que se elige a la mediana como una buena medida de tendencia central para estos experimentos, pues su valor es insensible a los datos aberrantes. Por lo tanto, la mediana será el valor que represente la tendencia central de cada conjunto datos. Los resultados son mostrados en la tabla 13.

TABLA 13

COEFICIENTE DE DIFUSIÓN D_{AB} PARA ZEOLITAS CON DIFERENTES TIPOS DE GRANULOMETRÍAS

Tipo de grano	D_{AB} (m^2/s)
Tipo I	2,827E-08
Tipo II	11,930E-08
Tipo III	20,389E-08

4.2 De los ensayos de desorción

A través de las distintas técnicas de caracterización se pudo estudiar los efectos de la desorción en zeolitas. Los resultados obtenidos de las zeolitas sometidas a calentamiento, permitieron determinar si existe alguna modificación o deterioro en la estructura de la zeolita por efecto de la temperatura.

Efectos de la desorción por difracción de rayos X.

Los difractogramas de las muestras sometidas a calentamiento por 24 y 48 horas (fig. 4.12 y 4.13) muestran ligeros cambios en las posiciones de los picos de las principales sustancias cristalinas, ambas experimentos no conducen a cambios estructurales significativos.

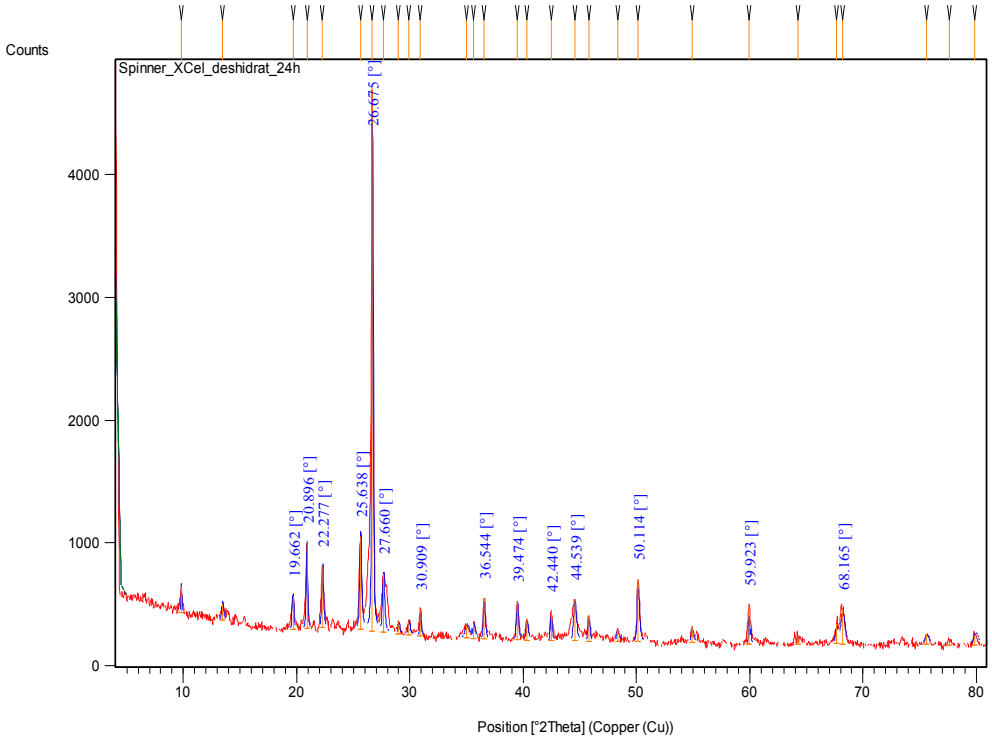


Figura 4.12. Difractograma de la muestra calentada por 24 horas.

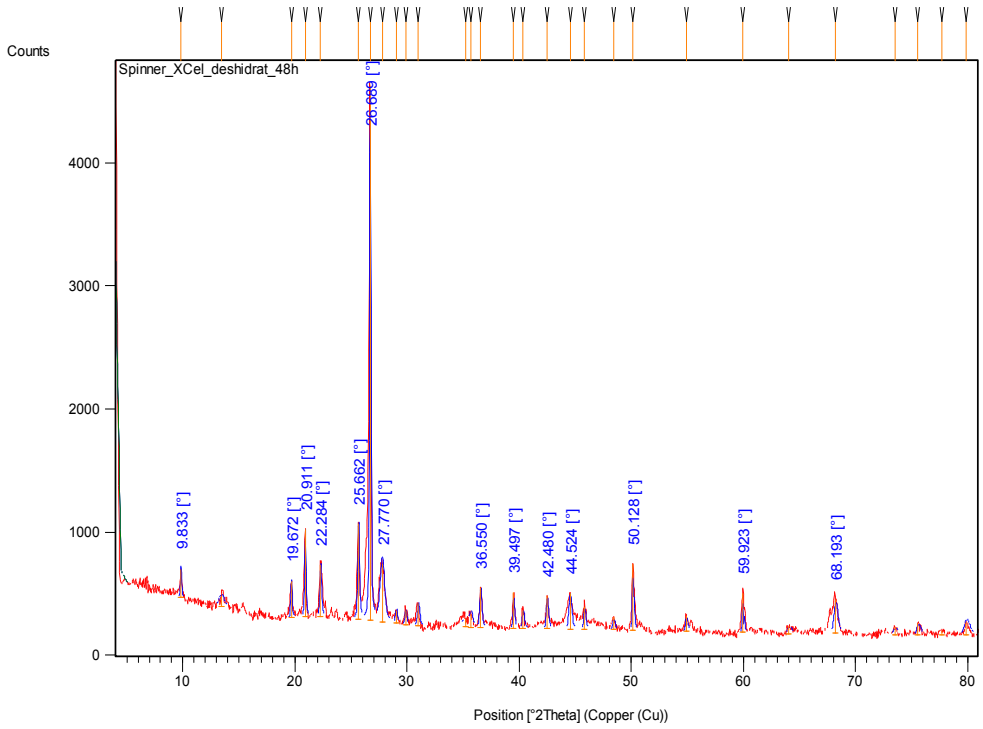


Figura 4.13. Difractograma de la muestra calentada por 48 horas

El cambio en las posiciones de los picos refleja cambios en los parámetros de celdas, posiblemente exista una ligera pérdida de cristalinidad de las muestras como efecto del calentamiento. La figura 4.14 muestra la combinación de las muestras analizadas.

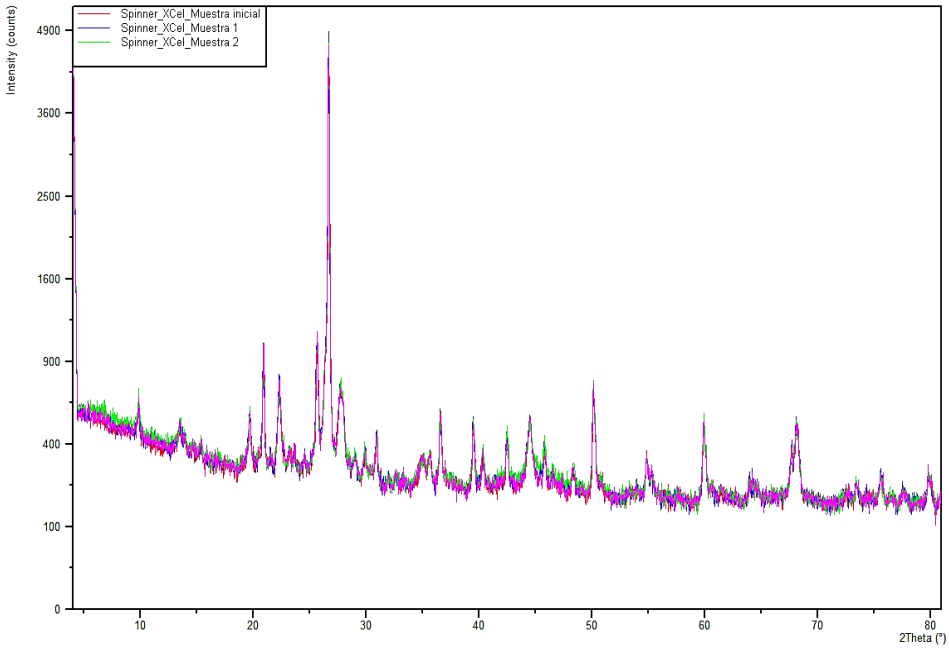


Figura 4.14. Gráfico combinado de las muestras analizadas por XRD

Los resultados de los experimentos a través de la técnica XRD son mostrados en las tablas 14 y 15.

TABLA 14

RESULTADOS DE LA DIFRACCIÓN DE RAYOS X PARA LA MUESTRA CALENTADA A 24 HORAS.

Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHM [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]
9.8139	215.34	0.0974	9.01283	4.87
13.4505	142.45	0.1948	6.58309	3.22
19.6620	275.44	0.1624	4.51520	6.23
20.8962	706.51	0.1299	4.25122	15.97
22.2773	499.48	0.1624	3.99069	11.29
25.6382	759.45	0.1948	3.47467	17.17
26.6750	4424.06	0.1299	3.34192	100.00
27.6602	476.72	0.1948	3.22509	10.78
29.0011	85.66	0.1948	3.07896	1.94
29.9032	111.74	0.1948	2.98809	2.53
30.9087	224.56	0.1299	2.89315	5.08
35.0182	99.99	0.4546	2.56247	2.26
35.6323	118.93	0.1948	2.51970	2.69
36.5435	334.89	0.1624	2.45894	7.57
39.4741	313.37	0.1948	2.28288	7.08
40.3276	162.00	0.1948	2.23651	3.66
42.4402	245.04	0.1299	2.12994	5.54
44.5393	333.41	0.2598	2.03432	7.54
45.7626	213.89	0.1624	1.98274	4.83
48.3372	90.90	0.2598	1.88298	2.05
50.1144	508.86	0.1948	1.82030	11.50
54.8824	121.06	0.1948	1.67290	2.74
59.9230	314.65	0.0974	1.54367	7.11
64.2759	54.67	0.7793	1.44924	1.24
67.6570	164.88	0.1948	1.38481	3.73
68.1647	285.63	0.3247	1.37573	6.46
75.5780	89.03	0.3247	1.25815	2.01
77.5795	41.34	0.3897	1.23062	0.93
79.8826	87.82	0.3960	1.19984	1.99

TABLA 15

RESULTADOS DE LA DIFRACIÓN DE RAYOS X PARA LA MUESTRA CALENTADA A 48 HORAS.

Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHM [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]
9.8328	232.60	0.1299	8.99553	5.35
13.4265	92.36	0.5196	6.59482	2.13
19.6715	299.93	0.1299	4.51303	6.90
20.9111	717.21	0.1299	4.24823	16.51
22.2837	420.19	0.1624	3.98956	9.67
25.6616	780.29	0.1624	3.47156	17.96
26.6888	4343.80	0.1299	3.34023	100.00
27.7703	472.40	0.4546	3.21255	10.88
29.0333	107.51	0.1948	3.07561	2.48
29.8589	113.19	0.1948	2.99243	2.61
30.9943	182.78	0.2273	2.88534	4.21
35.2089	72.86	0.7793	2.54903	1.68
35.6848	108.60	0.2598	2.51611	2.50
36.5504	326.47	0.1948	2.45849	7.52
39.4975	295.62	0.1299	2.28158	6.81
40.3408	149.80	0.1948	2.23581	3.45
42.4802	269.33	0.1948	2.12803	6.20
44.5244	297.10	0.2598	2.03496	6.84
45.8114	184.14	0.1948	1.98075	4.24
48.4032	103.59	0.1948	1.88057	2.38
50.1280	539.20	0.1299	1.81984	12.41
54.8929	130.45	0.1948	1.67261	3.00
59.9229	323.10	0.0974	1.54367	7.44
64.0360	64.31	0.3897	1.45409	1.48
68.1934	274.80	0.3247	1.37522	6.33
73.4806	61.43	0.3897	1.28879	1.41
75.5613	96.14	0.3247	1.25838	2.21
77.6570	37.92	0.3897	1.22958	0.87
79.8548	100.05	0.4752	1.20019	2.30

Efectos de la desorción por Análisis térmico.

La figura 4.15 muestra tres distintas curvas TGA, la curva de línea continua es la muestra inicial, no fue sometida a calentamiento; en tanto que las curvas de líneas discontinuas fueron sometidas a calentamiento a 60 °C durante 24 y 48 horas, respectivamente.

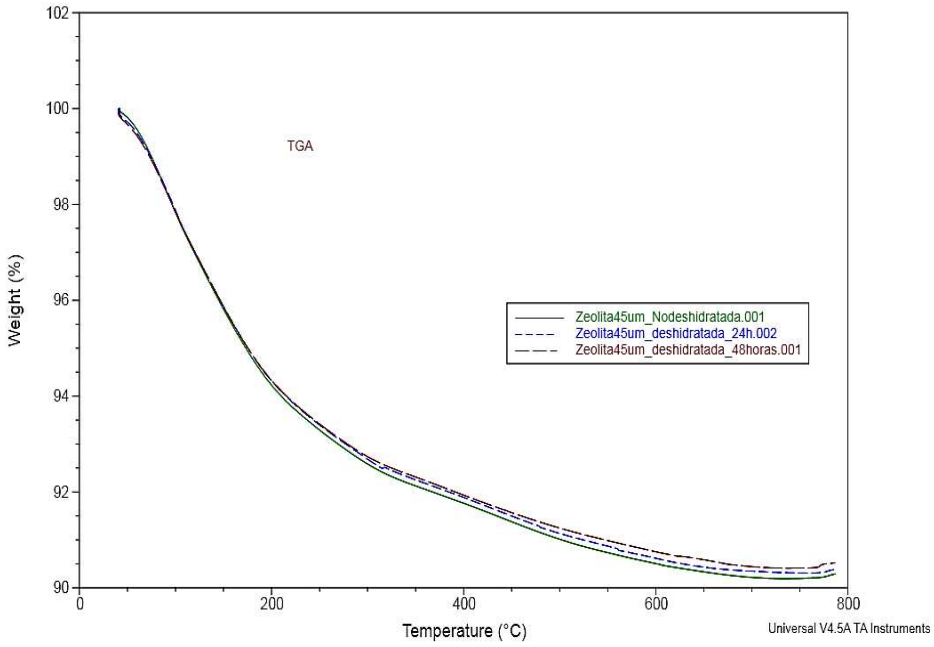


Figura 4.15. Curvas TGA para diferentes muestras de zeolitas

Los resultados de los análisis termogravimétricos de las tres curvas son mostrados en la tabla 16, en ella se puede observar los cambios en las muestras, se puede observar una disminución en el contenido de agua higroscópica, agua ligeramente unida y agua zeolítica, dentro de la estructura de zeolita.

TABLA 16

ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO DE LAS MUESTRAS DE ZEOLITAS

Muestras	Pérdida de masa (%)			
	42 - 100°C	100 - 200°C	200-400 °C	400 -780°C
Recolectadas	2,249	3,606	2,464	1,514
Calentad - 24h	2,114	3,556	2,437	1,496
Calentad - 48h	2,091	3,517	2,394	1,426

Efectos de la desorción por FT-IR

A través de la técnica FT-IR se pudo observar los cambios en las diferentes vibraciones moleculares de las muestras que fueron sometidas a calentamiento, ver las figuras 4.16 y 4.17.

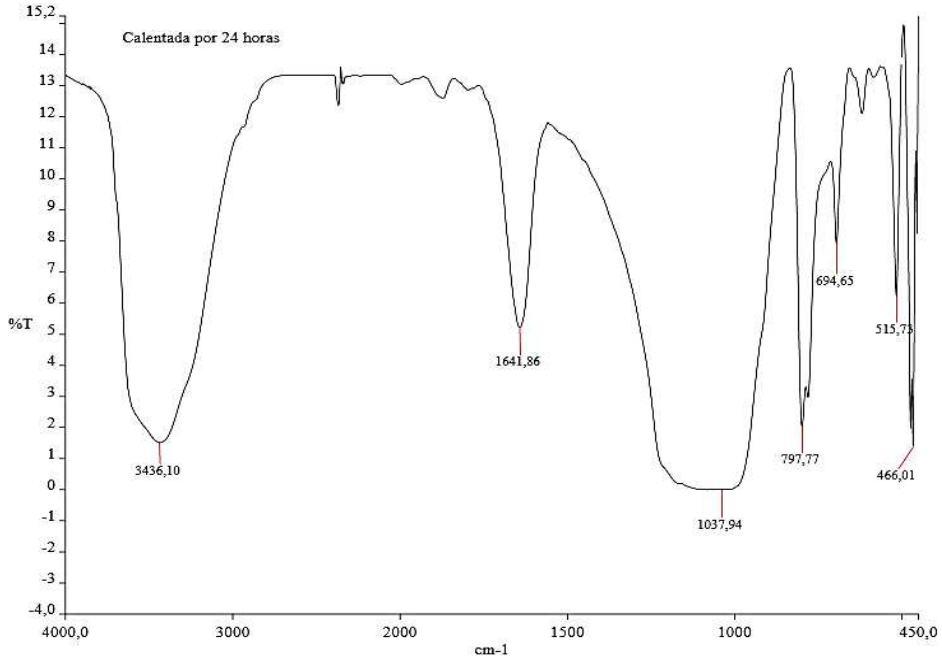


Figura 4.16. Espectro FTIR de la muestra de zeolita calentada por 24 horas.

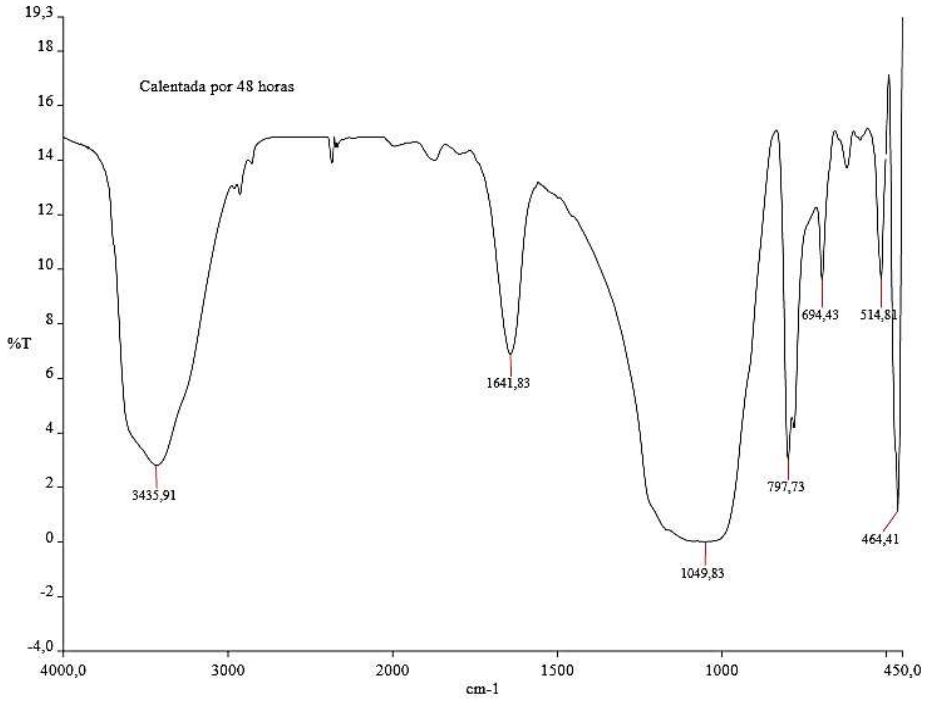


Figura 4.17. Espectro FTIR de la muestra de zeolita calentada por 48 horas.

En los espectrogramas de las figuras 4.16 y 4.17, se puede observar ligeros desplazamientos de la frecuencia de la banda de estiramiento OH con un $\Delta\upsilon =$ de 7 y 6 cm^{-1} respectivamente, respecto a la muestra inicial (figura 4.4), posiblemente como consecuencia de la temperatura de calentamiento, existe una disminución en el contenido

de agua debido al cambio en la frecuencia de la banda de estiramiento OH. La figura 4.18 muestra las diferentes muestras analizadas por F-TIR.

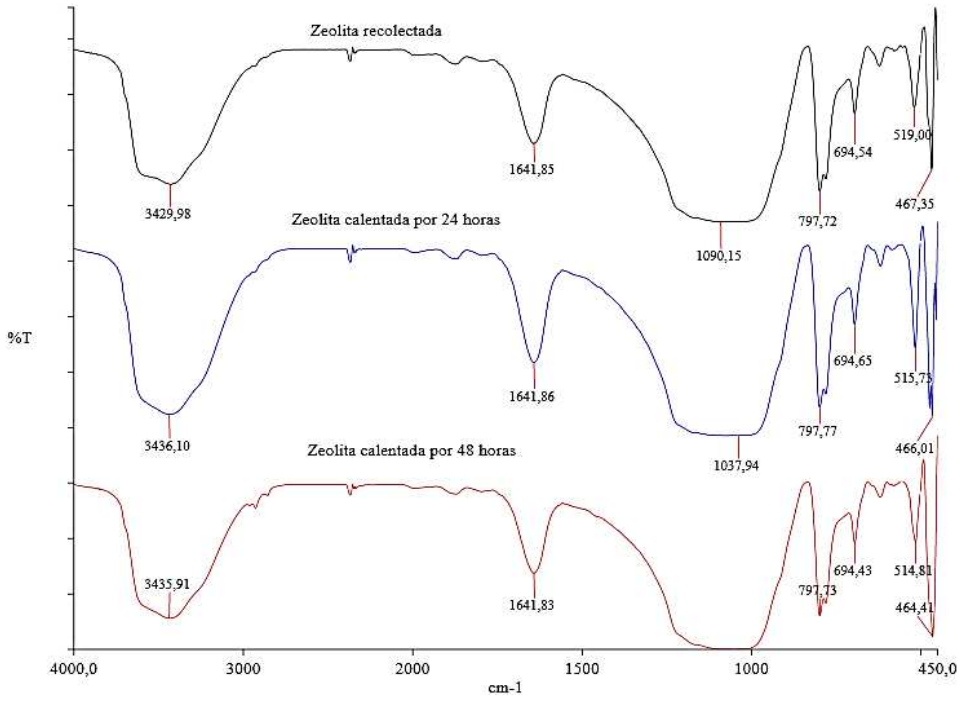


Figura 4.18. Espectrogramas de las muestras analizadas por FT-IR

CAPÍTULO 5

5. DISCUSIÓN

En este capítulo se discute los resultados obtenidos en el capitulo 4.

Caracterización de la muestra recolectada.

De los resultados de la tabla 4 y figura 4.1, se puede determinar que el yacimiento Policía poseen una fase mayoritariamente de minerales como: cuarzo, mordenita y heulandita-clipnotilolita, y fase minoritaria comprendida por las arcillas montmorillonita. Dado que los difractogramas de las zeolitas heulandita-clipnotilolita son similares, se realizó un tratamiento térmico a 450

º C donde la heulandita pierde su cristalinidad, al final de este tratamiento se determinó la presencia mayoritaria de zeolita clipnotilolita en las rocas zeolitizadas del yacimiento Polícia, según la figura 4.2.

En la curva TGA, figura 4.3, se puede observar la pérdida continua de agua higroscópica hasta la temperatura de 100 º C (2.249 %), agua que se aloja en la superficie del grano de zeolita. Agua zeolítica está representada en el segmento desde 200 a 780 º C (3.813 %). Además, en la curva DSC se puede observar dos picos endotérmicos que representa la desorción de los dos tipos agua.

La figura 4.4 muestra los valores de las frecuencias de las bandas de absorción de los grupos funcionales componen la estructura de la zeolita. La frecuencia más fuerte de la banda doblamiento T-O aparece a 467 cm^{-1}. A 1090 cm^{-1} aparece la vibración más fuerte de la banda tensión T-O. Finalmente, se determinó las bandas debido a la presencia de agua zeolita, la vibración de la banda de doblamiento H_2O aparece a 1641 cm^{-1} y la vibración característica de doblamiento de hidrógeno OH aparece a 3429 cm^{-1} . Las principales vibraciones por la presencia de agua nos indica la adsorción de energía realizada por las moléculas de agua higroscópica y zeolítica.

5.1 De los ensayos de absorción.

Los ensayos de adsorción permitieron determinar la velocidad de difusión de vapor de agua en zeolitas con granulometría Tipo I, II y III.

La variación del coeficiente de difusión vapor de agua en zeolitas por los distintos tamaños de granulometrías son mostrados en las tablas 10, 11 y 12. Dentro de los grupos de datos obtenidos existen datos atípicos cercanos al tiempo de saturación, que no están dentro del rango de la tendencial central a la media. Se elige la mediana para tipo de granulometría como medida de tendencial central del conjunto de datos, por ser insensible a los datos atípicos

Según los resultados de la tabla 13, la velocidad de difusión para zeolitas de granulometría Tipo III es mayor en comparación con otros tipos de granulometría. Para granulometría Tipo I, II y III, los valores del coeficiente de difusión son: 2.827E-08, 11.930E-08 20.389E-08 $m^2/_S$, respectivamente. Los valores obtenidos en este experimento difieren en un rango de entre 2.827 a 20.389 veces al mayor valor sugerido en el artículo de Difusión en Zeolitas, Karger Jorg y Vasenkov Sergey [31].

5.2 De los ensayos de desorción.

A través de las distintas técnicas de caracterización se pudo estudiar los efectos de la desorción de las zeolitas durante 24 y 48 horas de calentamiento a temperatura de 60 ° C. En este caso, se desea medir el contenido de agua en la estructura de la zeolita y posibles cambios en la estructura por causa de la temperatura de calentamiento. Las estructuras de las zeolitas contienen cantidades variables de extra-marco cationes y moléculas de agua, son muy sensibles a los cambios de temperatura. Varios cambios se producen juntos a contenido de agua y a veces cambio en la estructura cada vez que una zeolita se somete a un cambio en el medio ambiente. Los cambios en las estructuras incluyen modificaciones en el tamaño de la celdilla unidad y la geometría, el movimiento de cationes extra-estructurales. El contenido de agua en algunas zeolitas varía suavemente en función de la temperatura y la presión vapor-agua [32]. Todo esto, puede cambiar la razón de desorción o absorción, debido a cambios en la porosidad de la zeolitas [4].

Análisis por difracción de rayos X

Los difractogramas de las muestras calentadas durante 24 y 48 horas, figuras 4.12 y 4.13 respectivamente, muestran ligeros cambios en las posiciones de los picos e intensidades de los principales componentes cristalinos de las rocas zeolitizadas.

A pesar de los ligeros cambios en las intensidades de los picos de ambas difractogramas, no hay cambio significativo en la estructura. El cambio en las posiciones de los picos refleja cambios en los parámetros de celdas, probablemente exista una ligera pérdida de cristalinidad del material zeolítico. Todos los datos obtenidos son mostrados en la Tabla 14 y 15.

Análisis por Termogravimetría

Según el análisis TGA de las muestras de zeolitas (figura 4.15), se pudo determinar la disminución del contenido de agua, tanto como higroscópica y zeolítica del material, si se compara el termograma inicial respecto a las dos muestras calentada, existe perdida en el contenido de agua higroscópica en las muestras deshidratadas por 24

y 48 horas, con perdida de agua higroscópica de 6 y 7.03 % respectivamente. En la tabla 16 se puede observar análisis termogravimétrico de las muestras.

Análisis por FT-IR

A través de la técnica FTIR se pudo observar los cambios en las vibraciones de la banda por presencia de agua, no hay cambio en la estructura de la zeolita por que no existe ninguna diferencia entre los espectros (figura 10) en la región huella dactilar (1500 - 600 cm^{-1}), según los resultados de la espectroscopía se puede observar pequeños desplazamientos de la frecuencia de la banda de estiramiento OH con un $\Delta v =$ de 6.12 y 5.93 cm^{-1} para la muestras calentadas a 24 y 48 horas, respectivamente, respecto a la muestra de zeolita inicial; posiblemente esto ocurrió por pérdida en el contenido de agua, a una temperatura de calentamiento de 60 ºC.

CAPÍTULO 6

5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

5.1 CONCLUSIONES

En esta parte, se define las siguientes conclusiones de este trabajo de investigación, basados en el cumplimiento de los objetivos que se plantearon al inicio de esta tesis:

I. La caracterización mineralógica del material recolectado a través de las técnicas de caracterización, Difracción de rayos X y Espectroscopia infrarroja por Transformada de Fourier, se pudo determinar que el material zeolítico extraído en el área de estudio, poseen zeolitas tipo heulandita – clipnotilolita y mordenita, con fase mayoritaria de

cllipnotilolita. Con estas, conviven otros minerales como: cuarzo y arcillas montmorillonitas

II. A través de los métodos térmicos se pudo identificar diferentes tipos de agua en el material recolectado. El análisis TGA muestra lo siguiente: el agua higroscópica se presenta hasta los a 100 ° C. Así mismo, por arriba de los 100 ° C, aparece el agua zeolítica. Según la curva DSC, el primer pico endotérmico representa la desorción del agua higroscópica y segundo pico endotérmico, más ancho, representa la desorción del agua fuertemente unida a la zeolita.

III. Con los experimentos de absorción se determinó la velocidad de difusión de vapor de agua en zeolitas para los tres tipos de granulometrías. Los resultados de los ensayos de absorción muestra el siguiente orden de velocidad de difusión: Tipo III (20.389E-08 $^{m^2}/_{s}$) > Tipo II (11.930E-08 $^{m^2}/_{s}$) > Tipo I (2.827E-08 $^{m^2}/_{s}$).

IV. El experimento de absorción de vapor de agua no se comporta como función Gaussiana, que sugiere la ecuación diferencial de Difusión transitoria, esto se debe a que la solución de la ecuación de difusión

utilizada en este experimento es para determinar la difusión en un tiempo determinado, según la función error.

V. En los experimentos de adsorción, la temperatura de calentamiento es un factor muy importante en los ensayos de desorción. A través de la técnica FT-IR, se encontraron ligeros cambios en las vibraciones de la banda de estiramiento OH con un $\Delta\upsilon =$ de 7 y 6 cm^{-1} para las muestras deshidratadas por 24 horas y 48 horas respectivamente, con respecto a la muestra inicial. Y mediante las técnicas XRD Y TGA, se encontró una ligera pérdida de cristalinidad y contenido de agua, respectivamente.

VI. Culminado este trabajo de investigación los resultados de los ensayos indican que las zeolitas de la zona de estudio son capaces de realizar la deshumidificación, pero al calentar las zeolitas hay pérdida en el contenido de agua sin cambio estructural, posiblemente exista un efecto en la porosidad del material; en comparación con otros elementos desecantes.

5.2 RECOMENDACIONES

Basándose en los resultados obtenidos en el presente proyecto de investigación, se recomienda lo siguiente:

- Se recomienda uso de técnicas experimentales para caracterizar el coeficiente de difusión con mayor resolución y precisión para estudiar el comportamiento cerca del estado de saturación de las zeolitas.

- También se sugiere que es necesario caracterizar la degradación del comportamiento de difusión de las zeolitas al ser sometidas a largos ciclos de trabajo.

- Se recomienda realizar estudios de activación química en las zeolitas Policía para determinar si es posible mejorar la capacidad de absorción de vapor de agua y resistencia al fuego.

- Se recomienda que el desarrollo de dispositivos que usen zeolitas naturales para aplicaciones de deshumidificación que sean probadas en condiciones de trabajo real.

APÉNDICES

A Ubicación del lugar donde se recolecto las rocas zeolitizadas.

B Ejemplos de gráficas TGA para determinar la cantidad de humedad absorbida por la zeolita

C Patrones de difracción de rayos X de zeolitas naturales.

D Interpretación del FTIR de la muestra recolectada.

E Variación del Coeficiente de Difusión según Tipo de granulometría

APÉNDICE A

Ubicación del lugar donde recolecto las rocas zeolitizadas.

Fuente: Mapquest.com

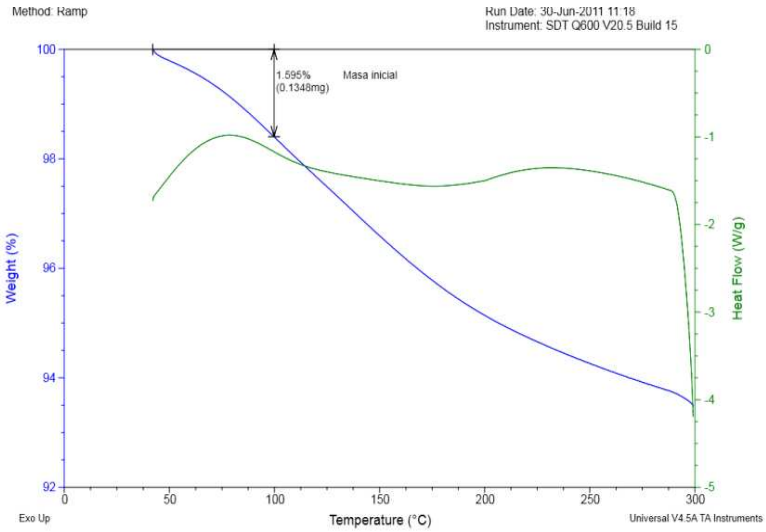
Fig. A.1 Ubicación de la cordillera Chongón - Colonche

APÉNDICE B

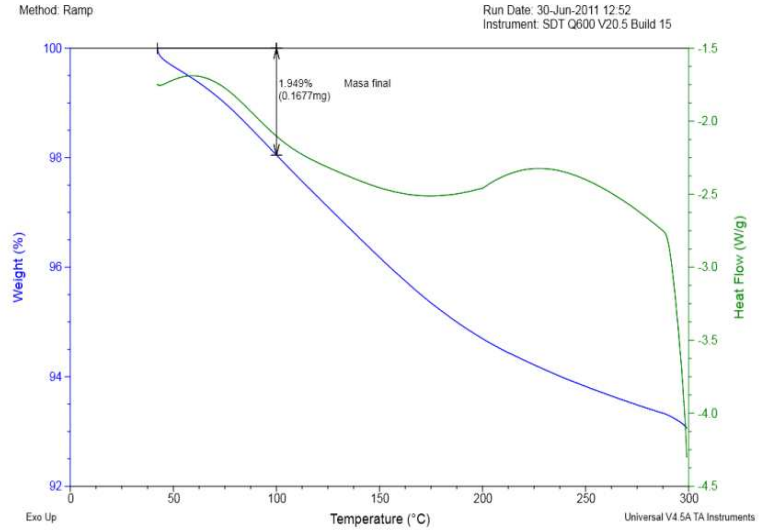
EJEMPLOS DE GRÁFICAS TGA PARA DETERMINAR LA CANTIDAD DE HUMEDAD ABSORBIDA POR LA ZEOLITA.

APÉNDICE B

Granulometría 250 micras – 150 SEG. – X_1



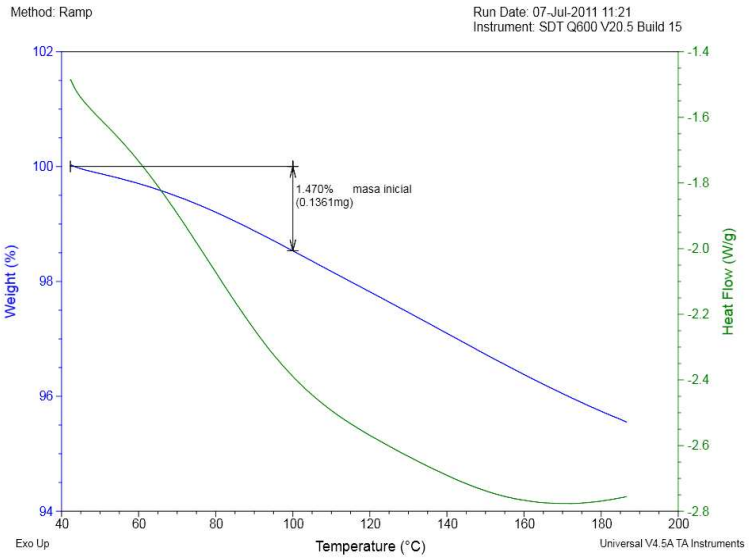
Termograma inicial



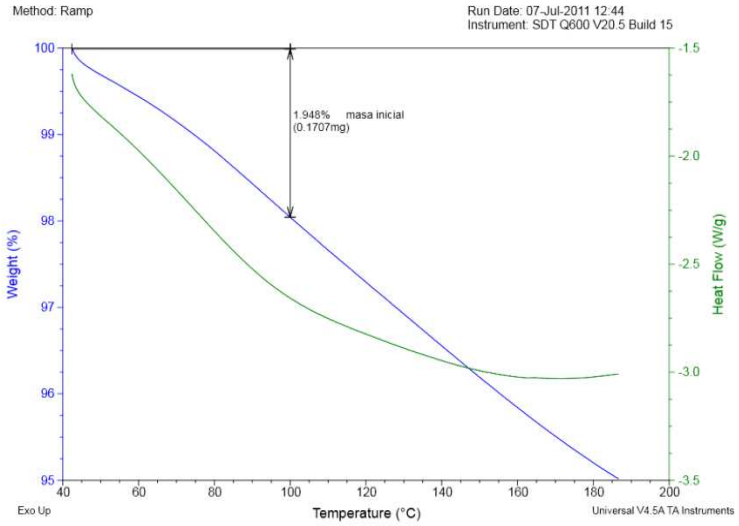
Termograma final

APÉNDICE B

Granulometría 250 micras – 270seg. –X1



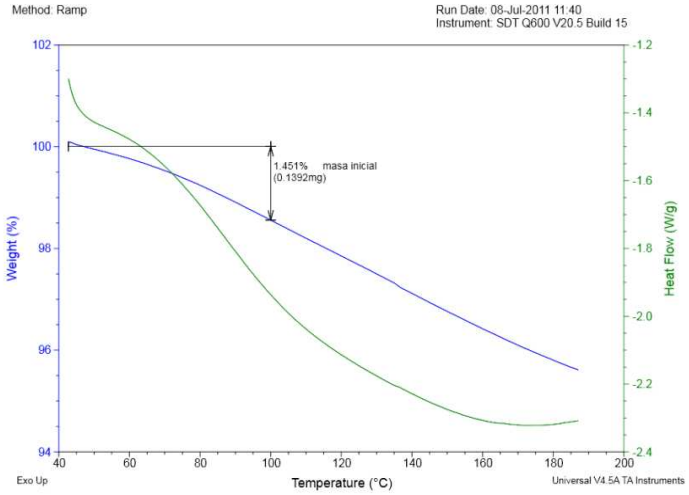
Termograma inicial



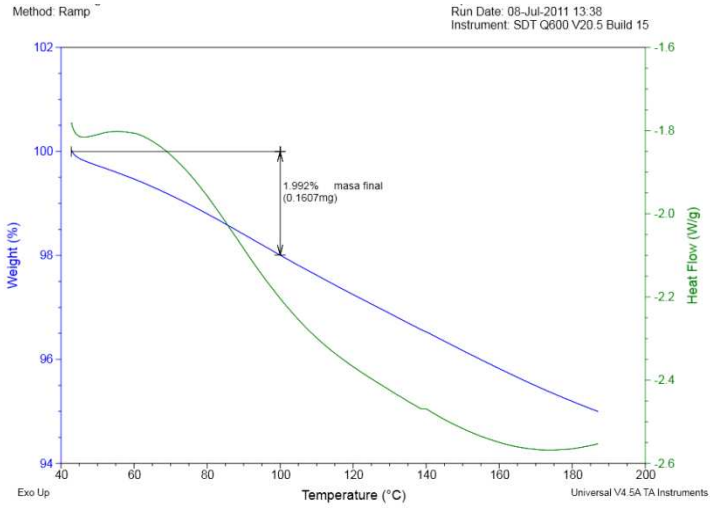
Termograma final

APÉNDICE B

Granulometría 250 micras – 360seg. –X2



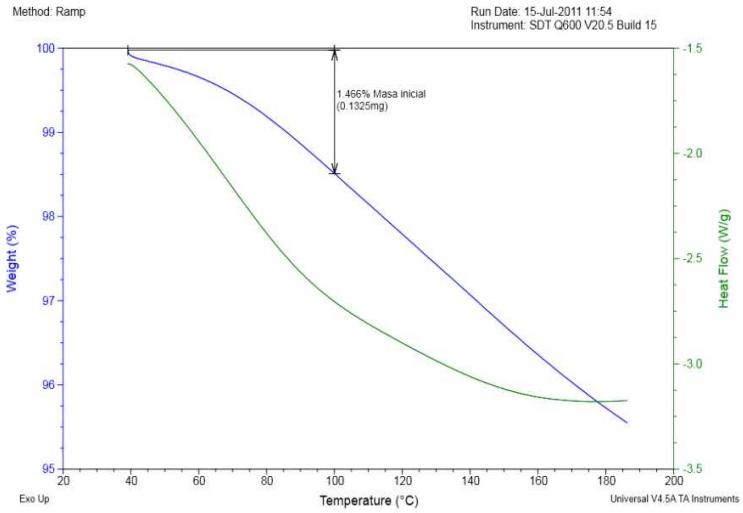
Termograma inicial



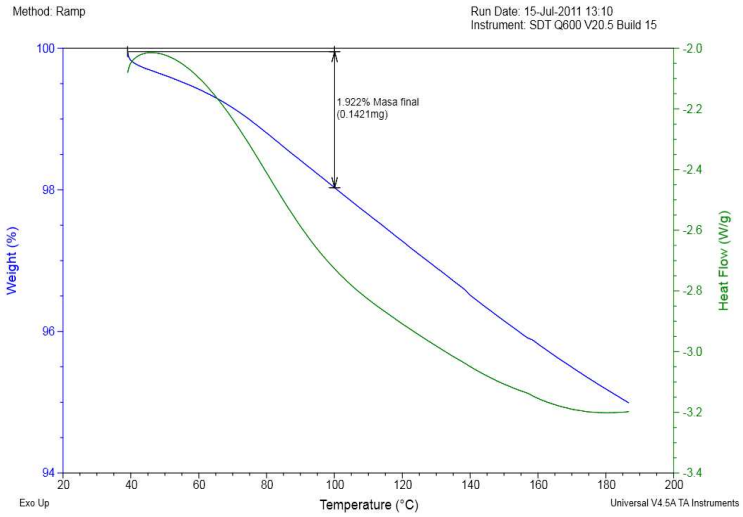
Termograma final

APÉNDICE B

Granulometría 150 micras – 75seg. –X1



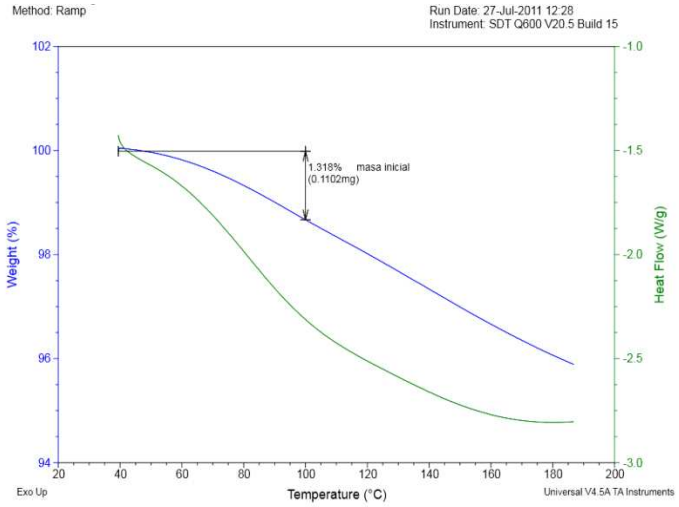
Termograma inicial



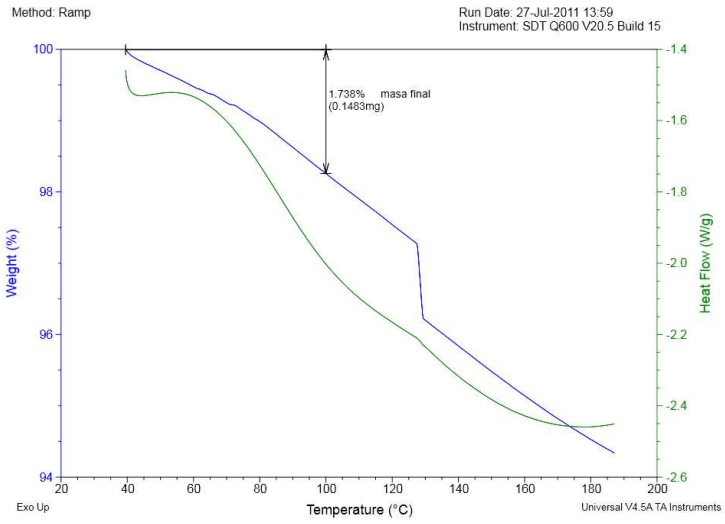
Termograma final

APÉNDICE B

Granulometría 150 – 75seg. –X2



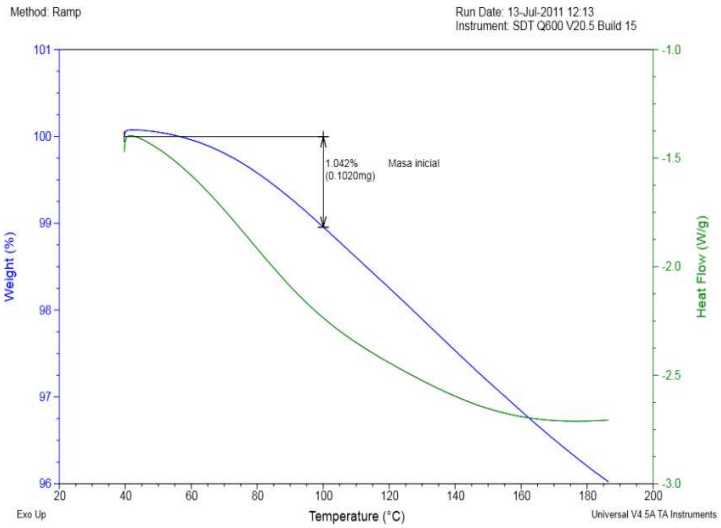
Termograma inicial



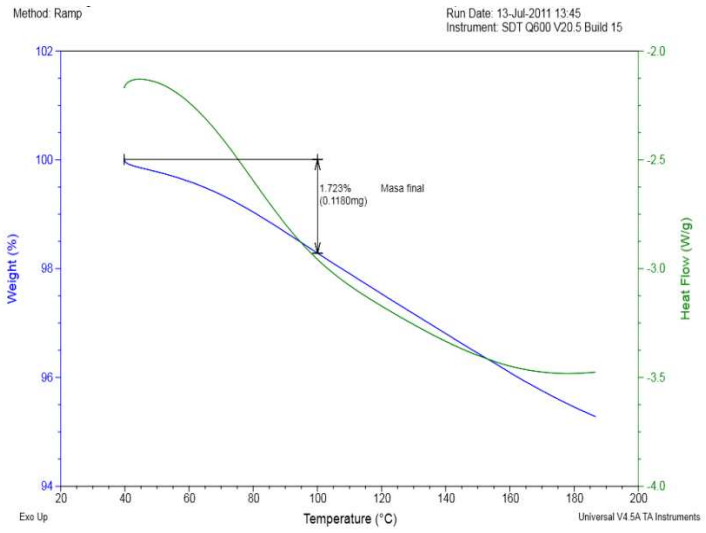
Termogrma final

APÉNDICE B

Granulometría 150 micras – 150seg. –X1



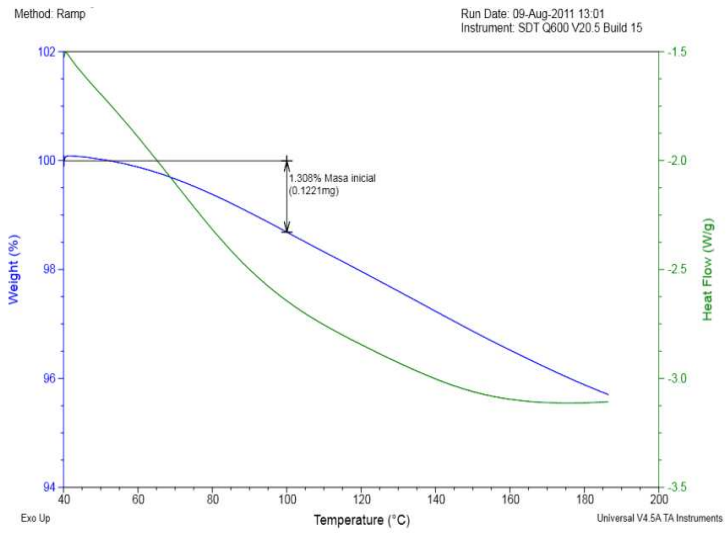
Termograma inicial



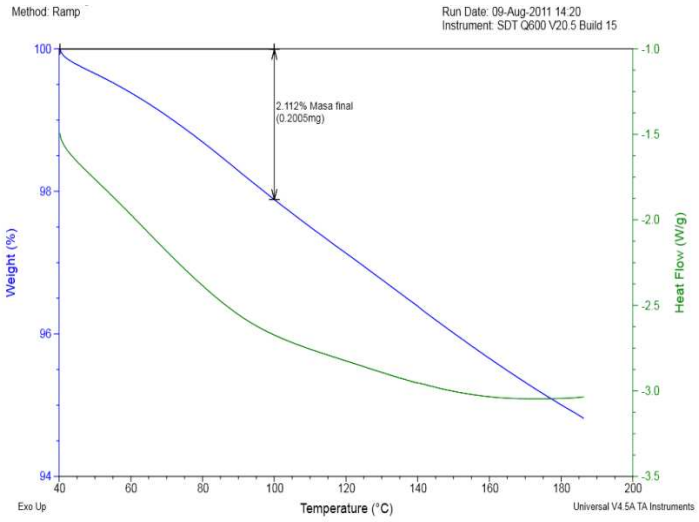
Termograma final

APÉNDICE B

Granulometría 150 micras –210seg. –X2



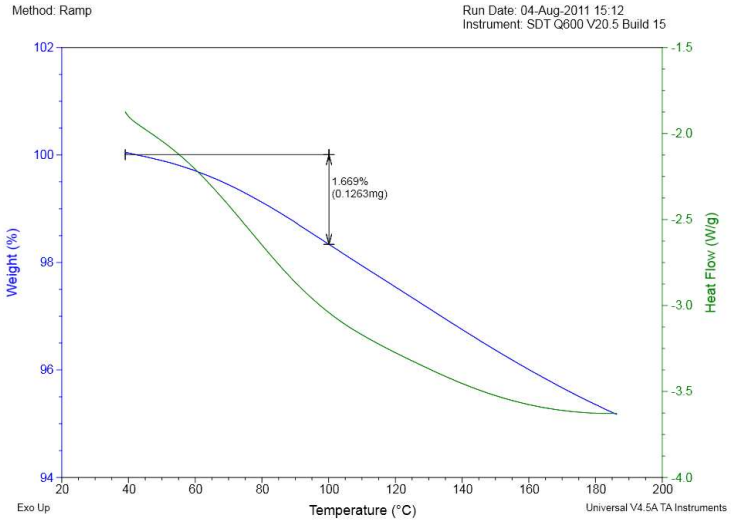
Termograma inicial



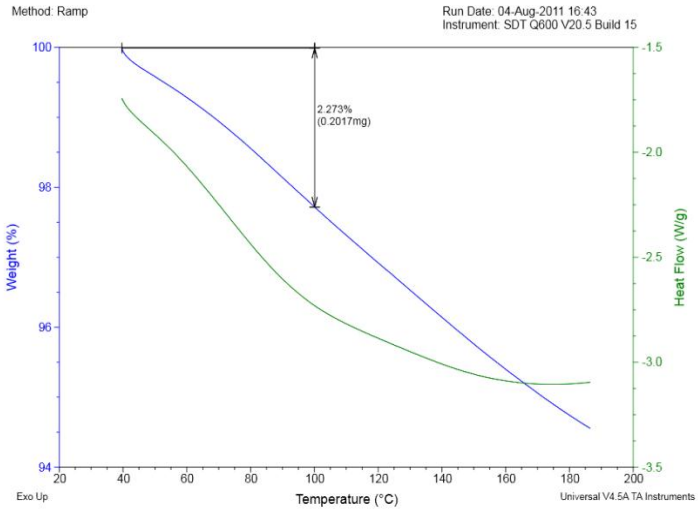
Termograma final

APÉNDICE B

Granulometría 45 micras – 75 seg. –X3



Termograma inicial



Termograma final

APÉNDICE C

Patrones de Difracción de Rayos X de Zeolitas Naturales

HEU Heulandite

CHEMICAL COMPOSITION: $[Na_{0.1}K_{8.57}Ba_{0.04}(H_2O)_{19.56}]\ [Si_{26.83}Al_{9.31}O_{72}]$
Mossyrock Dam, Washington, U.S.A.

REFINED COMPOSITION: $[K_{8.48}(H_2O)_{18}]\ [Si_{26.64}Al_{9.36}O_{72}]$

CRYSTAL DATA: $C12/m1$ (No. 12) unique axis **b**, cell choice 1
$a = 17.767$ Å $b = 17.958$ Å $c = 7.431$ Å
$\alpha = 90°$ $\beta = 115.93°$ $\gamma = 90°$
X-ray single crystal refinement, $R_w = 0.07$

REFERENCE: E. Galli, G. Gottardi, H. Mayer, A. Preisinger and E. Passaglia, *Acta Cryst.* **B39** 189–197 (1983).

h	k	l	2θ	d	M	I_{rel}	h	k	l	2θ	d	M	I_{rel}	h	k	l	2θ	d	M	I_{rel}
1	1	0	7.41	11.937	4	3.3	3	5	0	30.01	2.978	4	27.8	0	8	0	40.17	2.245	2	0.9
0	2	0	9.85	8.979	2	100.0	1	1	2	30.03	2.975	4	12.7	0	0	3	40.49	2.228	2	1.4
2	0	0	11.07	7.989	2	64.0	-6	0	1	30.21	2.958	2	4.5	-6	2	3	41.12	2.195	4	2.0
-1	1	1	12.90	6.865	4	6.8	4	0	1	30.69	2.913	2	2.3	-1	3	3	41.25	2.189	4	2.6
-2	0	1	13.03	6.792	2	17.8	-2	4	2	31.25	2.862	4	0.5	2	8	0	41.80	2.161	4	0.4
0	0	1	13.25	6.683	2	2.9	5	3	0	31.74	2.819	4	43.6	-2	4	3	42.16	2.143	4	1.9
2	2	0	14.84	5.969	4	12.9	-6	2	1	31.85	2.810	4	14.0	4	0	2	42.17	2.143	2	0.8
1	3	0	15.81	5.606	4	2.2	4	2	1	32.30	2.771	4	0.7	7	3	0	42.38	2.133	4	2.4
-2	2	1	16.36	5.417	4	1.9	-6	0	2	32.57	2.749	2	1.5	-2	8	1	42.41	2.131	4	0.8
-3	1	1	16.86	5.258	4	11.3	-2	6	1	32.70	2.739	4	10.6	-7	1	3	42.85	2.110	4	0.6
1	1	1	17.19	5.157	4	32.0	-5	3	2	32.72	2.737	4	1.6	6	2	1	42.89	2.108	4	5.9
3	1	0	17.37	5.106	4	4.3	0	6	1	32.79	2.732	4	12.8	-6	6	1	42.99	2.104	4	2.6
-1	3	1	19.04	4.661	4	20.3	-4	4	2	33.07	2.708	4	0.5	-3	7	2	43.16	2.096	4	2.2
-4	0	1	20.31	4.373	2	8.2	1	3	2	33.25	2.694	4	7.7	4	6	1	43.34	2.088	4	1.3
2	0	1	20.72	4.286	2	1.1	2	0	2	33.28	2.692	2	0.5	-5	7	1	43.52	2.079	4	0.7
-3	3	1	21.95	4.050	4	1.9	0	4	2	33.43	2.681	4	3.2	1	1	3	43.70	2.071	4	2.6
1	3	1	22.21	4.003	4	60.2	6	0	0	33.65	2.663	2	1.3	3	7	1	43.81	2.067	4	3.9
4	0	0	22.25	3.995	2	34.7	2	2	2	34.79	2.579	4	9.4	5	5	1	44.26	2.046	4	1.4
3	3	0	22.34	3.979	4	53.8	-3	5	2	35.12	2.555	4	1.4	-7	5	2	44.80	2.023	4	5.2
-4	2	1	22.62	3.931	4	21.9	6	2	0	35.15	2.553	4	4.8	-6	4	3	44.84	2.021	4	4.7
2	4	0	22.72	3.914	4	29.4	-1	5	2	35.29	2.543	4	2.8	3	5	2	45.48	1.994	4	0.7
2	2	1	22.99	3.868	4	3.1	1	7	0	35.44	2.533	4	1.7	6	6	0	45.60	1.990	4	0.5
-2	4	1	23.76	3.745	4	2.2	-5	5	1	35.56	2.525	4	6.7	1	9	0	45.83	1.980	4	1.1
0	4	1	23.88	3.727	4	4.4	3	5	1	35.89	2.502	4	2.5	-8	4	1	46.03	1.972	4	4.4
-2	0	2	23.96	3.715	2	5.9	-7	1	1	35.93	2.499	4	2.1	-5	7	2	46.06	1.971	4	0.4
-3	1	2	24.99	3.563	4	29.4	-6	4	1	36.37	2.470	4	3.2	-1	5	3	46.14	1.967	4	4.3
-1	1	2	25.22	3.531	4	0.9	-4	6	1	36.37	2.470	4	3.9	-8	4	2	46.18	1.966	4	1.1
1	5	0	25.42	3.504	4	0.9	5	1	1	36.42	2.467	4	2.4	6	4	1	46.50	1.953	4	2.6
-5	1	1	25.58	3.482	4	4.5	2	6	1	36.62	2.454	4	11.3	-9	1	2	46.53	1.952	4	7.1
-2	2	2	25.96	3.433	4	50.8	-3	1	3	36.63	2.453	4	2.3	8	2	0	46.58	1.950	4	0.5
3	1	1	26.03	3.424	4	6.8	4	4	1	36.78	2.444	4	10.4	2	0	3	46.89	1.938	2	0.6
-4	0	2	26.24	3.396	2	18.5	-2	0	3	36.84	2.439	2	3.9	-8	2	3	47.05	1.932	4	1.2
0	0	2	26.68	3.341	2	19.0	-7	1	2	37.06	2.426	4	5.6	-1	9	1	47.16	1.927	4	1.3
-4	2	2	28.09	3.176	4	45.1	4	6	0	37.55	2.395	4	1.3	-2	8	2	47.31	1.921	4	2.1
-4	4	1	28.49	3.132	4	34.1	3	1	2	37.86	2.377	4	0.9	5	1	2	47.46	1.916	4	0.8
0	2	2	28.50	3.132	4	0.8	-4	2	3	37.99	2.368	4	1.5	7	1	1	47.67	1.908	4	0.5
-3	3	2	28.73	3.107	4	1.0	-5	1	3	38.15	2.359	4	1.1	2	2	3	48.03	1.894	4	0.5
2	4	1	28.80	3.100	4	2.4	-2	2	3	38.23	2.354	4	1.7	-4	8	2	48.62	1.873	4	1.1
-1	3	2	28.93	3.086	4	22.8	-6	4	2	38.39	2.345	4	0.7	3	9	0	48.73	1.869	4	2.1
-5	1	2	29.45	3.033	4	5.3	-3	7	1	38.73	2.325	4	0.5	-9	3	2	48.81	1.866	4	0.5
3	3	1	29.64	3.013	4	1.6	1	7	1	38.89	2.316	4	0.4	-4	0	4	49.05	1.857	2	1.2
-3	5	1	29.71	3.007	4	15.0	2	4	2	39.01	2.309	4	1.3	-5	1	4	49.55	1.840	4	2.0
0	6	0	29.85	2.993	2	4.1	5	3	1	39.18	2.299	4	1.3	5	3	2	49.71	1.834	4	0.7
1	5	1	29.90	2.988	4	41.6	-3	3	3	39.37	2.288	4	1.1	-3	1	4	49.80	1.831	4	5.0
4	4	0	29.94	2.984	4	2.2	-4	6	2	40.16	2.245	4	1.0	-7	5	3	49.86	1.829	4	2.0

Fig. A.1 Espaciamientos interplanares e intensidades relativas de la Heulandita

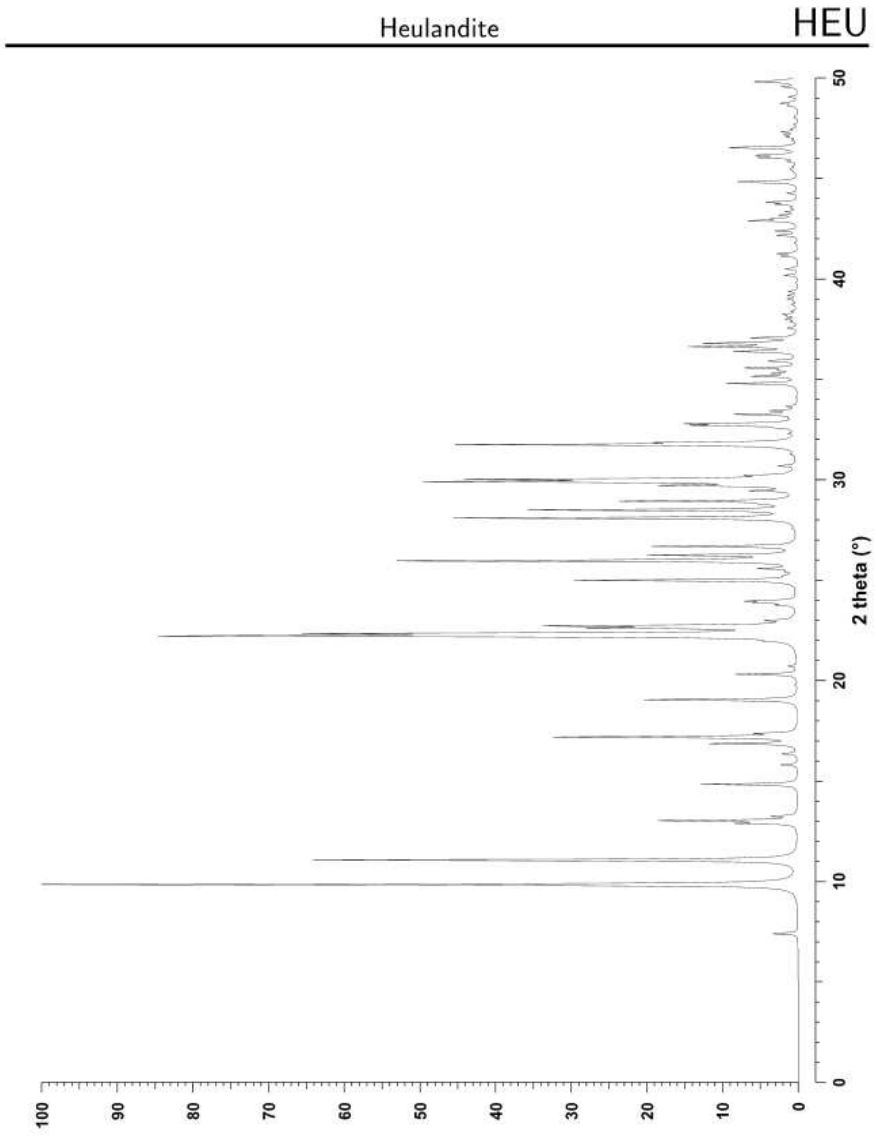


Fig. A.2 Difractograma de la Heulandita

HEU — Clinoptilolite

CHEMICAL COMPOSITION: $[Na_{1.84}K_{1.76}Mg_{0.2}Ca_{1.24}(H_2O)_{21.36}]\,[Si_{29.84}Al_{6.16}O_{72}]$
Agoura, California, U.S.A.

REFINED COMPOSITION: $[Na_{1.84}K_{1.76}Mg_{0.2}Ca_{1.24}(H_2O)_{21.36}]\,[Si_{29.84}Al_{6.16}O_{72}]$

CRYSTAL DATA: $C1\,2/m\,1$ (No. 12) unique axis **b**, cell choice 1
$a = 17.662$ Å $b = 17.911$ Å $c = 7.407$ Å
$\alpha = 90°$ $\beta = 116.40°$ $\gamma = 90°$
X-ray single crystal refinement, $R_w = 0.088$

REFERENCE: K. Koyama and Y. Takeuchi.
Z. Kristallogr. **145** 216–239 (1977).

h	k	l	2θ	d	M	I_{rel}	h	k	l	2θ	d	M	I_{rel}	h	k	l	2θ	d	M	I_{rel}
1	1	0	7.46	11.857	4	4.7	4	4	0	30.15	2.964	4	0.4	-7	3	2	39.92	2.258	4	0.4
0	2	0	9.88	8.955	2	100.0	3	5	0	30.16	2.963	4	17.8	-4	6	2	40.25	2.240	4	0.3
2	0	0	11.19	7.910	2	40.0	1	1	2	30.30	2.950	4	11.2	0	0	3	40.80	2.212	2	1.1
-1	1	1	12.94	6.842	4	1.4	-6	0	1	30.41	2.940	2	2.7	3	3	2	40.93	2.205	4	0.3
-2	0	1	13.06	6.780	2	14.5	4	0	1	31.05	2.880	2	1.9	-6	2	3	41.20	2.191	4	2.1
0	0	1	13.35	6.635	2	7.0	5	3	0	32.01	2.796	4	23.1	-1	3	3	41.49	2.176	4	1.5
2	2	0	14.94	5.929	4	6.3	-6	2	1	32.04	2.793	4	8.7	2	8	0	41.94	2.154	4	0.4
1	3	0	15.87	5.586	4	1.9	4	2	1	32.66	2.742	4	0.6	6	0	1	42.13	2.145	2	0.3
-2	2	1	16.40	5.405	4	0.6	-6	0	2	32.66	2.742	2	0.8	-2	4	3	42.34	2.134	4	2.1
0	2	1	16.63	5.331	4	1.6	-2	6	1	32.78	2.732	4	9.7	-2	8	1	42.52	2.126	4	0.5
-3	1	1	16.91	5.243	4	15.8	-5	3	2	32.79	2.731	4	0.4	4	0	2	42.66	2.120	2	0.8
1	1	1	17.36	5.110	4	24.8	0	6	1	32.90	2.722	4	4.9	7	3	0	42.78	2.114	4	1.9
3	1	0	17.53	5.059	4	6.0	1	3	2	33.51	2.674	4	4.0	-7	1	3	42.94	2.106	4	0.4
-1	3	1	19.10	4.648	4	15.6	2	0	2	33.62	2.666	2	1.0	-6	6	1	43.19	2.095	4	1.3
-4	0	1	20.40	4.354	2	5.6	0	4	2	33.62	2.665	4	1.2	-3	7	2	43.27	2.091	4	1.4
1	3	1	22.36	3.976	4	49.2	6	0	0	34.00	2.637	2	0.3	6	2	1	43.38	2.086	4	3.4
4	0	0	22.48	3.955	2	18.1	2	2	2	35.13	2.555	4	4.1	4	6	1	43.67	2.073	4	2.3
3	3	0	22.49	3.952	4	37.2	-3	5	2	35.21	2.549	4	0.7	3	7	1	44.07	2.055	4	1.5
-4	2	1	22.71	3.916	4	21.0	-1	5	2	35.44	2.533	4	2.3	1	1	3	44.08	2.054	4	0.9
2	4	0	22.82	3.897	4	24.4	6	2	0	35.49	2.529	4	2.9	5	5	1	44.66	2.029	4	1.0
2	2	1	23.21	3.832	4	4.9	1	7	0	35.54	2.526	4	1.8	-6	4	3	44.93	2.018	4	2.7
-2	4	1	23.81	3.736	4	3.1	-5	5	1	35.71	2.514	4	3.2	-7	5	2	44.96	2.016	4	2.3
0	4	1	23.98	3.712	4	1.5	3	5	1	36.16	2.484	4	2.0	-7	3	3	45.38	1.998	4	0.4
-2	0	2	24.04	3.702	2	6.8	-7	1	1	36.19	2.482	4	0.9	8	0	0	45.89	1.978	2	0.4
4	2	0	24.61	3.618	4	0.3	-4	6	1	36.49	2.462	4	1.3	6	6	0	45.92	1.976	4	0.8
-3	1	2	25.05	3.555	4	14.7	-6	4	1	36.57	2.457	4	2.4	1	9	0	45.96	1.975	4	0.9
-1	1	2	25.35	3.513	4	0.6	-4	0	3	36.69	2.449	2	0.4	-5	7	2	46.18	1.966	4	0.6
1	5	0	25.49	3.494	4	1.0	2	6	1	36.82	2.441	4	6.2	-8	4	1	46.34	1.959	4	2.6
-5	1	1	25.72	3.463	4	5.0	5	1	1	36.85	2.439	4	1.3	-8	4	2	46.38	1.958	4	1.2
-2	2	2	26.04	3.421	4	32.1	-2	0	3	37.02	2.428	2	3.6	-1	5	3	46.38	1.958	4	4.5
-4	0	2	26.29	3.390	2	13.6	4	4	1	37.11	2.422	4	5.7	-9	1	2	46.77	1.942	4	2.6
3	1	1	26.32	3.386	4	2.8	-7	1	2	37.20	2.417	4	4.1	6	4	1	46.97	1.934	4	2.2
0	0	2	26.88	3.317	2	9.6	4	6	0	37.76	2.383	4	1.5	-8	2	3	47.16	1.927	4	0.8
-4	2	2	28.15	3.170	4	27.2	-4	2	3	38.09	2.362	4	2.0	-1	9	1	47.30	1.922	4	0.6
-4	4	1	28.60	3.121	4	13.8	-5	1	3	38.22	2.355	4	0.6	2	0	3	47.35	1.920	2	0.4
0	2	2	28.70	3.111	4	0.5	3	1	2	38.27	2.352	4	1.1	-2	8	2	47.46	1.916	4	1.3
-3	3	2	28.80	3.100	4	2.7	-2	2	3	38.41	2.344	4	1.9	5	1	2	48.02	1.895	4	0.8
2	4	1	29.00	3.078	4	1.0	-6	4	2	38.50	2.338	4	0.4	-2	6	3	48.32	1.884	4	0.3
-1	3	2	29.07	3.072	4	14.0	-2	6	2	38.75	2.324	4	0.5	2	2	3	48.49	1.877	4	0.6
-5	3	1	29.39	3.039	4	0.7	-3	7	1	38.84	2.319	4	0.8	-4	8	2	48.74	1.868	4	0.5
-5	1	2	29.51	3.027	4	2.8	-7	3	1	38.97	2.311	4	0.2	3	9	0	48.92	1.862	4	1.2
-3	5	1	29.79	2.999	4	9.5	2	4	2	39.34	2.290	4	0.6	-9	3	2	49.06	1.857	4	0.6
3	3	1	29.92	2.986	4	1.3	5	3	1	39.59	2.276	4	0.4	-4	0	4	49.22	1.851	2	0.7
0	6	0	29.93	2.985	2	2.0	6	4	0	39.67	2.272	4	1.2	-5	1	4	49.69	1.835	4	1.0
1	5	1	30.05	2.973	4	26.4	-6	0	3	39.89	2.260	2	0.7	-7	5	3	49.97	1.825	4	0.8

Fig. A.3 Espaciamientos interplanares e intensidades relativas de la Clipnotilolita

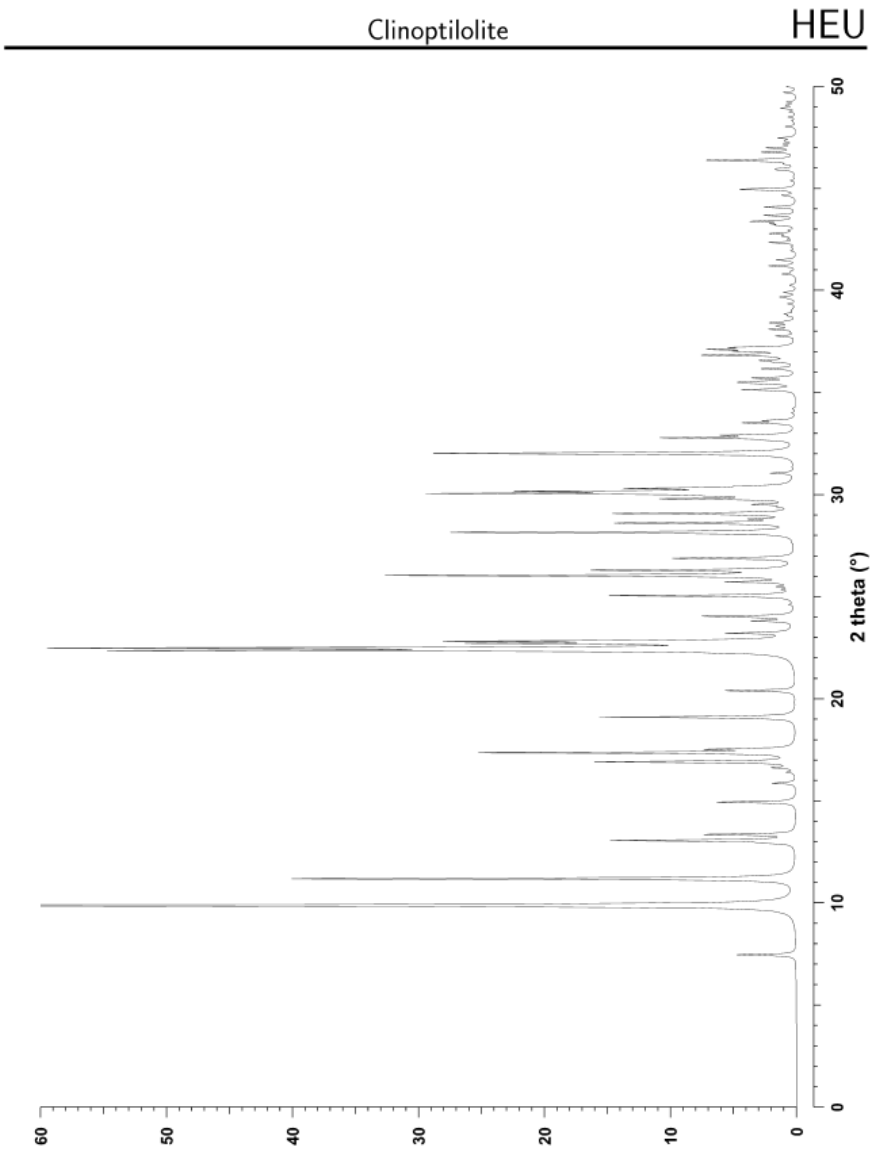


Fig. A.4 Difractograma de la Clipnotilolita

MOR Mordenite

CHEMICAL COMPOSITION: $|Na_8(H_2O)_{24}|\ [Si_{40}Al_8O_{96}]$
Challis, Idaho, U.S.A.

REFINED COMPOSITION: $|Na_8(H_2O)_{25}|\ [Si_{40}Al_8O_{96}]$

CRYSTAL DATA: *Cmcm* (No. 63)
$a = 18.11$ Å $b = 20.53$ Å $c = 7.528$ Å
$\alpha = 90°$ $\beta = 90°$ $\gamma = 90°$
X-ray single crystal refinement, $R = 0.07$

REFERENCE: V. Gramlich,
PhD dissertation, ETH, Zurich, (1971).
And V. Gramlich, Private communication.

h	k	l	2θ	d	M	I_{rel}	h	k	l	2θ	d	M	I_{rel}	h	k	l	2θ	d	M	I_{rel}
1	1	0	6.51	13.581	4	100.0	5	3	1	30.34	2.946	8	0.3	3	7	2	41.81	2.160	8	1.8
0	2	0	8.61	10.265	2	13.1	2	6	1	30.34	2.946	8	5.5	4	2	3	42.10	2.146	8	0.5
2	0	0	9.77	9.055	2	56.4	6	2	0	30.88	2.896	4	2.0	6	4	2	42.22	2.140	8	0.2
2	2	0	13.04	6.791	4	0.3	4	0	2	30.89	2.894	4	12.9	3	9	0	42.36	2.134	4	0.3
1	1	1	13.45	6.584	8	40.4	3	3	2	30.89	2.894	8	8.8	0	8	2	42.64	2.120	4	0.5
1	3	0	13.83	6.402	4	29.1	2	4	2	31.08	2.878	8	0.2	2	8	2	43.85	2.064	8	0.5
0	2	1	14.59	6.071	4	13.3	1	5	2	32.65	2.743	8	3.2	0	10	0	44.11	2.053	2	5.3
3	1	0	15.30	5.791	4	9.5	5	5	0	32.98	2.716	4	0.6	3	9	1	44.11	2.053	8	0.8
0	4	0	17.28	5.133	2	0.6	6	2	1	33.15	2.703	8	2.8	5	1	3	44.13	2.052	8	0.6
2	2	1	17.59	5.042	8	2.3	1	7	1	33.15	2.702	8	6.6	7	3	2	44.51	2.036	8	3.3
1	3	1	18.19	4.877	8	4.4	3	7	0	33.98	2.638	4	1.6	0	6	3	44.79	2.024	4	0.3
3	1	1	19.34	4.590	8	3.2	5	1	2	34.65	2.589	8	0.6	4	4	3	44.92	2.018	8	4.9
4	0	0	19.61	4.528	2	1.4	7	1	0	34.95	2.567	4	0.2	9	1	0	45.28	2.003	4	0.5
3	3	0	19.61	4.527	4	22.7	0	8	0	34.96	2.566	2	5.4	8	4	1	45.41	1.997	8	2.9
2	4	0	19.88	4.465	4	0.6	5	5	1	35.12	2.555	8	0.5	5	3	3	45.95	1.975	8	0.8
0	4	1	20.95	4.241	4	1.4	4	4	2	35.61	2.521	8	0.6	2	6	3	45.95	1.975	8	0.7
4	2	0	21.45	4.142	4	5.7	3	5	2	35.61	2.521	8	15.5	6	8	0	46.44	1.955	4	7.5
1	5	0	22.20	4.004	4	46.1	2	8	0	36.39	2.469	4	1.3	5	7	2	46.58	1.950	8	0.6
3	3	1	22.92	3.880	8	1.0	1	1	3	36.41	2.468	8	1.2	9	1	1	46.95	1.935	8	1.8
2	4	1	23.16	3.840	8	16.9	6	4	1	36.54	2.459	8	5.3	2	10	1	46.96	1.935	8	0.2
0	0	2	23.64	3.764	2	6.9	5	3	2	36.86	2.439	8	1.2	9	3	0	47.07	1.930	4	0.9
4	2	1	24.53	3.629	8	4.5	2	6	2	36.86	2.438	8	1.8	5	9	0	47.08	1.930	4	0.2
1	1	2	24.54	3.627	8	0.3	0	2	3	36.87	2.438	4	0.2	4	8	2	47.34	1.920	8	5.2
5	1	0	24.96	3.567	4	2.3	7	1	1	37.00	2.429	8	0.4	6	2	3	47.97	1.896	8	0.6
1	5	1	25.19	3.535	8	0.3	0	8	1	37.01	2.429	4	0.5	1	7	3	47.98	1.896	8	1.1
0	2	2	25.20	3.534	4	4.3	7	3	0	37.15	2.420	4	0.1	7	5	2	48.08	1.892	8	0.7
2	0	2	25.63	3.476	4	75.7	6	0	2	38.22	2.355	4	0.1	0	0	4	48.36	1.882	2	9.4
0	6	0	26.04	3.422	2	5.0	2	2	3	38.24	2.354	8	0.4	7	7	1	48.45	1.879	8	0.5
3	5	0	26.25	3.395	4	43.5	1	3	3	38.53	2.336	8	0.7	4	10	0	48.70	1.870	4	0.1
2	2	2	27.09	3.292	8	4.7	7	3	1	39.10	2.304	8	0.2	5	9	1	48.70	1.870	8	2.5
1	3	2	27.49	3.245	8	12.6	6	2	2	39.25	2.295	8	0.4	1	1	4	48.85	1.864	8	1.2
5	1	1	27.67	3.223	8	46.1	5	7	0	39.54	2.279	4	1.1	1	11	0	49.07	1.857	4	0.5
5	3	0	27.87	3.201	4	28.8	8	0	0	39.82	2.264	2	0.1	3	9	2	49.07	1.856	8	0.5
2	6	0	27.87	3.201	4	0.1	0	4	3	39.99	2.254	4	0.1	4	6	3	49.33	1.847	8	0.4
3	1	2	28.28	3.156	8	4.0	4	8	0	40.40	2.233	4	2.2	5	5	3	49.45	1.843	8	0.1
0	6	1	28.66	3.115	4	2.7	8	2	0	40.82	2.211	4	0.4	2	0	4	49.46	1.843	4	0.3
4	4	1	28.85	3.095	8	3.3	7	5	0	41.24	2.189	4	0.3	8	6	1	49.79	1.831	8	0.1
3	5	1	28.85	3.095	8	0.5	2	4	3	41.27	2.188	8	2.2							
0	4	2	29.43	3.035	4	0.2	6	6	1	41.67	2.168	8	1.4							

Fig. A.5 Espaciamientos interplanares e intensidades relativas de la Mordenita.

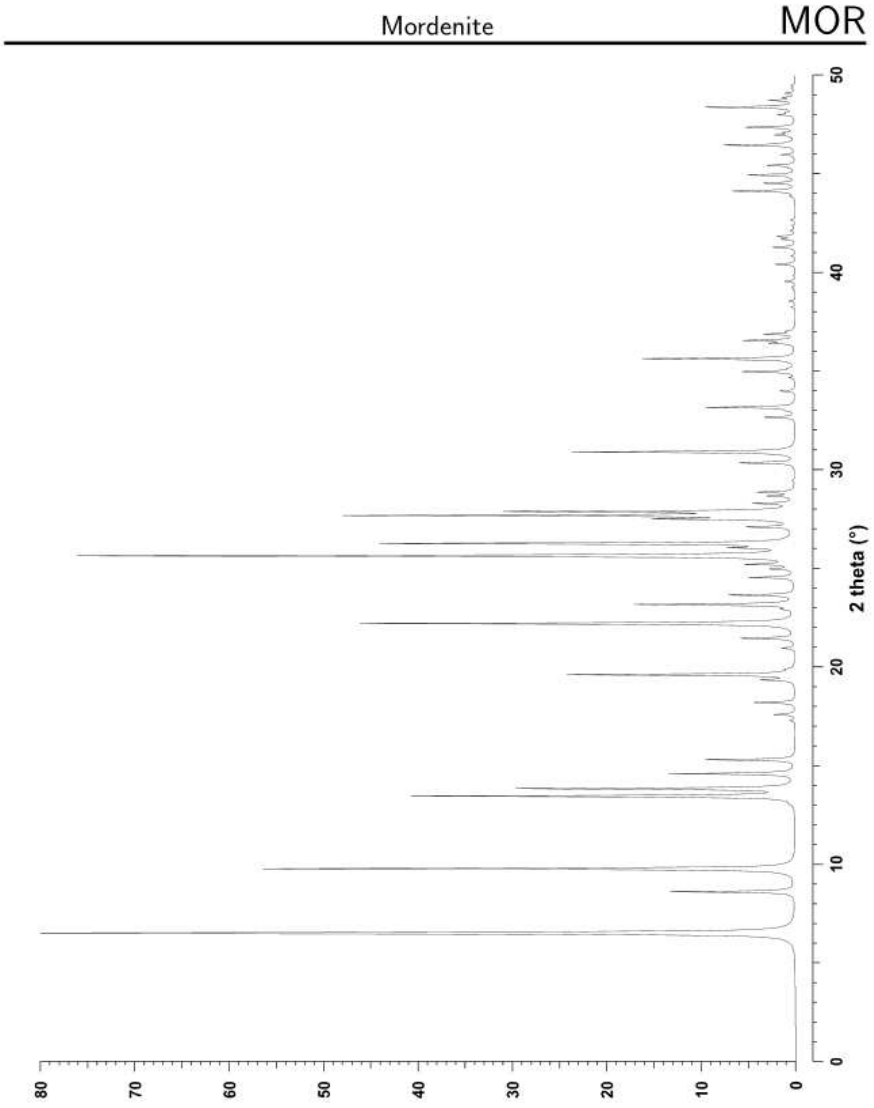


Fig. A.6 Difractograma de la mordenita

APÉNDICE D

Interpretación del FTIR de la muestra recolectada

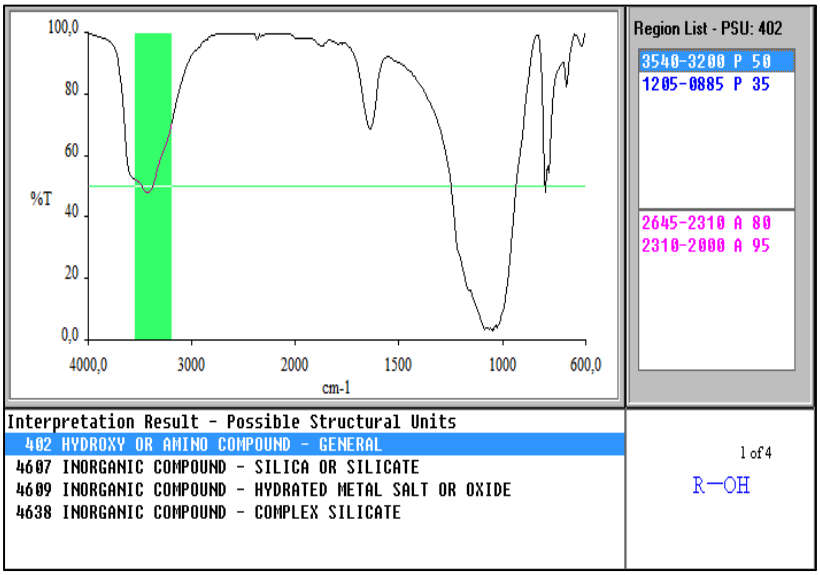


Fig. D.1 Interpretación de los resultados FT-IR de la muestra recolectada

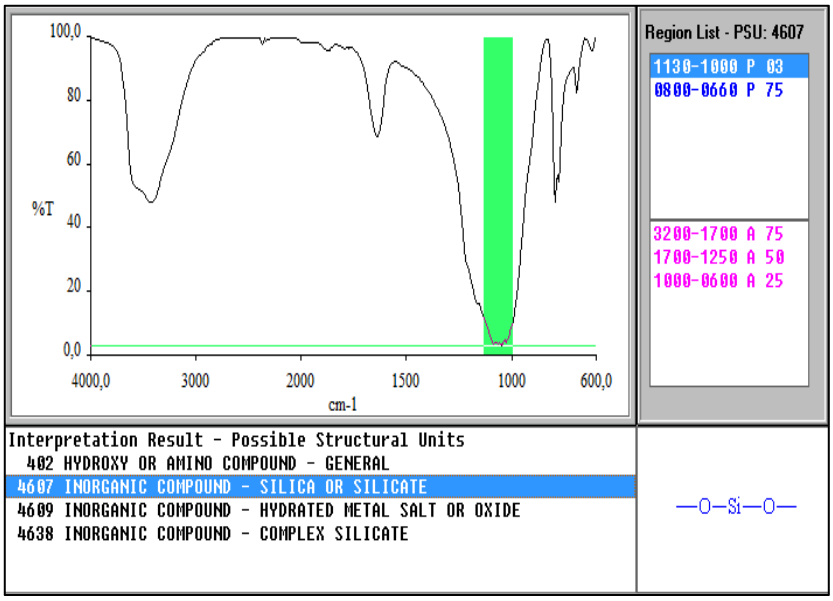


Fig. D.2 Interpretación de los resultados FT-IR de la muestra recolectada

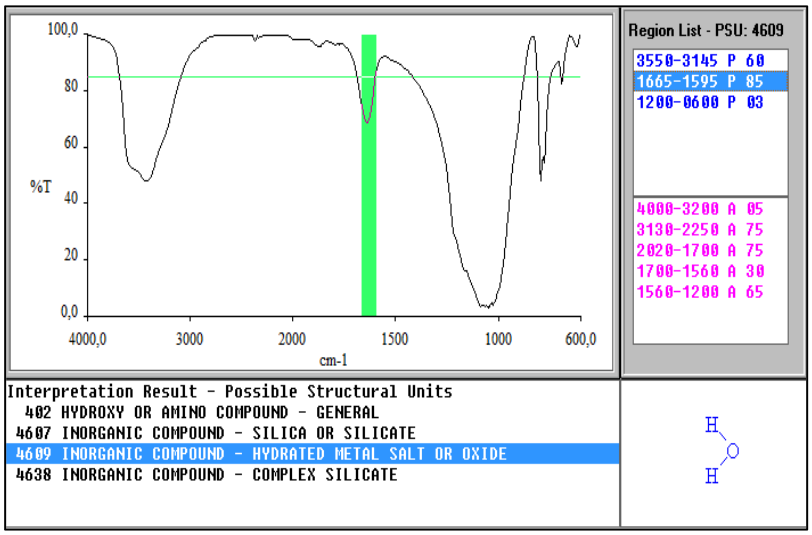


Fig. D.3 Interpretación de los resultados FT-IR de la muestra recolectada

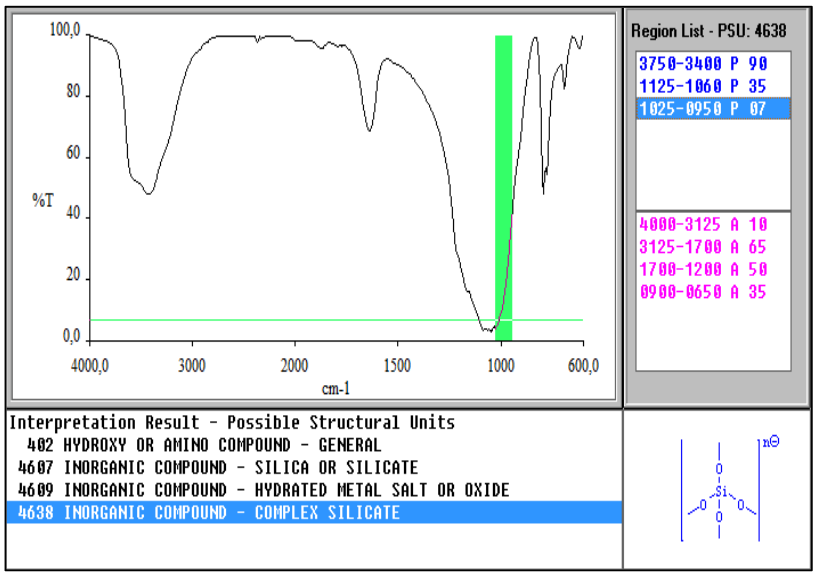


Fig. D.4 Interpretación de los resultados FT-IR de la muestra recolectada

APÉNDICE E

Variación del Coeficiente de Difusión según Tipo de granulometría

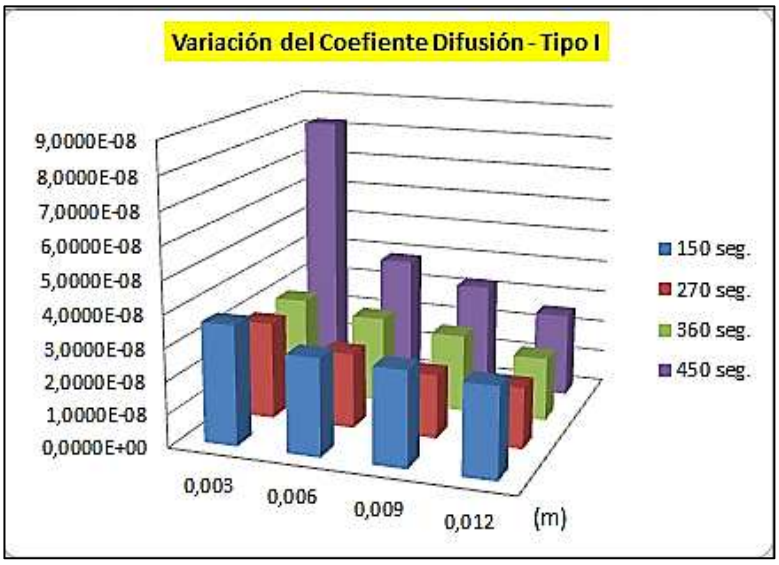


Figura E.1. Variación del coeficiente de difusión para zeolitas de granulometría Tipo I

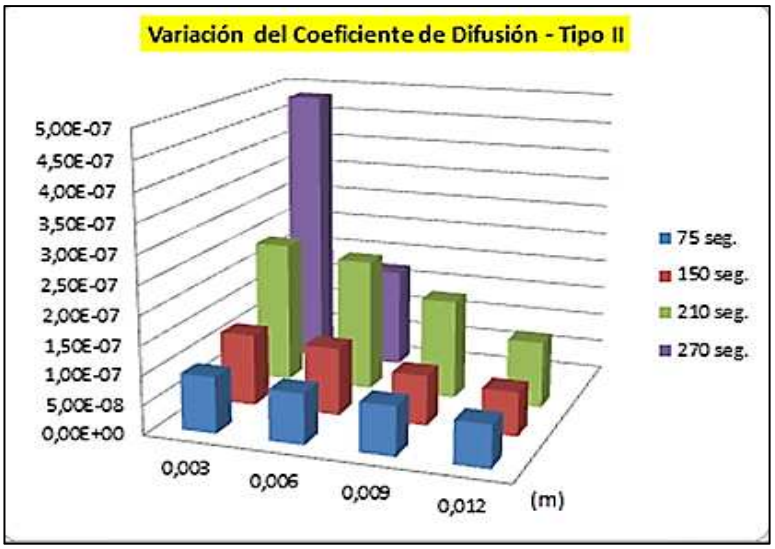


Figura E.2. Variación del coeficiente de difusión para zeolitas de granulometría Tipo II

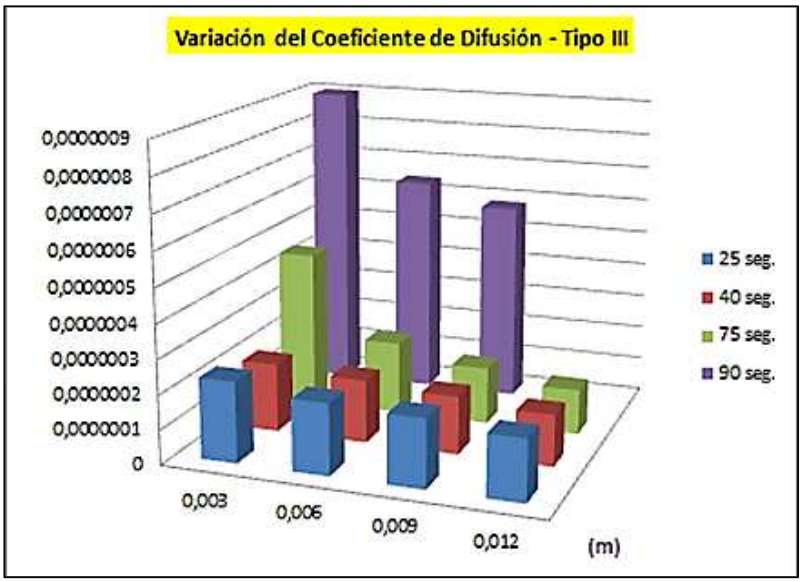


Figura E.3. Variación del coeficiente de difusión para zeolitas de granulometría Tipo III

BIBLIOGRAFÍA

1. Morante Fernando, “Las zeolitas de la costa de Ecuador (Guayaquil): Geología, caracterización y Aplicaciones”, Tesis Doctoral, Escuela Técnica Superior de Ingenieros de Minas de Madrid, 2004.

2. Giannetto Pace Giuseppe, Montes Rendón Arturo y Rodríguez Fuentes, “Zeolitas: Características, Propiedades y Aplicaciones industriales”, Editorial Innovación Tecnológica, Caracas, 2000.

3. Costafreda Mustelier Jorge, “Geología, caracterización y aplicaciones de las rocas zeolíticas del complejo volcánico de Cabo de Gata”, Madrid, 2008, pp. 37.

4. Huang Hongyu, “Microwave irradiation effect in water-desorption from zeolite, Nagoya University, Nagoya University, Japan.

5. Briz Armando,” Absorción de contaminantes orgánicos por medio de zeolitas naturales de la Provincia del Guayas”, 2007.

6. Kanoglu, M, Carpinlioglu M, Yildirim M, “Energy and exergy analyses of an experimental open-cycle desiccant cooling system”, Applied Thermal Engineering 24, 2004, pp. 919-933.

7. Tchernev D. I., “Solar Energy Application of Natural Zeolites”, Lincoln laboratory, Massachusetts Institute of Technology.

8. Shigeishi Ronald A., Langford Cooper H. and Hollebone Bryan R., “Solar Energy Storage using Chemical Potential Changes Associated with Drying of Zeolites”, Solar Energy, Vol. 23, pp. 489-495, Pergamon Press Ltd., 1979.

9. Bosch Pedro, Materiales avanzados, Instituto de investigaciones en materiales, México, 2003.

10. Mumpton Frederick A., “La Roca mágica: Uses of natural zeolites in agriculture and industry”. Vol. 96, pp. 3463-3470, March 1999. Presented at National Academy of Sciences colloquium “Geology, Mineralogy, and Human Welfare”.

11. Ackley Mark W., Rege Salil U. and Saxena Himanshu, “Application of natural zeolites in the purification and separation of gases”, Microporous and Mesoporous 61, 2003.

12. Knowlton Gregory D. and White Ted R., “Thermal study of types of water associated with Clipnotilolite”, Clays and Clay Minerals, Vol. 29, No 5, pp. 403-411, 1981.

13. Vizcaino Blanca, “Identificación y caracterización de la zeolita natural tipo Clinoptilolita”, 1998, Capítulo 2.

14. Gómez Martin José María, “Síntesis, caracterización y aplicaciones catalíticas de zeolitas básicas”, Madrid, 2001

15. Simões Dornellas de Barros María Angélica y Arroyo Augusto Pedro, “Troca catiônica em Zeolitas”, Departamento de ingeniería química, Maringá-Brasil.

16. Cruciani Giuseppe, “Zeolites upon heating: Factors governing their thermal stability and structural changes”, Journal of Physics and Chemistry of Solids 67, 2006,

17. Romero Arcos Mariana, “Evaluación del efecto de la modificación de la superficie de una zeolita mexicana para la remoción de iones Pb^{2+}, Cu^{2+} y degradación de fenol”, 2011.

18. Payra Pramatha and Dutta Prabir K., “Zeolites: A primer “Geología, The Ohio State University, Columbus, Ohio.

19. Bellia L., Mazzei P, Minichiello F. and Palma D., “ Air Conditioning Systems with Desiccant Wheel for Italian Climates”, International Journal on Architectural Science, Volume 1, Number 4, pp.193-213, 2000.

20. Carbonell Morales Tania, López Alen Leonart y Quesada Ramos Guillermo, “Utilización de las ruedas desecantes, entálpicas y sensibles en el tratamiento de aire en Cuba, Centro de Estudio Tecnologías Energéticas Renovables del Instituto Superior Politécnico José Antonio Echeverría.

21. Maier-Laxhuber Peter, Schmidt Ralf and Grupp Christoph, “Air Ventilated Heating and Cooling Based on Zeolite Technology”, Symposium on “Blowing Hot and Cold: Protecting Again Climatic Extremes”, held in Dresden, Germany, 8-10 October 2011.

22. Liu Shuli, “A novel Heat Recovery/ Desiccant Cooling System”, University of Nottingham, May 2008, Chapter 2.

23. Incropera Frank y De Witt David, “Fundamentos de Transferencia de Calor”, Pearson Educación, Cuarta edición, Capitulo 14.

24. Schuring Danny, “Diffusion in Zeolites: Towards a Microscopic understanding”, Eindhoven University of Technology, 2002, Capítulo 2.

25. Karger Jorg y Vasenkov Sergey, “Diffusion in zeolites“, Marcel Dekker,Inc., 2003.

26. ASTM C136 – 06, “Standard Test Method for Sieve Analysis of Fine and Coarse Aggregates”.

27. Treacy M. M. J. y Higgins J. B., “Collection of simulated XRD Powder Patterns for Zeolites”, Association Zeolite international, Cuarta edición, 2001.

28. Knowlton Gregory D. and White Ted R, “Thermal Study of types of water associated with clinoptilolite”, Clays and Clay Minerals, Vol. 29, No. 5, 403-411, 1981.

29. Prasad Shiva K. and Prasad P.S.R.,”FTIR Study of Dehydration Dynamics in Natural Zeolites”, International Symposium of Research Students on

Material Science and Engineering, December 20-22, 2004, Chennai, India.

30. Perraki, Th, and Orfanoudaki, A. “Mineral study of zeolites from Pentalofos area, Thrace, Greece”. Applied Clay Science 25 (2004), 9-16.

31. Karger Jorg y Vasenkov Sergey, “Diffusion in zeolites“, Marcel Dekker,Inc., 2003

32. Bish David L. and Carey William, “Thermal Behavior of Natural Zeolites”, Los Alamos National Laboratory, Hydrology, Geochemistry, and Geology, MS D469.