

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO



POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

“RETENCIÓN DE GASES EN ZEOLITAS”

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIA E INGENIERÍA
DE MATERIALES

P R E S E N T A

SANDRA LOERA SERNA

TUTOR

Dr. PEDRO BOSCH GIRAL

México, D. F. 2010



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Dedicado

A mis padres: Juanita y Manuel

A mis hermanos: Ricardo, Alejandra y Manuel

Y a mis hermosas sobrinas: Zuemy, Genesis y Geraldin

Gracias por apoyarme siempre
y por toda esa confianza que han depositado en mí.

Agradecimientos

Quiero agradecer muy particularmente a mi asesor el Dr. Pedro Bosch Giral, a quien admiro y respeto, y quien siempre me ha enseñado las dos caras de la vida académica. Gracias por tú tiempo y por todo lo que me enseñaste.

A mi comité tutorial el Dr. Heriberto Pfeiffer y el Dr. Juan Méndez por sus valiosos comentarios y sus aportaciones en este trabajo.

Al Dr, Philip Lllewellyn, al Dr. Guillaume Maurin y a la Dra. Sandrine Bourrelly, por todas las facilidades y la ayuda durante mi estancia en Marsella.

Al Dr. Oliver Schäf por su ayuda en la continuación del trabajo y por las facilidades para trabajar en la Université de Provence centre de Saint Jérôm. A la Dra. Virginie Hornebecq por la ayuda en el análisis e interpretación de los resultados de UV-Vis. Al M. en C. Víctor H. Lara, por todas las colaboraciones y por los análisis de DRX, de FDR, de termodifracción y por ser un muy buen amigo.

Al Dr. Enrique Lima por todas las ideas y las facilidades para la preparación de las muestras.

Al Dr. Arturo Rojo, al Dr. Eduardo González y al Dr. Enrique Lima por el impulso y porque siempre han sido un ejemplo para mi.

Al M. en C. Alejandro Gaona, por tu ayuda en la construcción de sistemas para la síntesis. Al Dr. Gonzalo González por los análisis que realizamos y por su tiempo. A la Dra. Margarita Viniegra, por las facilidades que me brindó para trabajar en la UAM-I. A Leticia Baños, por la ayuda en DRX. Al Ing. Esteban Fregoso, por todo lo que me enseñó de TGA, y por los análisis de mis muestras. A Rosario Santibañes por ser una excelente persona, muy trabajadora y por resolverme mis problemas administrativos.

A todas esas personas que confiaron en mí y que me dieron palabras de aliento en momentos de estrés, Humberto, Lucia, Cristina, Lorena, Cuahutemoc, Noé, Pablo, Diana, Ángel, Jorge, Enrique.

A Mauricio Solís, gracias por las largas pláticas, por la motivación y por devolverme la sonrisa.

Agradezco también a Argel Ibarra por ser parte de mi impulso, de mi motivación y sobre todo parte importante durante la realización de este trabajo.

Al CONACyT por el apoyo económico brindado a lo largo de mis estudios de posgrado.

Al programa de cooperación entre América latina y la Unión Europea (NANOGASTOR), por todas las facilidades y el financiamiento para la realización de mi estancia en el laboratorio LCP (MADIREL), en Marsella.

A la UAM-Iztapalapa por todo el apoyo recibido para la realización de este trabajo.

A todos ustedes mil gracias...

Contenido

Resumen.....	10
Abstract.....	10
Introducción.....	11
Objetivos.....	12
Capítulo 1. Antecedentes	
1.1. Generalidades sobre las zeolitas.....	13
1.2. Zeolita clinoptilolita.....	14
1.3. Zeolita NaA.....	15
1.4. Retención de polisulfuros.....	16
1.5. Adsorción de gases.....	18
1.6. Modificación de las cargas locales para retención de especies aniónicas.....	19
Capítulo 2. Procedimiento experimental	
2.1. Materiales.....	21

2.2. Síntesis de polisulfuros.....	21
2.3. Técnicas de caracterización.....	22
2.3.1. Difracción de rayos-X (DRX).....	22
2.3.2. Termodifracción (TDRX).....	24
2.3.3. Función de distribución radial (FDR).....	25
2.3.4. Espectroscopia de energía dispersa de rayos X (EDX).....	25
2.3.5. Microscopia electrónica de barrido (MEB).....	26
2.3.6. Espectroscopia infrarroja (IR).....	26
2.3.7. Espectroscopia ultravioleta-visible (UV-Vis).....	28
2.3.8. Análisis térmico gravimétrico (ATG).....	28
2.3.9. Microcalorimetría a temperatura ambiente.....	29

Capítulo 3. Zeolita clinoptilolita tratada con azufre

3.1. Estructura de la zeolita natural e intercambiada con Na ⁺	31
3.2. Estructura de la zeolita natural en función de la relación Na ₂ CO ₃ /S.....	34
3.2.1. Formación de polisulfuros a partir de zeolita natural.....	34
3.2.2. Formación de polisulfuros a partir de zeolita natural intercambiada con Na ⁺	36
3.3. Morfología de la zeolita natural en función de la relación Na ₂ CO ₃ /S.....	38
3.4. Color y compuestos de azufre.....	40
3.5. Cambio de peso en función de la temperatura.....	42

Capítulo 4. Zeolita A tratada con azufre

4.1. Estructura en función de la relación $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{S}$	44
4.2. Morfología de zeolita A en función de la relación $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{S}$	46
4.3. Composición elemental en superficie.....	48
4.4. Color y compuestos de azufre.....	48
4.5. Cambio de peso en función de la temperatura.....	54
4.5.1. Especies liberadas en función de la temperatura de $\text{ZA}_{0.2}$	56

Capítulo 5. Estudio estructural de la zeolita A y de la zeolita cancrinita con polisulfuros

5.1. Cambio de estructura en función de la temperatura.....	59
5.1.1. Muestra ZA	59
5.1.2. Muestra $\text{ZA}_{0.2}$	60
5.1.3. Muestra $\text{ZA}_{3.3}$	63
5.2. Orden a corto alcance en función de la temperatura.....	65
5.2.1. Distancias interatómicas en zeolita A.....	65
5.2.1. Distancias interatómicas en $\text{ZA}_{0.2}$ y $\text{ZA}_{3.3}$ a T_{amb}	69
5.2.1. Distancias interatómicas en $\text{ZA}_{0.2}$ y $\text{ZA}_{3.3}$ a $1000\text{ }^\circ\text{C}$	73
5.3. Cambio de estructura en función del tratamiento con HCl o con HNO_3	75
5.4. Distancias interatómicas en función del tratamiento con ácidos.....	76
5.4.1. Tratamiento con HCl.....	76

5.4.2. Tratamiento con HNO_3	78
5.5. Cambio de la concentración de especies de azufre en función de la temperatura.....	79
5.5.1. Muestra $\text{ZA}_{0,2}$	79
5.5.2. Muestra $\text{ZA}_{3,3}$	81
Capítulo 6. Adsorción de gases en zeolita A y zeolita cancrinita con polisulfuros	
6.1. Adsorción de metano.....	83
6.2. Adsorción de dióxido de carbono.....	85
6.3. Adsorción de propino.....	87
Capítulo 7. Discusión	
7.1. Resumen de resultados.....	90
7.2. Efecto de la relación $\text{S}/\text{Na}_2\text{CO}_3$	92
7.2.1. En el tipo y cantidad de polisulfuros.....	92
7.2.2. En la estructura de las zeolitas.....	94
7.3. Efecto de la relación Si/Al en la introducción de polisulfuros en las cavidades zeolíticas.....	95
7.4. Mecanismos de formación de polisulfuros en las cavidades zeolíticas.....	99
7.4.1. Cuando la relación $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{S}$ es igual a 0.2.....	99
5.5.2. Cuando la relación $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{S}$ es igual a 3.3.....	101

7.5 Estabilidad de la zeolita A y de la zeolita cancrinita con polisulfuros.....	103
7.5.1. Térmica.....	103
7.5.2. Ácida.....	106
7.6. Adsorción de gases.....	107
7.6.1. Efecto estérico.....	107
7.6.1.1. En zeolita A.....	107
7.6.1.2. En zeolita A con polisulfuros.....	109
7.6.1.3. En zeolita cancrinita con polisulfuros.....	109
7.6.2. Efecto electrónico.....	109
7.6.2.1. En zeolita A.....	109
7.6.2.2. En zeolita A con polisulfuros.....	110
7.6.2.3. En zeolita cancrinita con polisulfuros.....	110
7.7. Modulación de la carga del Na ⁺ en función de la cantidad de polisulfuros.....	111
Conclusiones.....	114
Referencias.....	116

Resumen

Las características y propiedades fisicoquímicas de las zeolitas se modifican con el intercambio catiónico. Sin embargo, se sabe que las zeolitas también pueden retener especies aniónicas, en particular el azufre. No existen trabajos reportados acerca de las propiedades de adsorción de gases en zeolitas que contengan aniones de azufre.

En este trabajo se estudia la formación de aniones de azufre en dos diferentes zeolitas, clinoptilolita y zeolita A. También se estudia el efecto de la interacción entre, las especies aniónicas S_x^- ($x = 2$ ó 3) y los cationes Na^+ , en las propiedades de adsorción de metano, dióxido de carbono y propino en las zeolitas. Dicha interacción depende de la cantidad de polisulfuros contenida en la estructura zeolítica, la cual a su vez modifica las isothermas y las entalpías de adsorción. Se proponen dos mecanismos de reacción entre el azufre y el carbonato de sodio que explican la formación de los polisulfuros y el cambio estructural de la zeolita A, cuando la relación Na_2CO_3/S es igual a 0.2 ó 3.3.

Abstract

Zeolite physicochemical properties are usually modified by cation exchange. However, some papers have shown that zeolites can retain anion species as polysulfides. No publications on adsorption properties of sulfur containing zeolites have been published.

In this work, the zeolite lattices of clinoptilolite and zeolite A were modified encapsulating negative charges. Methane, carbon dioxide and propylene adsorption into zeolite A was modified by the encapsulation of polysulfides due to the interaction between Na^+ and S_x^- ($x = 2$ or 3). Indeed, the isotherms and adsorption enthalpies of these gases depended on the amount of trapped sulphur as well on the zeolite structure. We also propose two reaction mechanisms, between sulphur and sodium carbonate, explaining the mechanisms of polysulfide formation and structural transformation, when the Na_2CO_3/S ratio is either 0.2 or 3.3.

Introducción

Desde su descubrimiento en 1756 [1], la mayor parte de los trabajos sobre zeolitas se han enfocado al intercambio catiónico, característica fundamental de estos aluminosilicatos [2 - 6]. Cuando se intercambian los cationes monovalentes que se encuentran en la red por cationes divalentes o trivalentes puede cambiar el tamaño de la celda unidad o bien, cambiar la distribución de las cargas en la estructura [7 - 13]. Por lo tanto, el intercambio permite modificar los sitios activos y, por ende, la interacción entre el gas y las cargas de los cationes. En general, las cargas pueden modificarse de forma discreta y alterar las propiedades adsorbentes del material [14].

Sin embargo, no solamente con un intercambio catiónico se logra cambiar la distribución de cargas dentro de las zeolitas, algunos estudios han probado que es posible incorporar aniones en las zeolitas. Por ejemplo, aniones de azufre se pueden encapsular en las zeolitas para obtener una gama de materiales coloridos que se utilizan como pigmentos [15 - 19]. Debido a la presencia de cargas negativas en la red, es lógico proponer que las propiedades de adsorción puedan verse modificadas. Hasta el momento no existen trabajos reportados acerca de la adsorción de gases en zeolitas que contengan aniones.

En esta tesis se estudia la adsorción de tres gases diferentes, metano (CH_4), dióxido de carbono (CO_2) y propino (C_3H_4), escogidos en función de su momento bipolar, su momento cuadrupolar y su diámetro cinético, en zeolitas de relación Si:Al 1 ó 4 así como de tamaño de poro cercano al de las moléculas de gas. En las zeolitas se ocluyeron aniones de azufre con el propósito de modular la carga continuamente. Este trabajo establece una correlación entre la distribución de carga en la red zeolítica, las propiedades de adsorción y las características de las moléculas de gas.

Objetivos

Generales

- Entender cómo las modificaciones locales de carga en las zeolitas alteran las propiedades de adsorción.
- Establecer correlaciones entre las características fisicoquímicas locales en las zeolitas y las propiedades de adsorción de gases.

Particulares

- Ocluir aniones de azufre en dos estructuras zeolíticas: clinoptilolita (zeolita natural mexicana) y zeolita NaA (zeolita sintética).
- Proponer mecanismos de retención y de formación de polisulfuros en clinoptilolita y en zeolita NaA.
- Retener CH₄ (no polar), CO₂ (polar) y C₃H₄ (alquino) en zeolitas que contengan polisulfuros.
- Determinar los parámetros termodinámicos de los adsorbentes usando microcalorimetría, para de esta manera, conocer cómo la interacción de aniones (S_x⁻ con x = 2 ó 3) con la red zeolítica afecta la retención de los gases.

Capítulo 1

Antecedentes

1.1. Generalidades sobre las zeolitas

El término “zeolita” se utilizó por primera vez en 1756 en un artículo publicado en las Memorias de la Academia Real de Suecia, titulado “Rön och beskrifning om en obekant bärg art, som kallas zeolites” (Observación y descripción de una especie mineral desconocida, llamada zeolita) escrito por el sueco Axel Fredrik Cronstedt quien al calentar con una llama de soplete (proceso ahora conocido como "intumescencia") la estilbita, observó que despedía vapores. La palabra “zeolita” proviene del griego y significa “piedra que hierve” (“ζειν” (zeō) *i.e.* hervir y “λίθος” (lithos) *i.e.* piedra) [1, 2].

Las zeolitas son compuestos altamente cristalinos, cuya estructura está formada por unidades tetraédricas de silicio y aluminio ($[\text{Si(IV)O}_4]^{4-}$ y $[\text{Al(III)O}_4]^{5-}$) [3]. Cuando estos tetraedros se unen, se forma una red tridimensional cuya característica es la presencia de canales y cavidades. Para compensar la deficiencia de carga eléctrica generada por la coordinación tetraédrica del aluminio, iones como: Li^+ , Na^+ , K^+ , Cs^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , etc., ocupan las cavidades zeolíticas. Estos iones se intercambian, lo que hace de las zeolitas un intercambiador catiónico. La relación Si/Al de cada zeolita determina su capacidad de intercambio [2 - 6]. Además de los cationes de compensación, los canales o cavidades también pueden estar ocupados por moléculas de agua, sales u otros adsorbatos [3]. La facilidad que tienen los iones y las moléculas de agua para moverse dentro de la estructura, el tamaño de los poros, la composición química y otras propiedades físicas, permiten que las zeolitas tengan una gran variedad de aplicaciones como tamices moleculares (secado de gases, separación de hidrocarburos, purificación de aguas contaminadas, entre otras), como intercambiadores iónicos, como catalizadores, o formando parte de la fórmula de los detergentes, de los agentes antibacterianos o del alimento para animales.

Las zeolitas son uno de los grupos de minerales más abundantes sobre la tierra, hasta ahora se han descubierto cerca de 40 especies naturales. Sin embargo, para modificar sus características estructurales y su composición química, surgió la necesidad de sintetizarlas. Así, en 1862, se prepararon las primeras zeolitas sintéticas [2], actualmente existen más de 400 especies. De todos los tipos de zeolitas solamente se ha resuelto la estructura de 133, las cuales se reportan en el atlas de zeolitas [20].

1.2. Zeolita Clinoptilolita

Los tipos de zeolitas se pueden clasificar según sus propiedades y sus estructuras. Por ejemplo, la zeolita clinoptilolita es una zeolita natural, que se caracteriza por tener una relación $\text{Si/Al} > 4$ [21], que la hace resistente a tratamientos térmicos y químicos. Pertenece al grupo espacial $C2/m$ y su sistema cristalográfico es monoclinico con parámetros de red $a = 17.7 \text{ \AA}$, $b = 17.8 \text{ \AA}$, $c = 7.40 \text{ \AA}$ y $\beta = 118^\circ$. El diámetro máximo que debe tener una molécula para difundirse en los canales de esta zeolita debe ser menor a 3.6 \AA (figura 1). A $750 \text{ }^\circ\text{C}$ la estructura de la clinoptilolita se destruye formando un aluminosilicato amorfo [2].

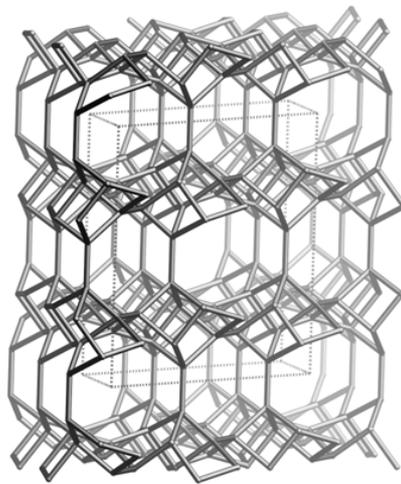


Figura 1. Estructura de la zeolita clinoptilolita [20].

La clinoptilolita natural se utiliza ante todo como cantera por su abundancia y bajo costo. También se ha usado en procesos de purificación, de separación y de secado de gases; por ejemplo, en la purificación de gas natural eliminando otros gases como el CO_2 ,

el H₂S y el H₂O [22], en la separación de oxígeno del aire [23, 24], o en la separación de O₂ o N₂ de las mezclas O₂/Ar [25] y N₂/CH₄ [26]. Otros estudios, han comparado la adsorción de CO₂, O₂, N₂, CH₄, C₂H₄ y C₂H₆ [27] en clinoptilolita intercambiada con Na⁺, K⁺ y Ca²⁺, para estudiar el efecto del catión de intercambio.

Cuando la clinoptilolita se intercambia con sodio, la cantidad de gas adsorbida sigue la tendencia CO₂>>N₂>O₂>CH₄ [27]. En cambio, si el catión es calcio, la tendencia será, CO₂>>N₂≈CH₄>O₂ y para potasio se encontró que la cantidad adsorbida sigue la tendencia, CO₂>>CH₄>N₂>O₂ [27]. En el caso de etano y etileno la afinidad de adsorción decrece en forma: CO₂>C₂H₄>C₂H₆ tanto en clinoptilolita natural como en la clinoptilolita intercambiada con Na⁺ ó H⁺ [27]. Todos estos resultados sugieren que la clinoptilolita natural puede ser utilizada en procesos de separación de mezclas de gases como: N₂/O₂, N₂/CH₄, CO₂/CH₄ y C₂H₄/C₂H₆ [27].

1.3. Zeolita NaA

A diferencia de la clinoptilolita, la zeolita A es sintética y tiene una relación Si/Al = 1, es decir que tiene una mayor capacidad de intercambio iónico. Pertenece al grupo espacial Pm-3m y su sistema cristalográfico es cúbico (a = 12.66 Å). Como se muestra en la figura 2 la zeolita A cuenta con un sistema de cavidades al que sólo pueden acceder moléculas con diámetros cinéticos inferiores a 4.5 Å como los alcanos lineales, el agua, el CO₂ ó el CH₄. A 700 °C la estructura de la zeolita A se destruye [2]. La principal utilización de esta zeolita es como suavizante de aguas en la formulación de los detergentes [2, 4].

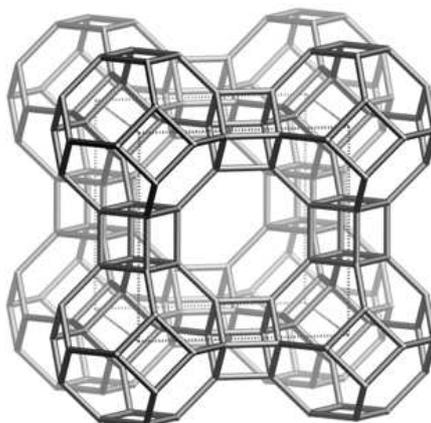


Figura 2. Estructura de la zeolita A [20].

La zeolita A debido a su alta capacidad de intercambio, también se utiliza en la adsorción de gases. Langmi y col. en 2005 [28] intercambiaron la zeolita A con Li^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} y Sr^{2+} para estudiar el almacenamiento de hidrógeno. Encontraron que la cantidad de H_2 adsorbida decrecía en la forma: $\text{CaA} > \text{SrA} > \text{NaA} > \text{MgA} \gg \text{CsA} \approx \text{KA} \approx \text{RbA}$; dicha tendencia, depende de la cantidad y el tipo de cationes que contiene la estructura zeolítica, debido a que los poros de la zeolita se bloquean con los cationes, lo que impide la difusión de las moléculas de hidrogeno al interior de la red [28].

La retención de otros gases como el helio, el neón, el argón, el kriptón, el nitrógeno [8], el metano, el propano y el propino [13] también se han estudiado. Trabajos más detallados muestran cómo la adsorción previa de pequeñas cantidades de propano disminuye enormemente la velocidad de adsorción de dióxido de carbono, debido al bloqueo de los poros de la zeolita. Sin embargo, la cantidad de CO_2 adsorbida no cambia, el propano controla la velocidad de adsorción debido a las interacciones que se generan con el CO_2 [29].

1.4. Retención de polisulfuros

Es posible aprovechar las características físicas y químicas de las zeolitas para otro tipo de aplicaciones. Algunos estudios muestran cómo los aniones polisulfuros, a pesar de ser aniones, se atrapan en las zeolitas. Los sólidos obtenidos después de la encapsulación de los polisulfuros en la estructura zeolítica son pigmentos ultramarinos.

Los primeros estudios publicados sobre pigmentos ultramarinos son de 1828 y 1831 [30, 31]. Debido a que en aquel año los pigmentos tenían mayor valor comercial que el oro la demanda fue alta y surgió la necesidad de preparar productos sintéticos. El pigmento ultramarino es equivalente al mineral lazurita (palabra árabe “*lazurd*” que significa cielo) que inicialmente se sintetizó a partir de una mezcla de caolín, azufre y carbonato de sodio. El compuesto resultante fue la sodalita, con formula química [32]:



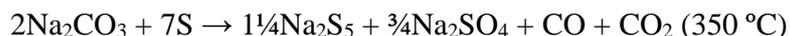
Los aniones polisulfuro, debido al fuerte momento paramagnético, quedan ocluidos en las cavidades sodalita [15, 33]. Es posible, además, variar el color y la intensidad, cambiando la composición química del compuesto ultramarino, por ejemplo, el ultramarino de selenio puede ser azul, verde, violeta o rosa [34].

Los parámetros de síntesis se han modificado conforme avanzan las investigaciones acerca de los polisulfuros. En la síntesis con caolín, azufre y carbonato, hoy en día, se utiliza un agente reductor para favorecer la reacción redox del azufre [15]. Sin embargo, el uso de estos reactivos tuvo como inconveniente la generación de contaminantes volátiles, y debido a las normas acerca del medio ambiente fue necesario sustituirlos.

Entre 1951 y 1953, Gessler y col. [35 - 37] publicaron los primeros trabajos sobre la encapsulación de polisulfuros usando una mezcla de zeolita, polisulfuro de sodio y azufre. Años más tarde (1984), se probó que los polisulfuros S_2^- (amarillo), S_3^- (azul) y S_4^- (rojo) se estabilizaban dentro de las cavidades zeolíticas, debido a una interacción con los cationes de compensación (Na^+ , Li^+ o K^+) [16, 38, 39]. El color del material obtenido depende de la concentración de polisulfuros encapsulados en la zeolita, de la relación S/Na_2CO_3 [17], de la estructura zeolítica [40], del catión de compensación [41] y en algunos casos del contenido de agua en la red [18]. Hasta el momento se han probado diferentes tipos de zeolitas, a saber la sodalita [15], la zeolita A [17, 18, 40, 41], la cancrinita [38], la faujasita [42], la erionita [17], la chabasita, la estilbita, la clinoptilolita y la mordenita [40].

La relación molar entre el azufre y el carbonato de sodio en algunos casos cambia la estructura de la zeolita. Cuando la relación S/Na_2CO_3 es igual a 0.8 y cuando la zeolita A se calienta hasta 800 °C, la estructura cambia a sodalita en su totalidad, mientras que relaciones molares menores o temperaturas menores, dan como resultado una mezcla de zeolita A y sodalita. Cuando los polisulfuros se encuentran encapsulados dentro de las cavidades sodalitas, son estables hasta 800 °C [16 - 18, 38, 40, 41]. Otro tipo de zeolitas como la cancrinita estabiliza los polisulfuros en las cavidades sodalita y en las cavidades cancrinita, dependiendo del tipo de polisulfuro formado (S_2^- , S_3^- , S_4^-) y de la temperatura de síntesis.

Hasta el momento se conocen algunas de las reacciones que pueden ocurrir entre el azufre y el carbonato de sodio, por ejemplo [43]:



Sin embargo, tanto en las zeolitas naturales como en las zeolitas sintéticas, no se ha determinado el mecanismo completo de la formación de polisulfuros ya que ni la difusión de polisulfuros, ni el cambio estructural de la zeolita están entendidos. Incluso, cuando se ha usado clinoptilolita no se ha podido identificar la estructura resultante, ni el tipo de polisulfuro formado [17, 40].

1.5. Adsorción de gases

Evidentemente, el tamaño de las cavidades y de los canales, así como la presencia de cationes de compensación y de moléculas de agua, hacen de las zeolitas un excelente candidato para la adsorción, retención y separación de gases. El amplio intervalo de relación Si/Al y la versatilidad de estos materiales en cuanto al intercambio catiónico, permiten modificar la capacidad de adsorción o retención de otras moléculas debido a cambios en la afinidad electrónica.

La adsorción de gases en las zeolitas no sólo depende del tamaño de las moléculas de gas y del tamaño de los canales del adsorbente, también es función de las propiedades físicas de los gases. La interacción adsorbato-adsorbente depende de la polarizabilidad, del momento dipolar y del momento cuadrupolar de los gases [44].

La tabla 1, resume las propiedades físicas del metano, del dióxido de carbono y del propino. Cada uno de estos gases tiene un diámetro cinético inferior al tamaño de la ventana de la clinoptilolita y de la zeolita A, y podrían adsorberse. A pesar de que el CH₄ y el CO₂ no tienen un momento dipolar y tienen un diámetro cinético y una polarizabilidad comparables, el doble enlace y la geometría del CO₂ provocan un momento cuadrupolar en la molécula. Cuando el CO₂ se adsorbe en la zeolita A se generan interacciones fuertes

debidas al momento cuadrupolar y a los electrones π con los cationes de compensación de la zeolita. En cambio, el C_3H_4 es un gas con características físicas totalmente diferentes al CO_2 y al CH_4 ; esta molécula sí tiene un momento dipolar.

Gas	Diámetro cinético (Å)	Polarizabilidad ($C^2 \cdot m^2 \cdot J^{-1}$)	Momento dipolar ($\times 10^{-30} C \cdot m$)	Momento cuadrupolar ($\times 10^{-40} C \cdot m^2$)
CH_4	3.8	2.6	0.0	0.0
CO_2	3.3	2.9	0.0	-14.0
C_3H_4	4.8	6.4	2.3	18.3

Tabla 1. Características físicas de los gases [44 - 46].

Los estudios publicados sobre metano y sobre dióxido de carbono están enfocados en primer lugar al medio ambiente, por ser gases de efecto invernadero y que se producen en grandes cantidades en tiraderos y en la industria [47], y en segundo lugar, a la purificación de gas natural [43]. En el caso del CH_4 se pretende además de retenerlo en sólidos porosos usarlo después como combustible. Por su parte, una de las principales aplicaciones de la adsorción de propino en zeolitas es separarlo de la mezcla propino/propano, ya que dada la similitud de estos hidrocarburos es difícil obtenerlos en forma pura [12, 13].

La adsorción de CH_4 , CO_2 y C_3H_4 a temperatura ambiente en las zeolitas, se utiliza también para estudios de caracterización, obteniéndose información acerca de la porosidad, de los iones de intercambio, de la relación Si/Al, la concentración de cationes de compensación y la acidez, debido a que dicha adsorción depende de la geometría y de la superficie química de los poros [48 – 52].

1.6. Modificación de las cargas locales para la retención de especies aniónicas

Existen trabajos en los que las zeolitas se han modificado para retener aniones. Matsuoka y col. en 1984 [53] reportaron el mecanismo de reacción del I^- (yoduro) en zeolita X intercambiada con Ag^+ . Dicha reacción es de gran importancia en el tratamiento de desechos radiactivos debido a la larga vida media del I^- (1.6×10^{17} años). El enlace que se forma entre los cationes de plata y los aniones yoduro en las cavidades es fuerte y ambas

especies quedan ocluidas en las cavidades zeolíticas. Otros autores como Choi y col. [54] también han estudiado la retención del Γ , y al igual que Matsuoka intercambian la zeolita con cationes de plata. Las zeolitas funcionan como un medio de confinamiento donde las modificaciones locales afectan la adsorción, retención o reacción de las especies químicas.

Capítulo 2

Procedimiento experimental

En este capítulo se describen los materiales y los procedimientos utilizados para la síntesis de polisulfuros y la adsorción de gases. Después se justifica el uso de cada técnica experimental empleada para la caracterización de los materiales y se explican las bases teóricas de cada una.

2.1. Materiales

Se utilizó una zeolita NaA con una relación Si/Al = 1.0, tipo 4A, con un diámetro de partícula inferior a 10 μm , de Union Carbide y una zeolita clinoptilolita natural proveniente de Tadeo Concession, en el Estado de San Luís Potosí, México, con una relación Si/Al > 4, amablemente proporcionada por J. Krason [55].

Los reactivos fueron carbonato de sodio anhidro (pureza $\geq 99.0\%$), azufre (pureza = 99.999 %) y cloruro de sodio (pureza $\geq 99.0\%$) todos adquiridos en Aldrich. Air Liquide (Alphagaz, Francia) suministró el dióxido de carbono, el metano y el propino, todos con una pureza de 99.995 %.

2.2. Síntesis de polisulfuros

La zeolita A, el azufre y el carbonato de sodio se mezclaron mecánicamente. Se partió de una mezcla con 0.2 g de azufre por gramo de zeolita. La relación molar entre el carbonato de sodio y el azufre fue de 0.1, 0.15, 0.2 ó 3.3 [18, 19].

Se mezcló la zeolita A con carbonato de sodio y se desgasaron a 150 °C, el azufre se desgasó a temperatura ambiente, durante 12 horas, posteriormente se mezclaron los reactivos y se desgasaron tres horas más, para evitar el contacto con el aire. Después la mezcla se introdujo en una capsula de vidrio en la que se hizo vacío (10^{-4} torr) y después se calentó a 365 °C durante 12 horas. Las cápsulas se sacaron del horno y se enfriaron

rápidamente al aire. Finalmente, las muestras se lavaron con agua desionizada para eliminar los compuestos solubles, y se secaron exponiéndolas al aire a temperatura ambiente [18].

El procedimiento anterior se repitió usando tanto zeolita clinoptilolita natural como zeolita clinoptilolita intercambiada con sodio. La relación molar entre el Na_2CO_3 y el azufre fue, en este caso, de 0.2 ó de 3.3. El intercambio de la zeolita natural con sodio se llevó a cabo mezclando 2.5 g de zeolita con 50 mL de una solución 5M de NaCl. La mezcla se mantuvo en agitación frecuente durante 8 días. Finalmente el sólido se separó por centrifugación y se lavó varias veces con agua desionizada [6].

2.3. Técnicas de caracterización

2.3.1. Difracción de rayos X (DRX)

La difracción de rayos X se usó para identificar los compuestos cristalinos presentes en cada muestra, antes y después del tratamiento con azufre, para determinar los parámetros de red de los aluminosilicatos cristalinos, y para estimar el porcentaje relativo de cada compuesto.

Cuando los rayos X se dispersan por efecto del arreglo ordenado de átomos en un cristal, se habla de difracción. El fenómeno de la difracción es de tipo interferencial y como tal se debe a la superposición de ondas coherentes entre sí. Cuando los rayos X se difractan se cumple la *Ley de Bragg* (figura 2.1):

$$n \lambda = 2d \text{ sen } \theta$$

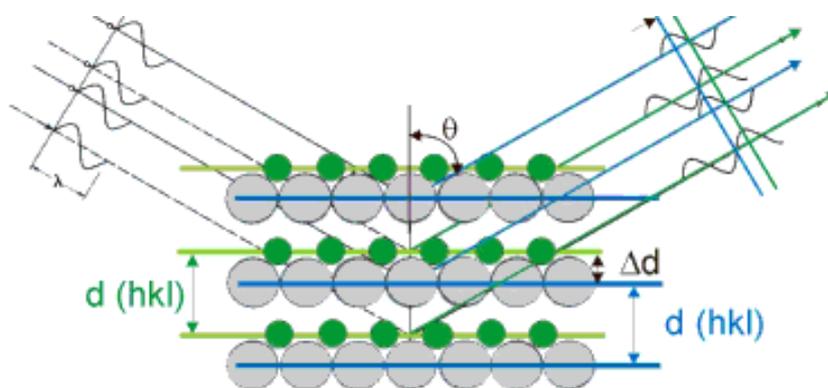


Figura 2.1. Difracción de rayos X.

Donde:

n es un número entero,

d es la distancia interplanar,

λ es la longitud de onda de la radiación,

θ es el ángulo de incidencia,

h k l son los índices de Miller [56].

Si se mide la intensidad dispersada en función del ángulo de incidencia de los rayos X, para una longitud de onda dada, se obtiene un patrón de picos. Es decir que a partir de los valores angulares y utilizando la ley de Bragg, es posible conocer las distancias interplanares correspondientes al compuesto cristalino.

Como el patrón de difracción de un material se debe al arreglo atómico de la muestra, cada compuesto químico presenta un patrón distinto y único. Por lo tanto, si dos compuestos dan origen al mismo patrón, se trata del mismo compuesto. Para identificar un compuesto cristalino, el patrón de difracción se compara con la base de datos del *Joint Committee of Powder Diffraction Standards* (JCPDS). La identificación permite además determinar el sistema cristalográfico de la muestra (cúbico, tetragonal, ortorrómbico, hexagonal, romboédrico, monoclinico o triclinico). A partir del sistema cristalográfico se puede calcular las dimensiones de la celda elemental (parámetros de red) y determinar entonces si la red se modifica (expande o contrae). En este caso, se determinaron los parámetros de red y con ello la modificación estructural, antes y después del tratamiento con azufre. La tabla 2.1 muestra las fórmulas usadas para la determinación de los parámetros de red de cada estructura, los picos usados y el estándar interno [56].

Estructura (parámetro de red)	Fórmula	(h k l)	Estándar
Cúbica (a)	$d_{hkl} = a(h^2 + k^2 + l^2)^{-1/2}$	(311)	grafito

Hexagonal (a, c)	$d_{hkl} = [(4/3a^2)(h^2 + k^2 + hk) + (l^2 / c^2)]^{-1/2}$	(410) (002)	corindón
Monoclínico (a, b, c, β)	$d_{hkl} = [\frac{(h^2/a^2) + (l^2/c^2) - (2hl/ac) \cos \beta}{\text{sen}^2 \beta} + \frac{k^2}{b^2}]^{-1/2}$	(200) (020) (001)	cuarzo

Tabla 2.1. Fórmulas e índices de Miller (h k l) usados para la determinación de los parámetros de red de cada estructura.

La intensidad de un haz de rayos X difractado depende de factores, tanto físicos como instrumentales, a saber la intensidad del haz directo, el coeficiente de absorción, que a su vez depende de los elementos que forman el material, el tipo de celda unitaria, el volumen de los cristales que difractan, el factor de polarización, entre otros. Por ello, las estimaciones cuantitativas se suelen hacer con curvas de calibración. En este trabajo, el análisis cuantitativo de las muestras se llevó a cabo suponiendo que la suma de las áreas bajo los picos de difracción de cada compuesto es proporcional al porcentaje del compuesto. Esta hipótesis es válida ya que la composición elemental de las muestras fue la misma en todos los casos (aluminosilicato), entonces, el coeficiente de absorción es el mismo. Los efectos debidos al instrumento también se minimizaron, obteniendo los difractogramas en las mismas condiciones y reproduciendo la preparación de las muestras todas las veces [56].

Los patrones de difracción de las muestras se obtuvieron usando un difractómetro Siemens D500, acoplado a un tubo con ánodo de cobre. Se seleccionó la radiación $K\alpha$ con un monocromador incidente ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$). El voltaje de operación del tubo fue de 35 kV y la corriente de 20 mA.

2.3.2. Termodifracción de rayos X (TDRX)

El estudio del cambio de la estructura en función de la temperatura (*in situ*), se logra con la técnica de termodifracción de rayos X [57]. En este estudio se comparan los difractogramas de las zeolitas a medida que se aumenta la temperatura para conocer los cambios estructurales y la variación de los parámetros de red.

Los difractogramas se obtuvieron usando un equipo D8 Advance Bruker AXZ, acoplado a un tubo con ánodo de cobre y un monocromador de haz primario, con rendijas variables. La cámara de alta temperatura fue Anton Paar. Las posiciones de los picos usados para calcular los parámetros de red se corrigieron usando como estándar el pico (111) del platino del portamuestras.

2.3.3. Función de distribución radial (FDR)

En este trabajo la función de distribución radial se usó para comparar el orden a corto alcance de las muestras sulfuradas a temperatura ambiente y a 900 °C. En efecto, cuando el material de estudio no es cristalino, o sea que el orden se presenta sólo a corto alcance, la relación entre los valores de los ángulos y las distancias interplanares son imprecisas, ya no es posible determinar las distancias interplanares con precisión, sin embargo, es posible obtener las distancias interatómicas más probables [58].

La totalidad del patrón de difracción da origen a una función de distribución radial, en la cual aparecen picos a ciertos radios. Dichos radios se atribuyen a la distancia entre parejas de átomos.

Experimentalmente, los difractogramas se deben obtener hasta un valor de s ($s = 4\pi \sin\theta / \lambda$) tan grande como sea posible, usando una radiación monocromática. En este trabajo para alcanzar estos valores se utilizó un difractómetro Siemens D500, con un tubo de ánodo de molibdeno, se seleccionó la radiación $K\alpha$ con un filtro de zirconio ($\lambda = 0.71$ Å). El intervalo angular en el barrido por pasos fue de 0.08° (2θ). El voltaje de operación del tubo fue de 30 kV y la corriente de 10 mA. Los cálculos se llevaron a cabo usando el procedimiento descrito por Magini y Cabrini [59].

2.3.4. Espectroscopia de energía dispersa de rayos X (EDX)

La relación Si/Al y el porcentaje de azufre en la superficie se determinaron usando EDX. En esta técnica un haz de electrones incide sobre la superficie de la muestra y se detecta la emisión de rayos X resultante. En este análisis es posible estimar

semicuantitativamente el contenido de elementos cuyo peso atómico sea mayor que el del boro. Se suele utilizar un microscopio óptico acoplado para localizar el área a bombardear con un haz de diámetro comprendido entre 0.1 y 1 μm . En este trabajo el porcentaje atómico de cada elemento se obtuvo con un equipo EDS, EDAX DX4 SUTW-USA, acoplado a un microscopio electrónico de barrido, Cambridge S90B. El haz se enfocó de tal modo que cubriera un área de 6 μm^2 con una profundidad de 4 μm .

2.3.5. Microscopia electrónica de barrido (MEB)

La microscopia electrónica de barrido proporciona información morfológica y topográfica de la superficie de los sólidos. Esta información ayudará a entender el cambio en la superficie de las muestras cuando se sintetizan los polisulfuros. La técnica consiste en barrer la superficie de la muestra sólida con un haz de electrones muy fino. Al barrer la superficie se producen diversos tipos de señales; estas señales incluyen electrones retrodispersados, secundarios y de Auger y fotones de diversas energías. Los electrones retrodispersados y secundarios, sirven para construir las imágenes de la microscopia electrónica de barrido [56].

Las muestras que no son buenas conductoras de electricidad, como las zeolitas, son también malas conductoras de calor, y por lo tanto pueden degradarse durante la observación. Para evitar estos problemas y no enmascarar los detalles de la superficie, las muestras se recubrieron con una película delgada de oro por evaporación al vacío, obteniéndose un recubrimiento conductor. Las imágenes se obtuvieron usando un microscopio Philips XLS 30 ESEM, The Netherlands, en la Universidad de St. Charles, Marsella, Francia.

2.3.6. Espectroscopia infrarroja (IR)

La espectroscopia IR se usó para identificar la formación de polisulfuros (S_2^- , S_3^- o S_4^-) y de otros enlaces de azufre como, S-Si o S-Al o S-O. El principio de esta espectroscopia radica en el examen de las radiaciones infrarrojas ($0.78 < \lambda < 1000 \mu\text{m}$) absorbidas por un compuesto [60].

El campo eléctrico de la radiación puede interactuar con la molécula, y causar así cambios en la amplitud de alguno de sus movimientos. Para generar un espectro IR, es necesario que la molécula absorba la radiación infrarroja, una molécula debe experimentar un cambio neto en el momento dipolar como consecuencia de su momento de vibración o de rotación (figura 2.2) [61].

Las muestras se mezclaron con KBr (1 mg de muestra con 170 mg de KBr) y se comprimieron en una prensa para obtener pastillas diluidas. Los espectros de absorción de infrarrojo ($500\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$) se obtuvieron a temperatura ambiente, en un espectrómetro Perkin Elmer 1600 Series-FTIR, equipado con un detector DTGS. La resolución fue de 2 cm^{-1} a 50 tiempos. Como línea base para corregir los espectros se usó el espectro de KBr obtenido usando las mismas condiciones.

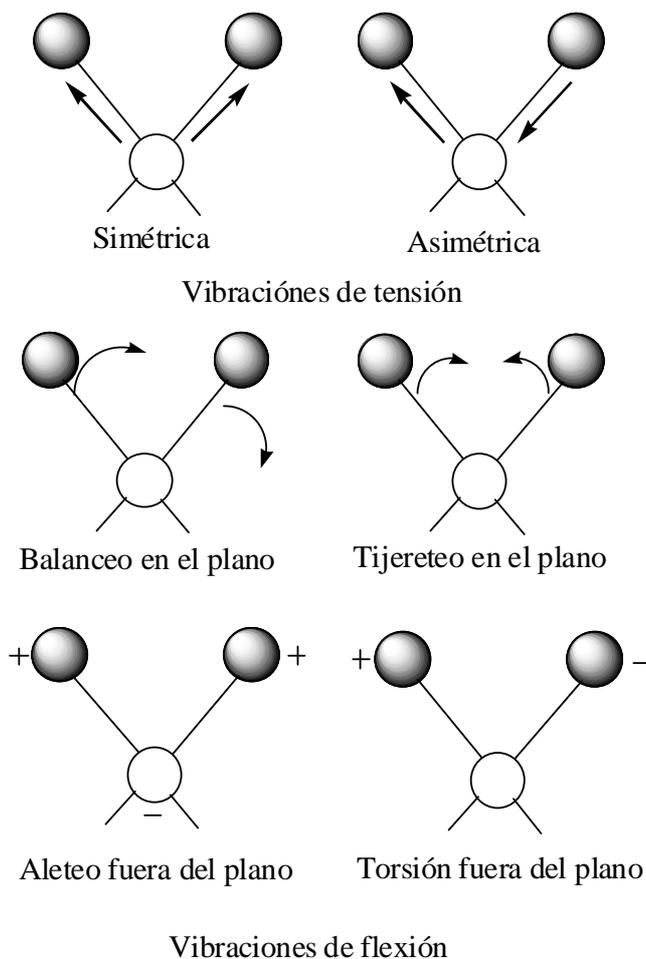


Figura 2.2. Tipos de vibraciones moleculares. + indica movimiento hacia el lector; - indica movimiento hacia el plano.

2.3.7. Espectroscopia ultravioleta-visible (UV-Vis)

Un espectro UV-Vis puede describirse convencionalmente en función de la posición del máximo de la banda de absorción ($\lambda_{\text{máx}}$) y de su intensidad ($\epsilon_{\text{máx}}$, el coeficiente de extinción). La absorción de la radiación ultravioleta o visible proviene de la excitación de los electrones enlazantes y como consecuencia, las longitudes de onda de las bandas de absorción pueden correlacionarse con los tipos de enlaces que existen en las especies de estudio. La espectroscopia de UV-Vis es, por lo tanto, muy útil para la identificación de los grupos funcionales de un compuesto. Sin embargo, es más importante su uso para la determinación cuantitativa de compuestos que contengan grupos absorbentes [62].

Los espectros UV-Vis se obtuvieron con un espectrómetro Cary Win UV 300, Varian usando reflectancia difusa en la ventana espectral entre 250 y 800 nm. Los sólidos se mezclaron con MgO para reducir la intensidad de la señal (1g de muestra por 1 g de MgO). El porcentaje relativo de cada polisulfuro se obtuvo haciendo la deconvolución de cada espectro, para calcular el área bajo cada banda. El valor del área se normalizó de acuerdo con el número de átomos de azufre de cada cadena de polisulfuros [40].

2.3.8. Análisis térmico gravimétrico (ATG)

En este trabajo el ATG se usó para estudiar la temperatura de deshidratación de las zeolitas, los posibles cambios de fase y la temperatura de descomposición y pérdida de polisulfuros. En un análisis termogravimétrico se registra la masa de una muestra colocada en una atmósfera controlada en función de la temperatura o del tiempo al ir aumentando la temperatura de la muestra. La representación de la masa o del porcentaje en masa en función del tiempo se denomina termograma o curva de descomposición térmica. Los termogramas se obtuvieron usando un equipo TA TGA Q500 (TA Instruments, USA) en una atmósfera de aire, a una velocidad de 5°C/min hasta una temperatura de 900°C.

2.3.9. Microcalorimetría a temperatura ambiente

Para determinar la cantidad de CO_2 , CH_4 y C_3H_4 adsorbida y la entalpía de adsorción de las muestras, se usó la microcalorimetría a temperatura ambiente (303 K).

La representación de la cantidad de gas adsorbido a cierta temperatura en función de la presión relativa de gas se denomina isoterma de adsorción. Dichas isotermas de adsorción son muy útiles para caracterizar sólidos porosos ya que la IUPAC reconoce 6 tipos [63]. En la figura 2.3 se muestra un esquema de cada una de ellas.

La isoterma tipo I es característica de los sólidos microporosos. La isoterma tipo II la presentan comúnmente sólidos macroporosos o no porosos. La isoterma tipo III ocurre cuando la interacción adsorbato-adsorbente es baja. La isoterma tipo IV es típica de sólidos mesoporosos. La isoterma tipo V, al igual que la isoterma tipo III se presenta cuando las interacciones adsorbato-adsorbente son débiles, pero se diferencian en que el tramo final no es asintótico. La isoterma tipo VI es poco frecuente, este tipo de adsorción en escalones ocurre sólo si la superficie del sólido es porosa y además es muy uniforme. De estos seis tipos de isotermas la más común, en el caso de las zeolitas es la isoterma tipo I [14].

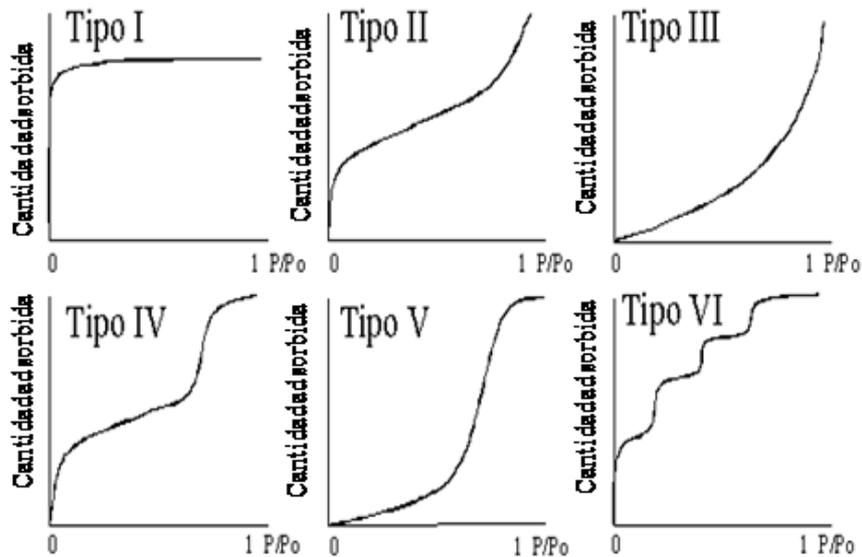


Figura 2.3. Representación esquemática de los seis tipos de isotermas de adsorción.

La microcalorimetría es una técnica con la cual además de obtener la isoterma de adsorción a una temperatura dada, también se puede determinar la entalpía del proceso. El microcalorímetro está constituido por dos termopilas colocadas alrededor de cada portamuestras, cada termopila está a su vez constituida por 500 termopares. Las isotermas de adsorción se obtienen usando un manómetro construido para soportar una presión de 100 bar. El medidor de presión puede usarse hasta 50 bar. El gas se inyecta al sistema usando un sistema de válvulas que funciona introduciendo el gas al sistema en pequeñas dosis. El gas se deja entrar al volumen de referencia donde se equilibra para después abrir la válvula y dejar pasar el gas hacia la muestra.

Un efecto exotérmico que se traduce por un pico en la grafica de calor acompaña cada dosis de gas. Los picos en la gráfica de flujo de calor se integran para obtener la entalpía de adsorción de cada dosis. En este experimento el gas se introduce de forma reversible. Se considera que el sistema es abierto. Bajo estas condiciones es posible determinar la entalpía de adsorción usando la siguiente expresión:

$$\Delta_{ads}h = \left(\frac{dQ_{rev}}{dn^a} \right)_T + V_c \left(\frac{dp}{dn^a} \right)_T$$

Donde:

dQ_{rev} (en kJ mol^{-1}) es el calor reversible intercambiado con los alrededores a una temperatura dada,

dn^a (en mol) es la cantidad adsorbida después de la inyección de cada dosis al sistema,

dp (en atm) es el incremento en la presión,

V_c (en m^3) es el volumen de la celda. El término $V_c dp$ puede obtenerse a partir de experimentos blanco [14, 52].

Las isotermas de adsorción de CO₂, CH₄ y C₃H₄ se obtuvieron a 303 K. Antes de cada experimento la muestra se desgasó en vacío a 10⁻³ mbar a 473 K durante 12 horas aproximadamente. Cada experimento se repitió varias veces para corroborar la reproducibilidad.

Capítulo 3

Zeolita clinoptilolita tratada con azufre

Como ya se mencionó, la zeolita natural usada en este trabajo es una zeolita clinoptilolita cuya estructura está formada por canales y no por cavidades como la zeolita A. Se ha demostrado que la zeolita clinoptilolita procedente de San Luis Potosí posee una alta capacidad de intercambio iónico y alta pureza [64]. También se caracteriza por otras propiedades como alta capacidad de adsorción, propiedades catalíticas, alta deshidratación, propiedades como tamiz molecular, alta estabilidad térmica y química, y alta capacidad de adsorción de elementos radiactivos, todas estas propiedades [6, 65] hacen de la zeolita clinoptilolita un excelente candidato para la síntesis y encapsulación de polisulfuros. En este capítulo se muestran los resultados de los análisis por DRX, MEB, UV-Vis y ATG, de las muestras obtenidas en la formación de polisulfuros usando la zeolita clinoptilolita natural y esa misma clinoptilolita intercambiada con sodio.

3.1. Estructura de la zeolita natural e intercambiada con Na⁺

La figura 3.1 muestra el difractograma de la zeolita natural utilizada para este estudio. La muestra ZC está formada aproximadamente por 55.76 % de clinoptilolita (tarjeta JCPDS 25-1349) y 26.26 % de cuarzo (tarjeta JCPDS 05-0490). Además, el patrón cuenta con un fondo no lineal indicativo de un material amorfo (17.98 %).

La clinoptilolita es una estructura monoclinica cuyo grupo espacial es C2/m. La fórmula química para este material es $\text{Na}_{1.84}\text{K}_{1.76}\text{Mg}_{0.2}\text{Ca}_{1.24}(\text{H}_2\text{O})_{21.36}[\text{Si}_{29.84}\text{Al}_{6.16}\text{O}_{72}]$, con una relación Si/Al mayor a 4. Esta zeolita pertenece al grupo HEU y se caracteriza por tener mayor estabilidad térmica que otras zeolitas del mismo grupo, por ejemplo, la zeolita heulandita [50, 66].

Para estudiar el efecto del catión en la síntesis de polisulfuros, la zeolita clinoptilolita se intercambió con iones sodio. Se eligió el sodio porque es el catión de la zeolita A que se estudiará en el siguiente capítulo.

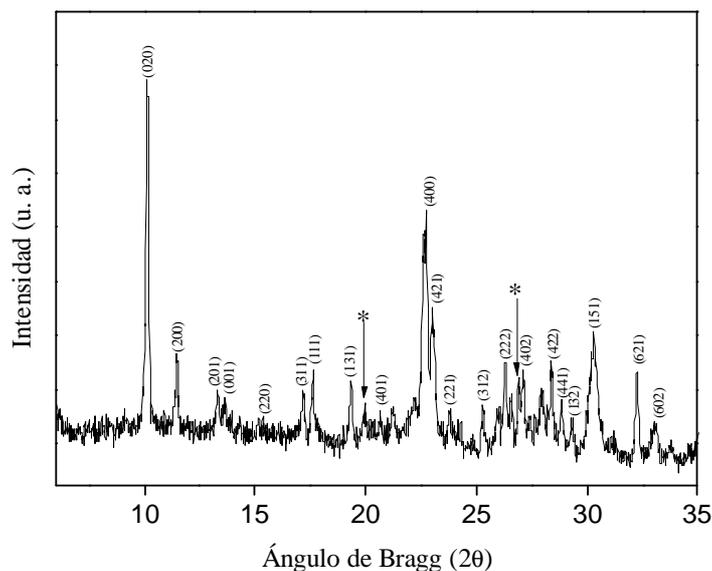


Figura 3.1. Patrón de difracción de rayos X de la zeolita clinoptilolita (ZC). Los picos se indexaron con la tarjeta JCPDS 25-1349, los picos señalados con * corresponden al cuarzo.

En la figura 3.2 se comparan los patrones de difracción de la zeolita clinoptilolita antes y después del intercambio con sodio. Al realizar la comparación del difractograma de ZCNa con las tarjetas JCPDS se identificó un compuesto cristalino más, (34.45 % de NaCl). El exceso de cloruro de sodio no se eliminó durante el intercambio e incluso con los lavados previos de la muestra. La muestra presenta 6.92 % menos compuesto amorfo, o sea sólo 11.06 %.

Las intensidades relativas de algunos picos cambian. Los picos (201), (221), (441) y (621) aumentan en intensidad, mientras que los picos (111), (400) y (222) disminuyen. El cambio en las intensidades relativas de los picos de difracción se debe al intercambio catiónico [67]. En efecto, la intensidad de los picos de difracción depende en gran medida de la población del plano cristalino correspondiente y de la naturaleza de los átomos que lo forman. Para corroborar el intercambio también se calcularon los parámetros de red (tabla 3.1). Aunque el aumento de los parámetros de red con el intercambio con sodio parece ser sistemático el cambio es apenas del 1 % y semejante variación no es significativa dado el error experimental.

Muestra	a (Å)	b (Å)	c (Å)
ZC	17.73	17.95	7.38

ZC _{0.2}	17.72	17.96	7.37
ZCNa	17.79	18.12	7.46
ZCNa _{0.2}	17.79	18.10	7.43

Tabla 3.1. Parámetros de red de la clinoptilolita

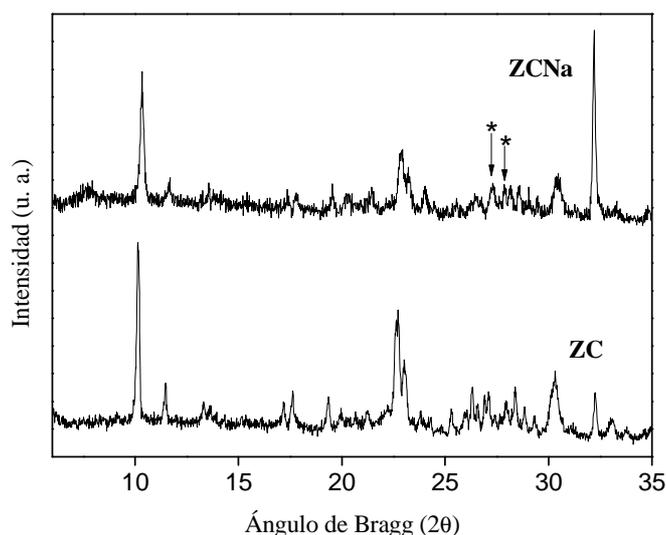


Figura 3.2. Diffractogramas de las muestras ZC y zeolita clinoptilolita intercambiada con sodio (ZCNa). Los picos marcados con * corresponden a NaCl (tarjeta JCPDS 72-1668).

3.2. Estructura de la zeolita natural en función de la relación $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{S}$

3.2.1. Formación de polisulfuros a partir de zeolita clinoptilolita natural

En este estudio la cantidad de azufre en peso respecto a la zeolita (20 %) se mantuvo constante, solamente varió la relación $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{S}$, es decir la cantidad de carbonato de sodio usado en la síntesis de cada muestra fue diferente. Los patrones de difracción de las muestras ZC, ZC_{0.2} y ZC_{3.3} se comparan en la figura 3.3 se observa claramente que conforme la cantidad de carbonato de sodio aumenta los picos de difracción de la clinoptilolita desaparecen y en su lugar se forma un compuesto triclinico $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ (albita) que es un feldespatos. La albita o feldespatos sódico es un mineral con grupo espacial (P 1) [68].

En el diffractograma de la muestra ZC_{0.2} las señales de la albita comienzan a aparecer, con una intensidad relativa baja. En la muestra ZC_{3.3} existe mezcla de compuestos

pero con picos de albita más intensos. Usando el área bajo los picos de difracción se calculó el porcentaje relativo de cada compuesto, los resultados se resumen en la figura 3.4. El porcentaje de clinoptilolita y de amorfo decrece conforme aumenta la relación $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{S}$, es decir, el porcentaje disminuye en función de la cantidad de carbonato de sodio usado durante la síntesis. Tanto la clinoptilolita como parte del amorfo se transforman en albita, el porcentaje de este compuesto crece con la relación molar carbonato de sodio: azufre. En la muestra $\text{ZC}_{3.3}$ el porcentaje de albita obtenido es de 53.18 % y el de la clinoptilolita es de 16.09 %, lo que significa que el 37.09 % de la clinoptilolita en esta muestra se transformó en albita.

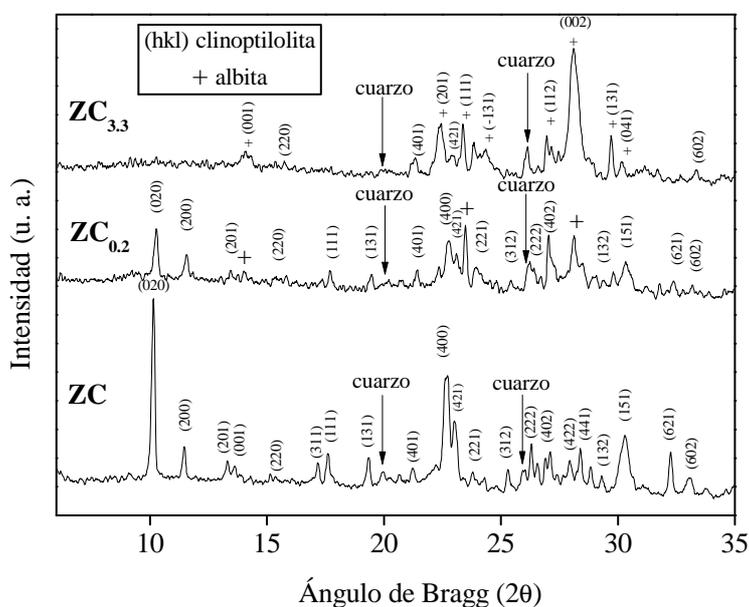


Figura 3.3. Patrones de difracción de rayos X de las muestras ZC , $\text{ZC}_{0.2}$ y $\text{ZC}_{3.3}$. Los picos de la ZC y de la $\text{ZC}_{0.2}$ son característicos de la clinoptilolita (tarjeta JCPDS 25-1349). Los picos principales de la $\text{ZC}_{3.3}$ corresponden a los picos característicos de la albita (tarjeta JCPDS 20-0572).

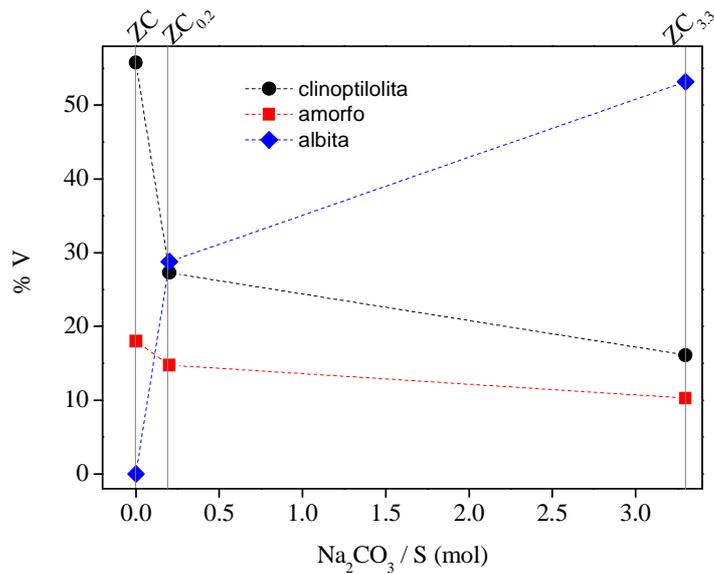


Figura 3.4. Porcentaje de clinoptilolita, de albita y de amorfo en función de la relación molar $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{S}$ de la muestras sintetizadas a partir de la clinoptilolita.

La relación Si/Al de la clinoptilolita es 4.8. Como es la albita formada a partir de la clinoptilolita la relación Si/Al es 3, el compuesto amorfo que también se forma debe estar enriquecido en aluminio. El aumento en la cantidad de carbonato de sodio favorece el cambio de clinoptilolita a albita. Dicho aumento, también se traduce en el aumento de la presión de los gases formados durante el proceso. Parte del carbonato de sodio reacciona con el azufre [43, 69] y el exceso de carbonato aumenta la alcalinidad lo que favorece el cambio estructural, como ocurre con la zeolita A [70] o la zeolita sodalita [71].

3.2.2. Formación de polisulfuros a partir de zeolita natural intercambiada con Na^+

Al igual que ZC, la zeolita intercambiada con sodio (ZCNa) se probó en la formación de polisulfuros usando las mismas relaciones molares ($\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{S}= 0.2$ y 3.3). La figura 3.5 muestra los patrones de difracción obtenidos para cada relación molar. Como en la ZC la estructura se modifica y se obtiene una mezcla de clinoptilolita y albita.

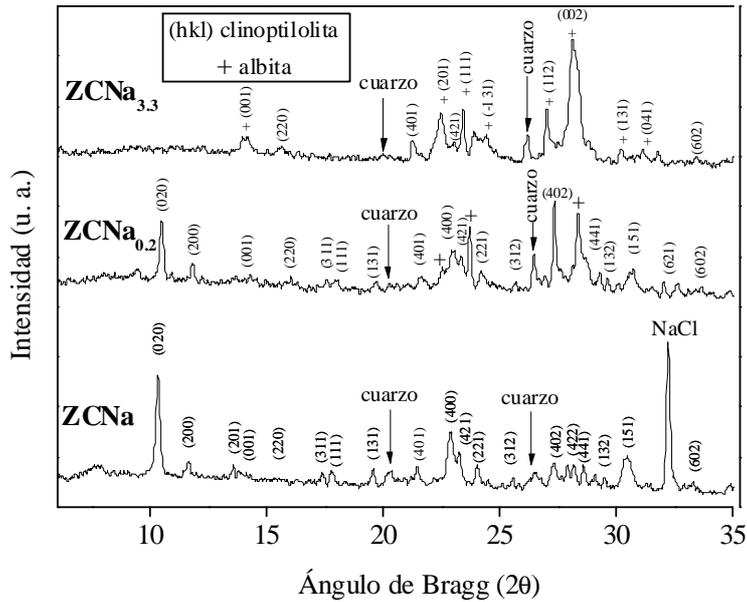


Figura 3.5. Difractogramas de las muestras $ZCNa$, $ZCNa_{0.2}$ y $ZCNa_{3.3}$. Los picos principales de la $ZCNa$ y de la $ZCNa_{0.2}$ son característicos de la clinoptilolita (tarjeta JCPDS 25-1349). Los picos principales de la $ZCNa_{3.3}$ corresponden a los picos de albita (tarjeta JCPDS 20-0572).

Los picos del NaCl identificados en la muestra $ZCNa$ no aparecen en las muestras sulfuradas, debido a que dicho compuesto se eliminó durante los lavados. La formación de polisulfuros y el cambio en la estructura cristalina de las muestras no se ven afectados por la presencia del cloruro de sodio. La mayoría de los picos de $ZCNa_{0.2}$ se deben a la clinoptilolita, mientras que el compuesto principal obtenido en $ZCNa_{3.3}$ fue albita.

El porcentaje de cada compuesto se compara en la figura 3.6, que reproduce los resultados de la figura 3.4. Se demuestra así que el tipo de catión presente en la zeolita clinoptilolita no representa un factor determinante en el proceso estudiado. El cambio en la estructura depende únicamente de la cantidad de carbonato de sodio utilizado durante la síntesis de polisulfuros.

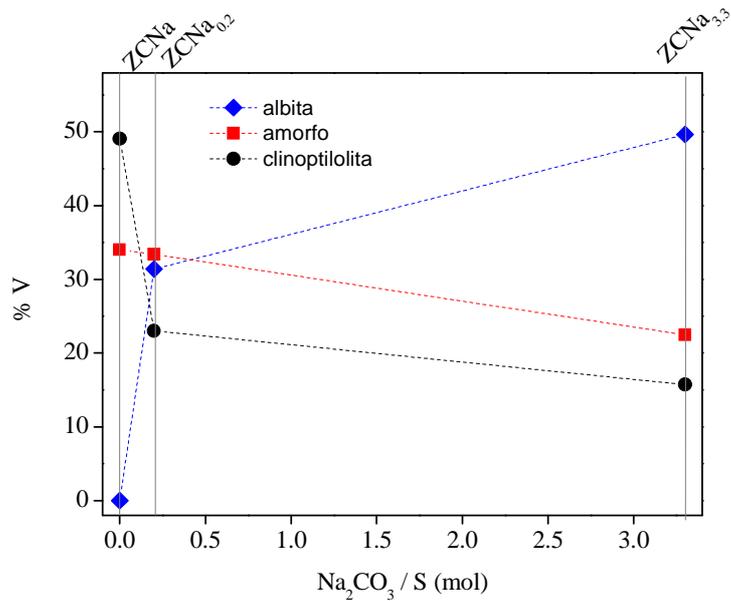


Figura 3.6. Porcentaje de clinoptilolita, albita y amorfo en función de la relación molar $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{S}$ de las muestras sintetizadas a partir de clinoptilolita intercambiada con sodio.

3.3. Morfología de la zeolita natural en función de la relación $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{S}$

Debido a que la diferencia entre las muestras sintetizadas a partir de la clinoptilolita original o a partir de clinoptilolita intercambiada con sodio, no es determinante en la formación de polisulfuros y tampoco en el cambio estructural, los siguientes resultados corresponden sólo a la ZC pero son válidos también para la ZANa.

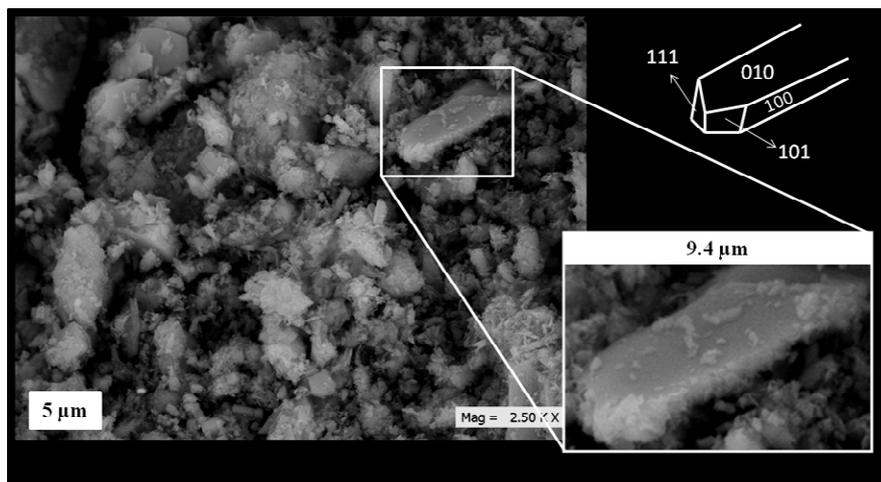


Figura 3.7. Imagen de microscopía electrónica de barrido de ZC. En el recuadro se representa un aumento de una partícula y la cristalografía morfológica de la clinoptilolita.

La figura 3.7 compara la morfología de la clinoptilolita con las micrografías obtenidas por MEB. A pesar de que la muestra ZC está constituida principalmente por clinoptilolita, el tamaño y la forma de las partículas es variada, pero logra distinguirse claramente la morfología de la clinoptilolita (esquema en la parte superior derecha de la figura 3.7). El tamaño de las partículas se encuentra entre 0.5 y 10 μm .

Cuando las muestras se tratan térmicamente para formar los polisulfuros las partículas resultantes son más heterogéneas, figura 3.8. La distribución de tamaños de partículas de la muestra $ZC_{0.2}$, se encuentra en el mismo intervalo que la de la muestra ZC. La diferencia entre $ZC_{0.2}$ y $ZC_{3.3}$ es que en esta última, las partículas son menores ($\sim 2 \mu\text{m}$) y ya no se observa la morfología típica de la zeolita clinoptilolita; en su lugar aparecen partículas con la morfología de la albita, esquema de la figura 3.8.

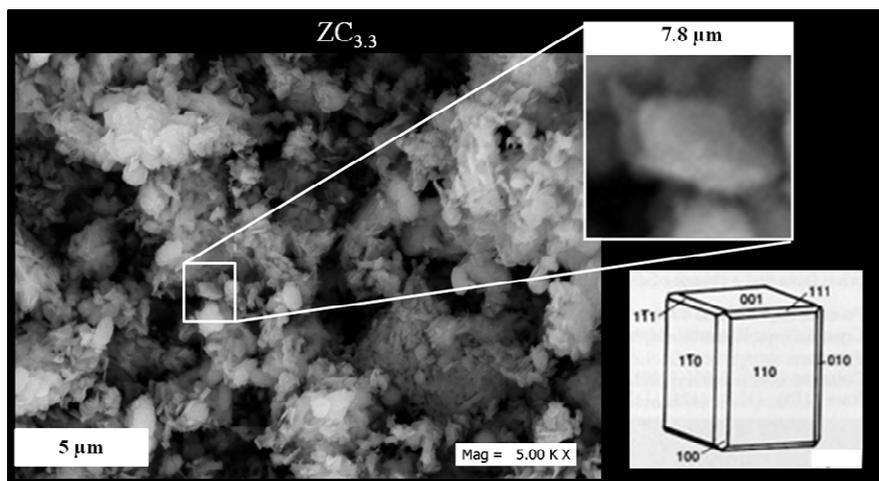


Figura 3.8. Imagen SEM de las muestras que contienen azufre. En el recuadro se presenta la cristalografía morfológica de la clinoptilolita.

3.4. Color y compuestos de azufre

Cuando los polisulfuros se ocluyen en las cavidades zeolíticas, la interacción de los oxígenos con las cargas negativas de los cromóforos resulta en la absorción de radiación a determinadas longitudes de onda. Cuando el cromóforo es S_2^- el color del material obtenido es amarillo, cuando se trata de S_3^- , el color del material resultante es azul, y si el cromóforo es S_4^- entonces se obtienen materiales de color rojo. La mezcla de cromóforos en una zeolita también es posible, el tipo de cromóforos encapsulados y su concentración determinan el color del material resultante (verde, rosa, etc.) [72]. El color de la muestras ZC , $ZC_{0.2}$ y $ZC_{3.3}$ se compara en la tabla 3.2, nótese que los materiales obtenidos no presentan ninguno de los colores característicos de polisulfuros ocluidos en las cavidades zeolíticas, en cambio todos son grises, variando de intensidad según la relación Na_2CO_3/S .

Muestra	Na ₂ CO ₃ /S	Color
ZC	0	 beige
ZC _{0.2}	0.2	 gris claro
ZC _{3.3}	3.3	 gris obscuro

Tabla 3.2. Color de las muestras sintetizadas con zeolita clinoptilolita.

Como la muestra ZC no presenta ninguna banda en el espectro UV-Vis de 200 a 800 nm, se usó como línea base, figura 3.9. El espectro UV-Vis de la muestra ZC_{0.2}, presenta dos bandas, con máximos a 350 nm y 650 nm, la primera banda puede deberse a azufre elemental (300 - 350 nm) [40]. La banda a 650 nm no corresponde a especies de azufre, pero los compuestos grises, absorben en esta región del espectro. El color, por lo tanto, se debe a la albita. A pesar de que el color más común de la albita es blanco, también se ha encontrado gris, azulada, verdosa y rosa [73].

El espectro UV-Vis de la muestra ZC_{3.3}, tiene más de una banda de absorción, al igual que la muestra anterior. La banda a 350 nm corresponde a especies de azufre, en esta muestra también aparece una banda poco intensa a 480 nm que puede atribuirse a S₃⁻. Las bandas más intensas a longitudes de onda superiores a 600 nm también corresponden al color gris de la albita.

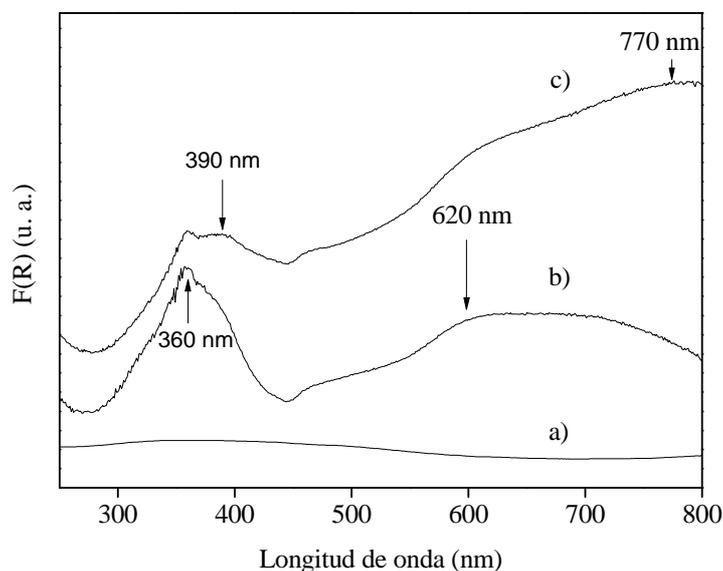


Figura 3.9. Espectros UV-Vis de las muestras a) ZC, b) $ZC_{0.2}$ y c) $ZC_{3.3}$.

3.5. Cambio de peso en función de la temperatura

La figura 3.10 muestra el análisis termogravimétrico de las muestras ZC, $ZC_{0.2}$ y $ZC_{3.3}$. En el termograma de ZC se observa un pico poco intenso a 540 °C indicativo de la descomposición de la clinoptilolita, a esta temperatura la zeolita clinoptilolita se destruye [74]. El pico a 730 °C se atribuye a la destrucción de la estructura aluminosilicato.

Las muestras sulfuradas presentan pérdidas de peso a diferentes temperaturas. La muestra $ZC_{0.2}$ sólo tiene una pérdida de peso importante a 170 °C, de aproximadamente 18 % atribuida al agua ocluida en los poros. En cambio la muestra $ZC_{3.3}$ pierde sólo 5 % debido al agua en la red, probablemente también existan moléculas de agua intracristalinas y por ello se observa un pico a una temperatura mayor (260 °C) o bien se puede atribuir este pico a especies de azufre, como SO o SO_2 [69]. Los picos menos intensos a temperaturas mayores a 460 °C se deben a que la albita se destruye.

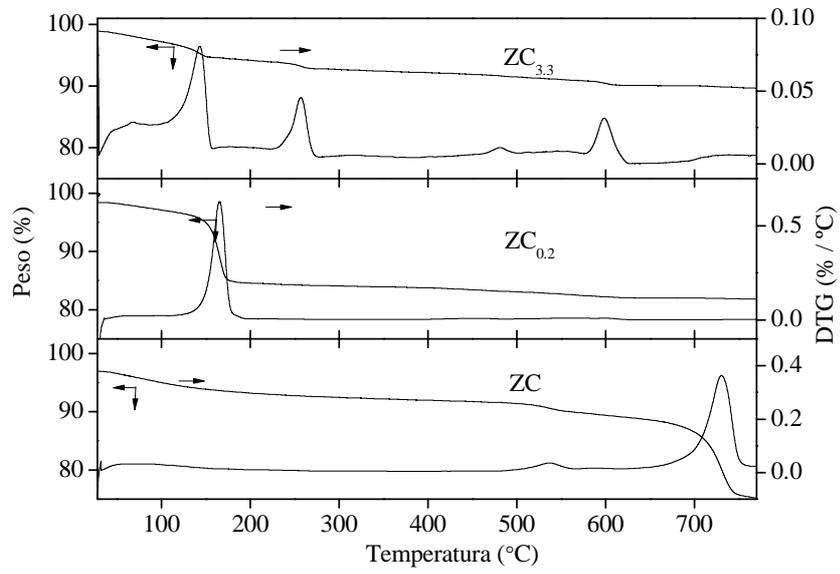


Figura 3.10. ATG y ATD de las muestras ZC , $ZC_{0.2}$ y $ZC_{3.3}$.

Capítulo 4

Zeolita A tratada con azufre

En la formación y encapsulamiento de polisulfuros en matrices inorgánicas, en general se utiliza zeolita A [18, 40, 41]. Se ha determinado que los cromóforos de azufre (S_2^- , S_3^- y S_4^-) se localizan en posiciones específicas en la estructura zeolítica. La interacción de las cargas negativas de los aniones con los oxígenos de las cavidades, produce pigmentos que pueden ser amarillos (S_2^-), azules (S_3^-), rosas (S_4^-) o verdes ($S_2^- + S_3^-$). En este capítulo se estudia la formación de polisulfuros o de otras especies de azufre, los cambios estructurales de la zeolita A, la morfología y la concentración en función de la relación Na_2CO_3/S .

4.1. Estructura en función de la relación Na_2CO_3/S

En la figura 4.1 se comparan los patrones de difracción de las muestras tratadas térmicamente para la formación de polisulfuros con el patrón de la zeolita A. La muestra ZA se indexó usando la tarjeta JCPDS 38-0241. El parámetro de red de la estructura cúbica de ZA fue de 12.22 Å. La estructura de las muestras se modifica en función de la relación Na_2CO_3/S usada durante la síntesis. Cuando la relación aumenta comienzan a aparecer los picos de un compuesto hexagonal tipo cancrinita, $Na_8(Al_6Si_6O_{24})S$ (muestra $ZA_{3.3}$), con parámetros de red $a_0 = b_0 = 5.22$ Å y $c_0 = 12.74$ Å. En el patrón de la muestra $ZA_{3.3}$ se identificó, además de cancrinita, el compuesto Na_2SO_4 . En las muestras $ZA_{0.2}$ y $ZA_{3.3}$, también se identificó azufre cristalino con estructura ortorrómbica y parámetros de red $a_0 = 10.460$, $b_0 = 12.870$ y $c_0 = 24.493$, el pico principal de este compuesto a 23.09° (2θ) es intenso comparado con el pico principal de la zeolita en ambas muestras (87 - 88 %).

Al aumentar la cantidad de carbonato de sodio se favorece la formación de la estructura cancrinita (CAN). En efecto, la presión generada por los gases producidos durante reacción del azufre con el Na_2CO_3 en la ampolla que se usó para la síntesis de polisulfuros, aumenta con la cantidad de carbonato de sodio. Las condiciones de

temperatura y presión generadas en el proceso provocan el cambio estructural de la zeolita [71, 75, 76].

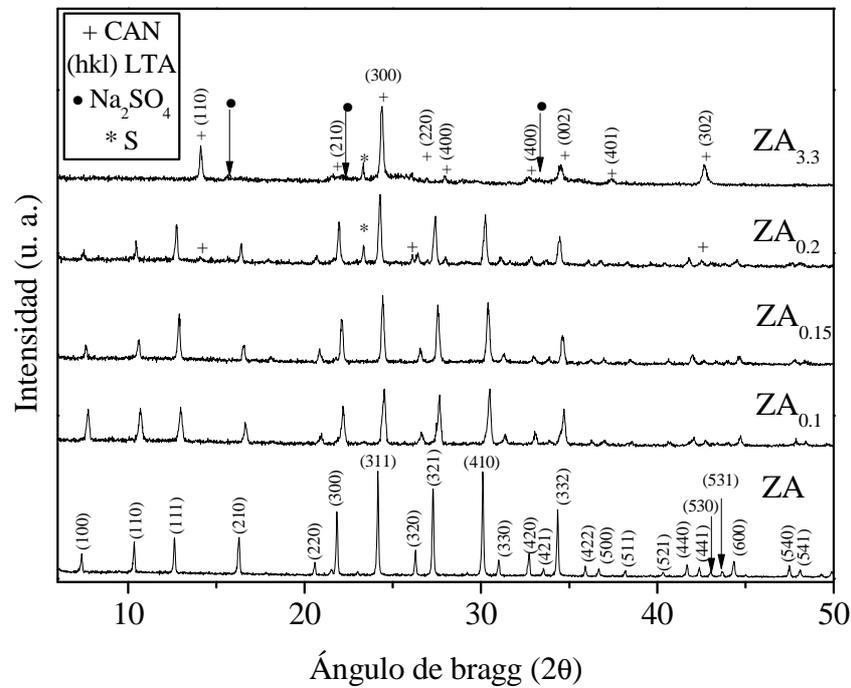


Figura 4.1. Patrones de difracción de rayos X de la zeolita A (ZA) y de las muestras sulfuradas. $ZA_{0.1}$, $ZA_{0.15}$, $ZA_{0.2}$ y $ZA_{3.3}$. Los picos se indexaron con la tarjeta JCPDS 38-0241 para la zeolita A, 71-0898 para la cancrinita y 25-0111 para el sulfato de sodio.

Aunque el porcentaje de material amorfo de las muestras que contienen azufre aumente linealmente conforme aumenta la relación Na_2CO_3/S , excluyendo la muestra $ZA_{3.3}$ (figura 4.2). La fracción de la zeolita A que se transforma a cancrinita ($\sim 39.2\%$) cuando la relación S/Na_2CO_3 aumenta de 0.10 a 0.15 podría considerarse constante para las muestras $ZA_{0.1}$ y $ZA_{0.15}$. Cuando hay exceso de carbonato de sodio (muestra $ZA_{3.3}$), el 75.4 % de la ZA se convierte en cancrinita y el resto es un compuesto amorfo.

Comparando los difractogramas de la $ZA_{0.2}$ y de la $ZA_{0.15}$ se comprueba que 64.08 % de la zeolita A se transformó en cancrinita si la relación Na_2CO_3/S es 0.15, en cambio si la relación es 0.2, 72.53 % de la ZA cambia. Por lo tanto, entre estas dos relaciones molares existe un límite a partir del cual la retención de azufre aumenta y se da un cambio estructural.

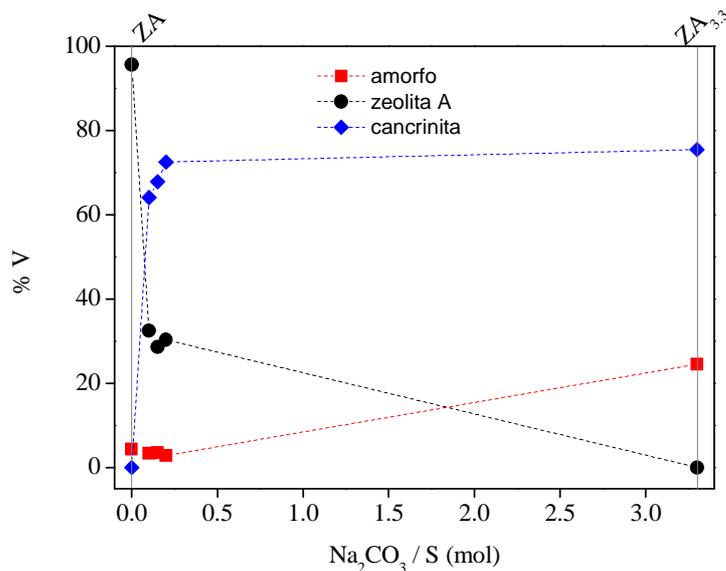


Figura 4.2. Porcentaje de zeolita A, cancrinita y amorfo en función de la relación molar $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{S}$ de las muestras sintetizadas a partir de zeolita A.

4.2. Morfología de zeolita A en función de la relación $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{S}$

La figura 4.3 muestra la morfología de las partículas y la distribución de tamaños en la zeolita A, la morfología de ZA es cúbica [77]. La distribución de las partículas abarca un intervalo de diámetros (D) que va de $0.5 \mu\text{m}$ a $3.0 \mu\text{m}$ con una muy pequeña cantidad de partículas con $D \geq 3.5 \mu\text{m}$. La distribución es muy ancha y no presenta picos bien definidos. Cabe mencionar que la distribución se calculó usando una imagen SEM con menor aumento al que se muestra en la figura 4.3, y se tomaron en cuenta 300 partículas.

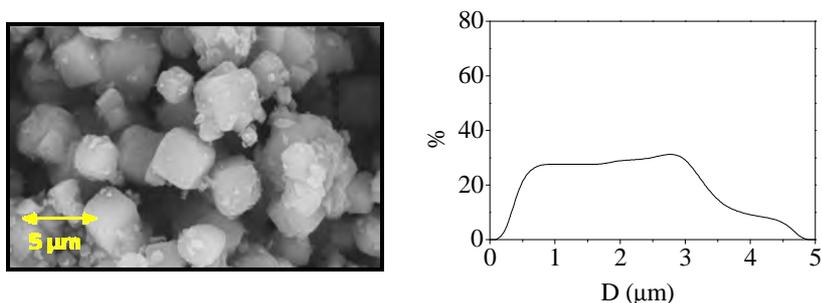


Figura 4.3. Morfología y distribución del tamaño de partícula de la zeolita A.

En las muestras de zeolita con azufre la morfología cúbica se conserva. La diferencia entre estas muestras y ZA es que aparecen partículas pequeñas de forma irregular

de alrededor de $0.5\ \mu\text{m}$ que recubren las partículas cúbicas (figura 4.4 (a), (b), (c)). En la muestra $\text{ZA}_{3,3}$ las partículas están más cubiertas que en las otras muestras tratadas (figura 4.4 (d)).

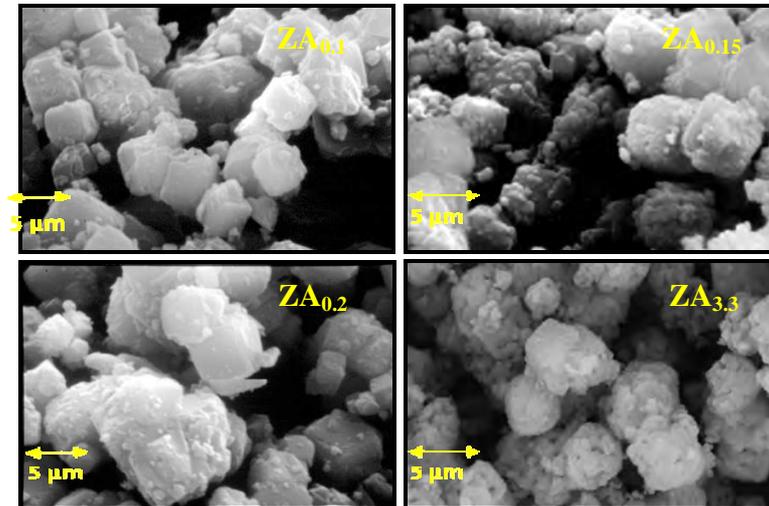


Figura 4.4. Morfología de las muestras con azufre.

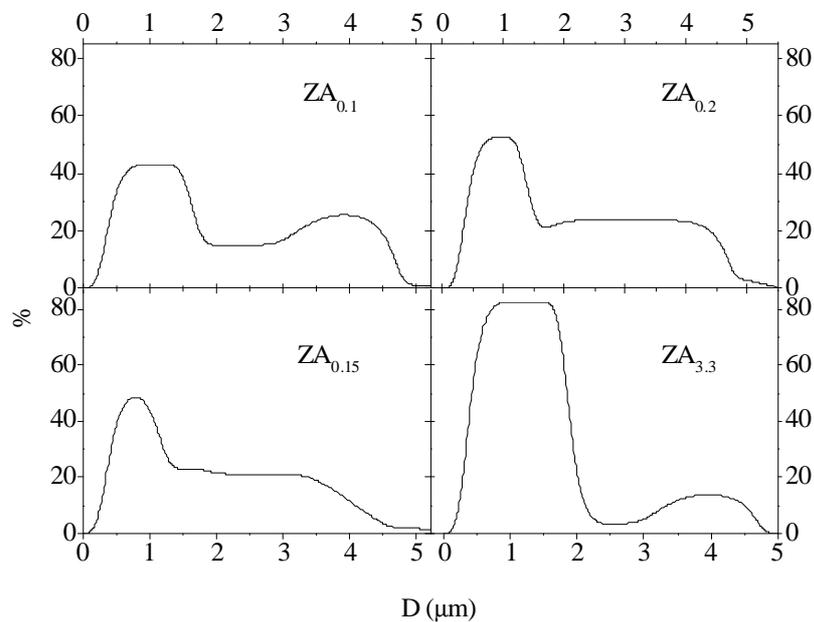


Figura 4.5. Distribución del tamaño de las partículas de las muestras que contienen azufre.

Las distribuciones de tamaños de las muestras que contienen azufre se comparan en la figura 4.5. Todas presentan un pico que abarca tamaños de $0.5\ \mu\text{m}$ a $2.0\ \mu\text{m}$. En la

muestra ZA_{3,3} la distribución de tamaños consta de casi 80 % de partículas de $0.5 \mu\text{m} \leq D \leq 2.0 \mu\text{m}$. Las condiciones de temperatura y presión además de favorecer el cambio estructural, favorecen la formación de partículas de menor tamaño.

4.3. Composición elemental en superficie

Para corroborar el contenido de azufre en las muestras, se llevó a cabo el análisis elemental usando espectroscopia de energía dispersa de rayos X. Durante la preparación de las muestras la cantidad de azufre se mantuvo constante, y solamente se varió la cantidad de carbonato de sodio. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 4.1. Se comprobó que si la relación Na₂CO₃/S es menor que 0.2 las muestras contienen menos azufre y viceversa si la relación es mayor o igual a 0.2. A pesar de que la cantidad de azufre usada en la síntesis fue la misma para todas las muestras, el contenido de carbonato no, lo que cambia la cantidad de polisulfuros formada, otras especies de azufre o azufre sin reaccionar pudo eliminarse en los lavados.

La relación Si/Al de las muestras ZA_{0,1}, ZA_{0,15} y ZA_{0,2}, resultó ser siempre 1 ± 4 %. Sin embargo, la relación Si/Al de ZA_{3,3} es 7.8 % mayor. La diferencia se debe a que la composición de esta muestra es diferente, es decir que parte del aluminio que formaba la red ahora se encuentra en el compuesto amorfo. Este estudio es local y para el análisis se seleccionó el área donde las partículas fueran más grandes, en general en donde se observaran partículas con forma cúbica.

Elemento	ZA	ZA _{0,1}	ZA _{0,15}	ZA _{0,2}	ZA _{3,3}
O	61.67	57.61	60.87	55.86	49.73
Na	12.95	14.51	12.05	14.05	16.73
Al	12.54	12.15	11.71	11.86	13.36
Si	12.83	12.06	11.47	12.13	14.74
S	0.00	3.67	3.90	6.10	5.45

Tabla 4.1. Composición química de zeolita A y de las muestras con azufre (% atómico).

4.4. Color y compuestos de azufre

Hasta el momento se ha comprobado el contenido de azufre en las muestras zeolíticas, empero, no se ha hablado del tipo de especies de azufre presentes en cada

muestra. Para continuar el estudio y saber más acerca de dichas especies se realizó el análisis IR de los sólidos. Las figuras 4.6 y 4.7 comparan los espectros IR de la zeolita A con los de las muestras que contienen azufre.

En la tabla 4.2 se atribuyen las bandas presentes en el espectro experimental de la zeolita A. Las muestras $ZA_{0.1}$, $ZA_{0.15}$ y $ZA_{0.2}$ tienen espectros IR con las mismas bandas que el espectro de ZA, pero además presentan bandas poco intensas a 560, 578 y 1130-1190 cm^{-1} . Las bandas a 560 y 1130-1190 cm^{-1} se deben a la vibración de los enlaces S-S de la molécula S_3^- y la banda a 578 cm^{-1} corresponde a S_2^- [78, 79].

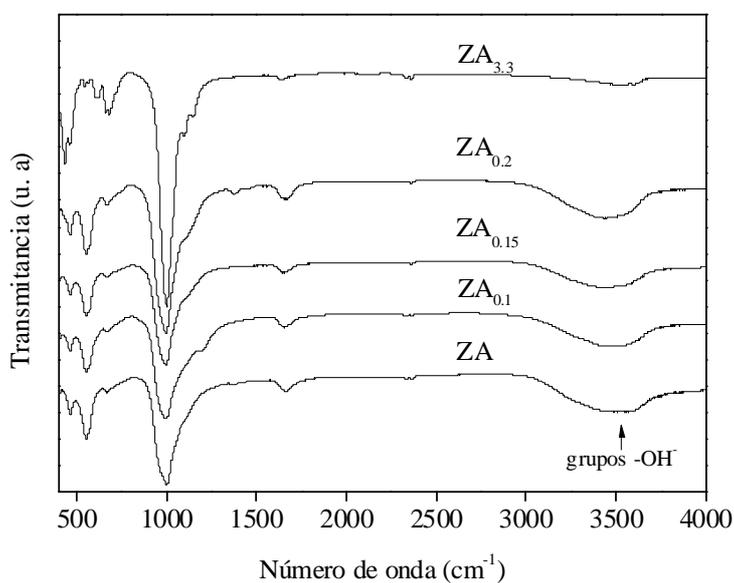


Figura 4.6. Espectros infrarrojos de las muestras ZA, $ZA_{0.1}$, $ZA_{0.15}$, $ZA_{0.2}$ y $ZA_{3.3}$.

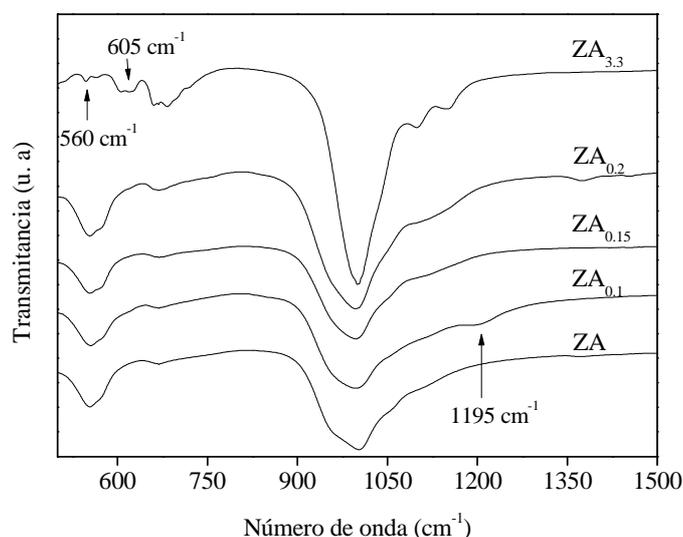


Figura 4.7. Espectro IR de las muestras ZA, ZA_{0.1}, ZA_{0.15}, ZA_{0.2} y ZA_{3.3} en la región de 500 a 1500 cm⁻¹, donde aparecen los polisulfuros.

Tipo de enlace	ν reportado (cm ⁻¹)	ν de ZA (cm ⁻¹)	ν de ZA _x (cm ⁻¹)	ν de ZA _{3.3} (cm ⁻¹)
Na-TO ₄	460 [5]	460	470	460
Prismas cúbicos	550 [80]	550	560	—
Na-TO ₄	670 [5]	670	660	670
T—O (T = Si o Al)	1000-1130 [80]	1000	1000	1000
O—H (H ₂ O)	1600-1700 [81]	1670	1660	1670
O—H (H ₂ O)	3200-3600 [81]	3500	3450	—
C—O (CO ₂)	2300-2350	2330	2330	2330
S ₃ ⁻	560 [61]	—	570	560
S ₂ ⁻	573 [61]	—	578	605
S ₃ ⁻	1097 [78, 79]	—	1130-1190	1101 y 1156
SO ₂	1109-1120 [81]	—	1115	—

Tabla 4.2. Asignación de las bandas de IR reportada en la bibliografía y obtenidas en este trabajo para ZA y las zeolitas con azufre (x = 0.1, 0.15 ó 0.2).

La muestra ZA_{3.3} presenta un espectro que no tiene una banda a 3500 cm⁻¹ (O—H) y la intensidad de la banda a 1670 cm⁻¹ (O—H) es baja, este resultado indica que el material formado, es un compuesto deshidratado. Es más, la banda a 550 cm⁻¹ disminuye en comparación con ZA, es decir que, en ZA_{3.3} ya no hay prismas cúbicos. Por lo tanto, se

trata del compuesto $\text{Na}_8(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})\text{S}$ identificado por difracción de rayos X. Las bandas características de los polisulfuros también se observan y se definen mejor que en las otras muestras con azufre. Los dobletes de las bandas se suelen explicar según dos fenómenos:

1. Dobletes de Fermi que se producen cuando se acoplan dos modos de vibración y
2. Dobletes debidos al efecto del campo cristalino, que se producen debido a un mayor empaquetamiento del material.

Todas las muestras están formadas por el mismo tipo de elementos, sería de esperarse que un acoplamiento de los modos normales de vibración se diera en cada espectro, pero sólo ocurre en la muestra $\text{ZA}_{3,3}$, lo que descarta el primer fenómeno. La diferencia fundamental entre $\text{ZA}_{3,3}$ y las otras muestras esta en la estructura, la cual tiene menor tamaño de ventana y de cavidades de menor diámetro en comparación con la estructura LTA, es decir que tiene mayor empaquetamiento, lo que favorece los dobletes debidos al efecto del campo cristalino.

A pesar de que el estudio es cualitativo, como las pastillas de ZA, $\text{ZA}_{0,1}$, $\text{ZA}_{0,15}$ y $\text{ZA}_{0,2}$ se prepararon con la misma cantidad de muestra, se puede relacionar la intensidad de las bandas con la cantidad de S_2^- y S_3^- . La banda a 1180 cm^{-1} se vuelve más intensa cuando la relación molar $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{S}$ aumenta, entonces se podría concluir que la cantidad de S_3^- también aumenta. La cantidad de $\text{ZA}_{3,3}$ usada para el análisis IR fue mucho menor, debido a que la señal se saturaba, la intensidad de las bandas en este caso no es representativa de la concentración.

La figura 4.8 muestra los espectros UV-Vis de ZA, $\text{ZA}_{0,1}$, $\text{ZA}_{0,15}$, $\text{ZA}_{0,2}$ y $\text{ZA}_{3,3}$. El espectro de ZA se usó como referencia debido a que el sólido blanco no presenta banda en el intervalo de longitud de onda estudiado. Los espectros de las muestras con color tienen tres bandas que indican la presencia de S ($\lambda = 300\text{-}340 \text{ nm}$), S_2^- ($\lambda = 390\text{-}400 \text{ nm}$) y S_3^- ($\lambda = 600\text{-}610 \text{ nm}$) [40, 78]. Cuando la relación $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{S}$ aumenta, la intensidad de las bandas a 610 y 400 nm aumenta. Cuando en una zeolita se ocluye mayoritariamente el cromóforo S_3^- el sólido obtenido es azul, cuando el polisulfuro es S_2^- el sólido será amarillo y si la muestra tiene una mezcla de ambas especies el sólido resultante es verde [72]. El color de $\text{ZA}_{0,1}$,

$ZA_{0.15}$ y $ZA_{0.2}$ fue verde, variando en intensidad y el de $ZA_{3.3}$ fue azul. Por lo tanto, los cromóforos retenidos en las muestras $ZA_{0.1}$, $ZA_{0.15}$ y $ZA_{0.2}$ fueron S_2^- , S_3^- y azufre elemental.

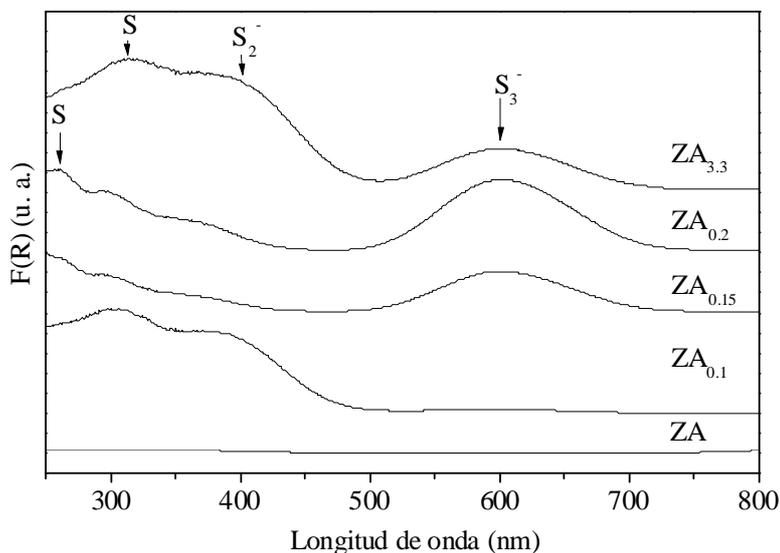


Figura 4.8. Espectros UV-Vis de la zeolita A y de las zeolitas con polisulfuros.

Para cuantificar la cantidad de polisulfuros de cada muestra se hizo la separación en gaussianas de los espectros, se calculó el área bajo cada banda y se normalizaron los valores de las áreas respecto al número de átomos de azufre de cada cromóforo [40]. Los resultados se presentan en forma de histograma en la figura 4.9.

Cuando la relación Na_2CO_3/S aumenta la cantidad de azufre elemental disminuye, es decir que, el azufre reacciona con el carbonato de sodio para formar más polisulfuros. No parece existir una correlación entre la cantidad de S_2^- o S_3^- y la relación Na_2CO_3/S , sin embargo, es claro que la cantidad de S_3^- es mayor cuando la relación Na_2CO_3/S es 3.3.

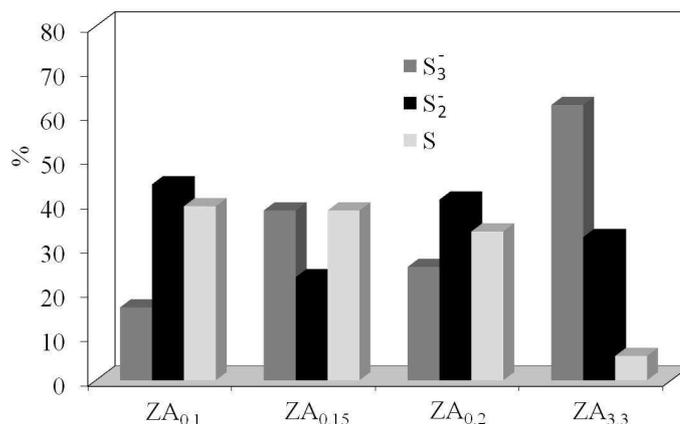


Figura 4.9. Histograma de las cantidades de polisulfuros en cada muestra obtenido a partir de los espectros UV-Vis.

Cuando se grafica la relación $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{S}$ en función de la suma de los porcentajes de S_2^- y S_3^- , se plantea que los datos tienen una tendencia exponencial (figura 4.10) cuya ecuación es:

$$\%(\text{S}_2^- + \text{S}_3^-) = -41.21 \text{Exp}\left(-\frac{n_{\text{Na}_2\text{CO}_3}}{0.57n_s}\right) + 94.65$$

Donde: $\frac{n_{\text{Na}_2\text{CO}_3}}{n_s}$ es la relación molar entre el carbonato de sodio y el azufre.

Este resultado sugiere que la cantidad de polisulfuros formada aumenta hasta un valor máximo cuando la relación molar entre el carbonato de sodio y el azufre aumenta. Es decir, que la cantidad de polisulfuros formada está en función de la cantidad de polisulfuros que se aloje y se estabilice en la cavidad sodalita o cancrinita de la zeolita, ya que cuando los polisulfuros están en contacto con oxígeno estos se oxidan y los productos no son especies coloridas.

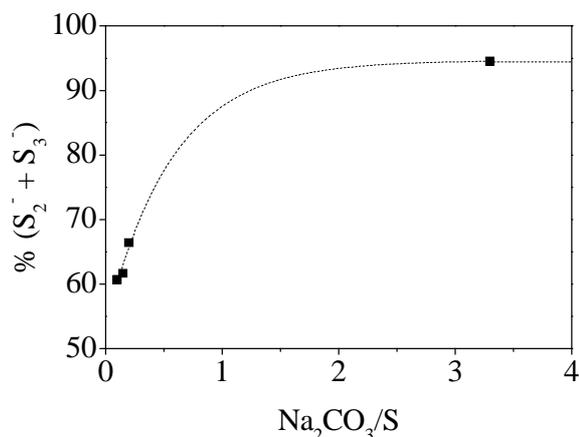


Figura 4.10. Contenido de polisulfuros en las estructuras zeolíticas en función de la relación molar carbonato de sodio: azufre.

4.5. Cambio de peso en función de la temperatura

Los termogramas de la figura 4.11 presentan la pérdida de peso de las muestras en función de la temperatura, obtenidos en atmósfera de aire. Cuando las zeolitas se calientan a 200 °C pueden perder hasta el 25 % de su peso debido al contenido de agua. La zeolita A que se usó en este estudio pierde 15 % a temperaturas menores a 200 °C, debido a la eliminación de las moléculas de agua que se localizan en la gran cavidad o en posiciones que no forman parte de la red zeolítica. Estas moléculas salen rápidamente de la estructura debido a que están enlazadas débilmente en la red. A temperaturas entre 200 y 400 °C se pierde 5 % del peso debido a las moléculas de agua intracristalinas, es decir, las moléculas que forman enlaces tipo puente de hidrógeno y que se encuentran localizadas en posiciones de la red menos accesibles [2].

El análisis térmico diferencial de las zeolitas con polisulfuros muestra dos picos anchos, el primero a temperaturas entre 30 y 240 °C y el segundo entre 450 y 800 °C. El primer pico se debe a la pérdida de agua y a la sublimación de especies de azufre como SO ó SO₂ [69]. El pico a temperaturas entre 450 y 800 °C se debe a la liberación de los polisulfuros ocluidos en las zeolitas, y por lo tanto no es extraño que al final del análisis los sólidos con color ZA_{0.1}, ZA_{0.15} y ZA_{0.2} quedasen blancos. El sólido ZA_{3.3} no presentó el segundo pico y desde luego no perdió su color azul, es más a 900 °C se intensificó.

Para comparar mejor los resultados se calculó el área bajo los picos, los valores se muestran en la tabla 4.3. En la zeolita A solamente el primer pico tiene un área representativa y, de acuerdo con el valor del área obtenido, esta muestra es la que contiene la mayor cantidad de agua. Cuando la relación $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{S}$ aumenta el área del primer pico disminuye, es decir que las muestras están menos hidratadas. Este resultado corrobora nuevamente lo que se observó en infrarrojo, principalmente con la muestra $\text{ZA}_{3.3}$, el sólido está poco hidratado por lo que se logró observar una banda correspondiente a los enlaces O—H en el espectro IR de la muestra. Recuérdese además que $\text{ZA}_{0.2}$ contiene cancrinita lo cual explica que el contenido de agua disminuya.

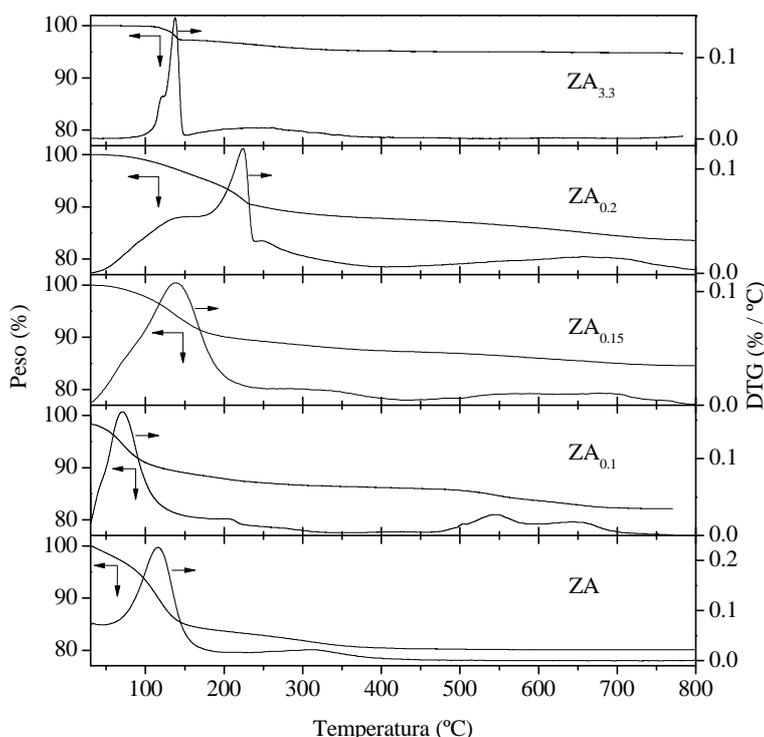


Figura 4.11. Análisis térmico de la zeolita A y de las zeolitas con polisulfuros.

Cuando se comparan las áreas del segundo pico en las muestras que contienen polisulfuros, es claro que las muestras con una relación menor o igual a 0.2, pierden los polisulfuros. A diferencia de estas muestras $\text{ZA}_{3.3}$ no pierde los polisulfuros y el área obtenida es entonces similar a ZA.

muestra	30 < T(°C) < 240	450 < T(°C) < 800
ZA	16.98	0.01
ZA _{0.1}	11.17	3.85
ZA _{0.15}	10.61	2.3
ZA _{0.2}	9.74	3.89
ZA _{3.3}	3.82	0.03

Tabla 4.3. Área de los picos principales del análisis térmico diferencial de las muestras.

4.5.1. Especies liberada en función de la temperatura de ZA_{0.2}

Para identificar los productos del análisis térmico gravimétrico, una herramienta muy útil es la espectrometría de masas. Esta técnica se utiliza en el análisis cualitativo y cuantitativo de los compuestos orgánicos e inorgánicos [82]. En este trabajo la técnica se usó para determinar la temperatura en la cual se pierden los polisulfuros en el caso de la estructura LTA. El análisis se realizó en la Universidad de Provence, en el laboratorio de química de Privence (LCP).

En este sentido se analizó la muestra ZA_{0.2} en un equipo de análisis termogravimétrico, acoplado a un espectrómetro de masas (EM). En el termograma se pudo analizar la pérdida de los distintos componentes en función de la temperatura y con el EM se llevo a cabo el cualitativo de dichas pérdidas.

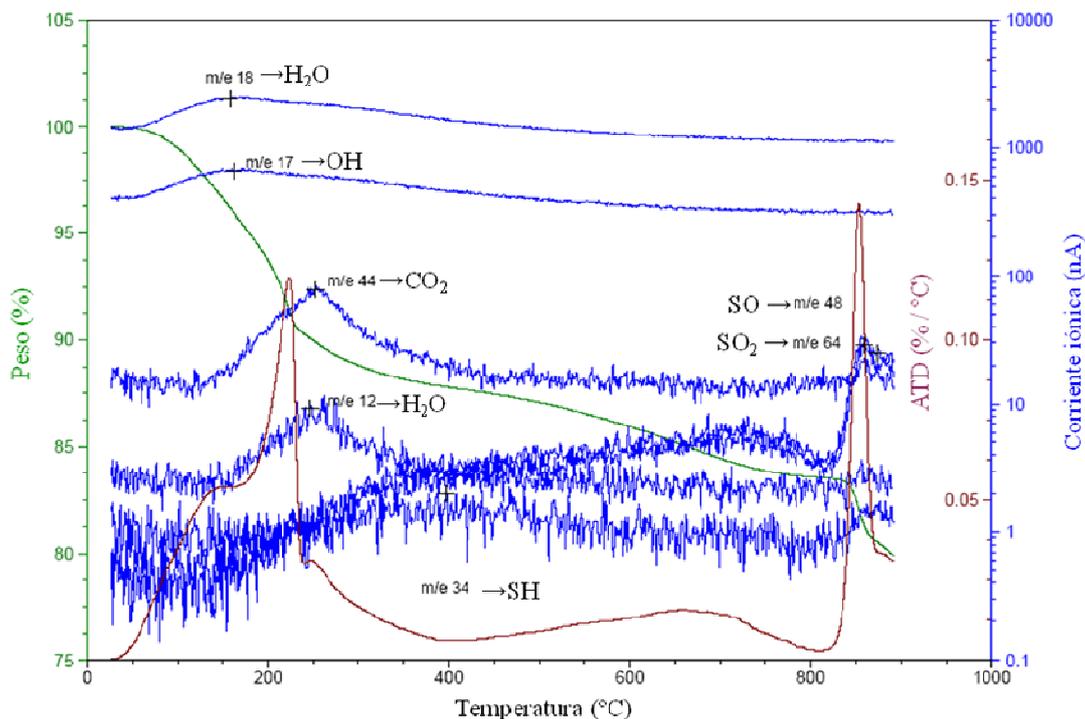


Figura 4.12. Termograma de $ZA_{0.2}$ y análisis de cada pico en el ATD usando espectrometría de masas.

La figura 4.12 muestra el análisis de la pérdida de peso en función de la temperatura (gráfica color verde), la derivada de la pérdida de peso en función de la temperatura (gráfica color café) y finalmente, las gráficas de la corriente iónica en función de la temperatura (gráficas en color azul). El análisis de las primeras dos gráficas se realizó en el capítulo 4. La gráfica de la corriente iónica en función de la temperatura presenta diferentes picos, los cuales se asignaron a un compuesto químico determinado de acuerdo con la bibliografía [82].

A partir de este estudio, se comprueba que hay compuestos de azufre que se liberan a 400 °C, pero debido a que el área bajo los picos es proporcional a la concentración, es posible aseverar que la cantidad que se libera en forma de HS es poca. A 850 °C hay un pico en la gráfica ATD que corresponde a la pérdida de polisulfuros, los cuales debido a su alta reactividad con el oxígeno, se detectan en forma de SO y SO₂.

Capítulo 5

Estudio estructural de la zeolita A y de la zeolita cancrinita con polisulfuros

En el capítulo anterior se estudió la formación y el encapsulamiento de los polisulfuros en la zeolita A y la zeolita cancrinita. En este capítulo se presenta un estudio estructural de las muestras $ZA_{0.2}$ y $ZA_{3.3}$, por refinamiento con el método de Rietveld y se prueba la estabilidad térmica de las muestras usando TDRX, FDR y UV-Vis. En la primera parte, el refinamiento permitirá determinar la posición y la ocupación de los polisulfuros en la red zeolítica, en la segunda parte de este capítulo las técnicas TDRX, FDR y UV-Vis se usan para determinar, el cambio estructural en función de la temperatura, el orden a corto alcance en los materiales tratados a alta temperatura y la concentración de las especies de azufre en función de la temperatura.

Muestra	ZA	$ZA_{0.2}$	$ZA_{3.3}$
Estructura	LTA	LTA	CAN
Formula química (tarjeta JCPDS)	$Na_{12}(Al_{12}Si_{12}O_{48}) \cdot 27H_2O$ (38-0241)	$Na_{12}(Al_{12}Si_{12}O_{48})(H_2S)_{12}$ (87-1619)	$Na_{11}Al_{11}Si_{13}O_{48}S_{16}$ (71-0898)
Porcentaje nominal de S_x^- (x = 2 o 3)	—	66.4	94.5
Porcentaje de S_2^-	—	40.8	32.3
Porcentaje de S_3^-	—	25.6	62.2
Color			

Tabla 5.1. Características de las muestras ZA, $ZA_{0.2}$ y $ZA_{3.3}$.

5.1. Cambio de estructura en función de la temperatura

5.1.1. Muestra ZA

Para determinar el efecto del azufre en la estabilidad de la estructura zeolítica en función de la temperatura, se llevó a cabo la TDRX *in situ* de la zeolita A sin polisulfuros (figura 5.1). Hay que recalcar que en este caso las muestras se encuentran en vacío a diferencia de los estudios por ATG. Son por lo tanto dos estudios complementarios ya que el ATG proporciona la evolución de la muestra en una atmosfera oxidante (aire) y la TDRX en vacío. La estructura de la zeolita A se mantiene cuando aumenta la temperatura hasta 900 °C. De temperatura ambiente a 500 °C se pierde el agua que contiene la estructura ya que varían las intensidades relativas de los picos de difracción. De 500 a 900 °C la estructura deshidratada se mantiene. De 900 a 1000 °C aparece un compuesto cristalino que se identificó como nefelina. La nefelina es un tectosilicato de aluminio y sodio con estructura hexagonal y parámetros de red $a_0 = 10.09 \text{ \AA}$ y $c_0 = 8.49 \text{ \AA}$. Se forma en la síntesis de zeolitas a temperaturas superiores a 175 °C y en concentraciones de bases entre 0.5 y 3 M [83]. En la figura 5.2 se gráfico el parámetro de red en función de la temperatura tomando como pico de referencia el pico (111) del platino del portamuestras. De temperatura ambiente a 100 °C el parámetro de red aumenta de 12.22 a 12.31 Å, debido a la vibración de los enlaces generada por el calentamiento [2]. De 100 a 700 °C, el parámetro de red disminuye ya que las moléculas de agua que anteriormente ocupaban las cavidades de la red, se evaporan y los cationes de sodio quedan libres para interactuar fuertemente con los oxígenos de las paredes de la zeolita y contraer la red [69]. Cuando la temperatura es mayor a 700 °C, la red no sigue contrayéndose, este es el límite del parámetro de red antes de que la zeolita se destruya. La diferencia en el parámetro de red máximo alcanzado, y el mínimo es solamente de 0.22 Å, o sea que el parámetro de red varía *ca.* 2 %. Por lo tanto, la ZA es de alta estabilidad hasta 900 °C.

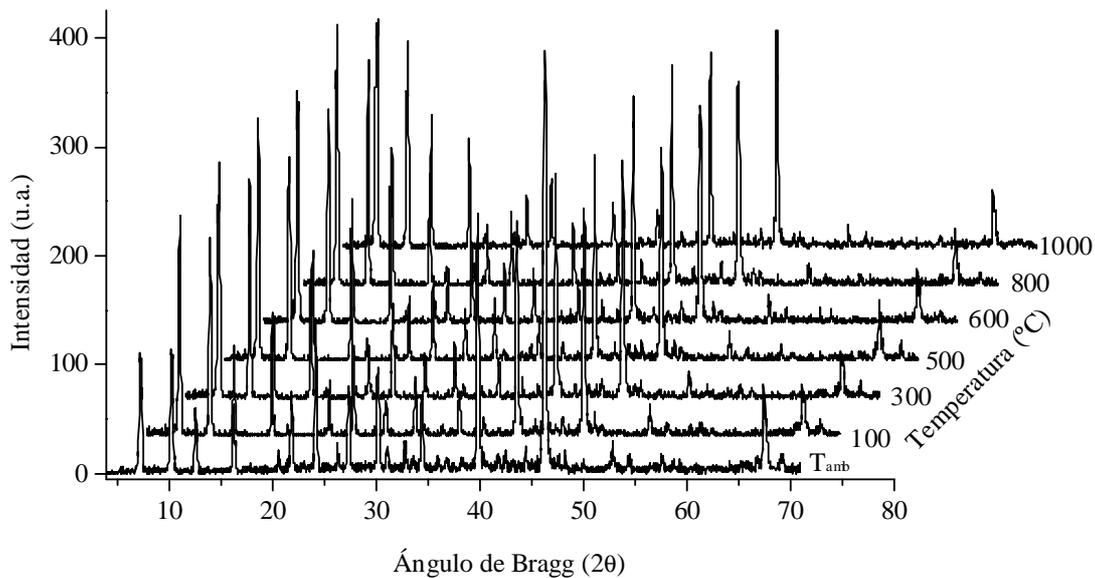


Figura 5.1. TDRX de ZA iniciando a temperatura ambiente y con incrementos de 100 °C hasta 1000 °C, esta figura muestra sólo los difractogramas más representativos.

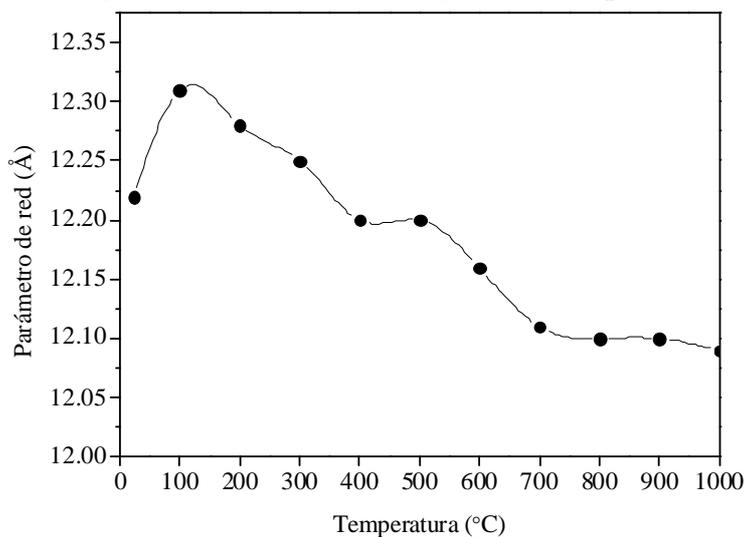


Figura 5.2. Gráfica del parámetro de red en función de la temperatura, calculado usando el pico (311).

5.1.2. Muestra $ZA_{0.2}$

En la figura 5.3 se presenta la evolución del patrón de difracción de rayos X en función de la temperatura *in situ* y en vacío de la muestra $ZA_{0.2}$. De temperatura ambiente a 500 °C la estructura se identificó como $Na_{12}(Al_{12}Si_{12}O_{48})(H_2S)_{12}$, estructura cúbica, y puede clasificarse como una zeolita tipo LTA, cuya tarjeta JCPDS es 87-1619. De 500 °C a 900 °C la estructura cambia en composición química y pierde el agua, el compuesto se

identificó con la tarjeta JCPDS 71-0898, correspondiente al compuesto cúbico $\text{Na}_{11}\text{Al}_{11}\text{Si}_{13}\text{O}_{48}\text{S}_{16}$. Finalmente, la estructura LTA se convierte en $\text{Na}_{1.15}\text{Al}_{1.15}\text{Si}_{0.85}\text{O}_4$ a 1000 °C, un aluminosilicato de sodio con estructura ortorrómbica y cuyos parámetros de red reportados son: $a_0 = 10.30 \text{ \AA}$, $b_0 = 14.22 \text{ \AA}$ y $c_0 = 10.21 \text{ \AA}$ [84], tarjeta JCPDS 49-0007. Los parámetros de red calculados fueron $a_0 = 10.46 \text{ \AA}$, $b_0 = 14.93 \text{ \AA}$ y $c_0 = 10.16 \text{ \AA}$, la diferencia en los parámetros de red debe atribuirse a la presencia del azufre.

Aunque la estructura LTA no cambia, tanto el parámetro de red como el porcentaje de cada compuesto se modifican conforme aumenta la temperatura. La figura 5.4 muestra cómo cambia el parámetro de red en función de la temperatura. Desde temperatura ambiente hasta 100 °C, el parámetro de red no cambia (12.35 Å). A partir de 100 °C y hasta 200 °C el parámetro de red disminuye es decir que la red se contrae ya que el agua y otras especies volátiles salen. Entre 200 y 400 °C el parámetro se estabiliza. De 450 a 700 °C el parámetro disminuye nuevamente, debido a la pérdida probable de polisulfuros y finalmente, de 700 a 1000 °C el parámetro se estabiliza debido al límite de contracción de la estructura zeolítica.

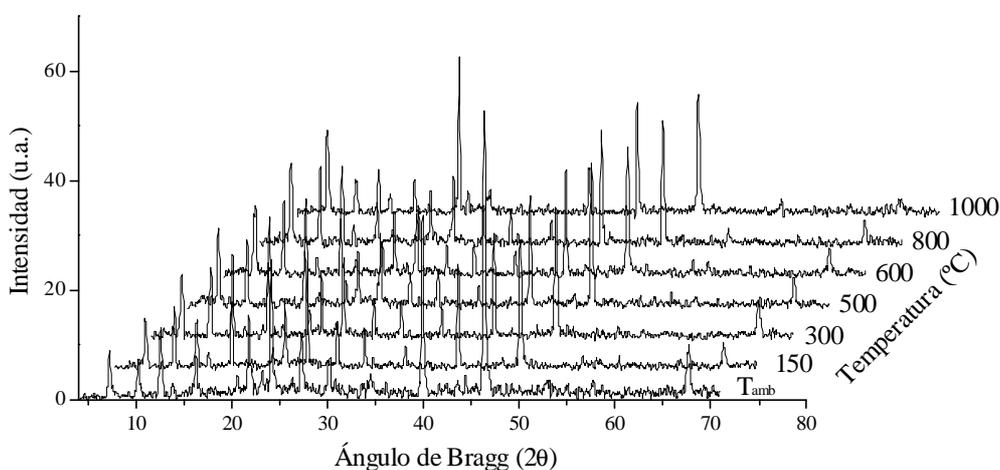


Figura 5.3. Termodifracción de rayos X de $\text{ZA}_{0.2}$. El experimento se inició a temperatura ambiente y los incrementos fueron de 50 °C hasta 500 °C y de 100 °C hasta 1000 °C, esta figura muestra sólo los difractogramas más representativos.

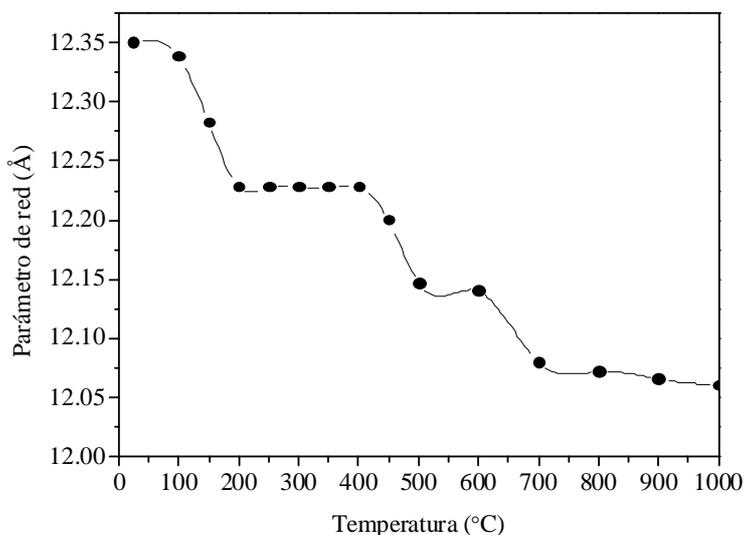


Figura 5.4. Cambio en el parámetro de red de $ZA_{0.2}$ en función de la temperatura, calculado usando el pico (311).

Tal y como se dice en la sección 4.5 en donde se presentan los resultados de ATG-DTA se puede atribuir cada disminución o estabilidad del parámetro de red en función de la temperatura, con las pérdidas de agua, las pérdidas de compuestos volátiles y los cambios estructurales. En el ATD se observa un pico a 450 °C, debido a la sublimación de polisulfuros. A diferencia del análisis de ATG, la termodifracción se hizo en vacío lo que puede variar la temperatura en la que se eliminan los polisulfuros de la zeolita y la temperatura en la que se destruye la red.

En el análisis detallado de los compuestos cristalinos se observó que la muestra $ZA_{0.2}$ está constituida en su mayoría por el compuesto cúbico tipo LTA ($Na_{12}(Al_{12}Si_{12}O_{48})(H_2S)_{12}$), pero también contiene un porcentaje del compuesto hexagonal $Na_8(Al_6Si_6O_{24})S$, de azufre ortorrómbico, de sulfato de aluminio y un compuesto amorfo. En la figura 5.5 se presenta el porcentaje de cada uno de estos compuestos en función de la temperatura de $ZA_{0.2}$. La cantidad del compuesto cúbico es mayoritario de temperatura ambiente a 900 °C. A 1000 °C el compuesto mayoritario es $Na_{1.15}Al_{1.15}Si_{0.85}O_4$ (ortorrómbico). De temperatura ambiente a 500 °C la cantidad del compuesto cúbico siempre es superior a 78 %, de 600 a 900 °C la cantidad es menor. A temperaturas superiores a 500 °C la cantidad de material amorfo también aumenta, este resultado reproduce lo descrito anteriormente, ya que la estabilidad de la muestra disminuye a

temperaturas superiores a 500 °C, donde pierde el color gradualmente y finalmente cambia la estructura.

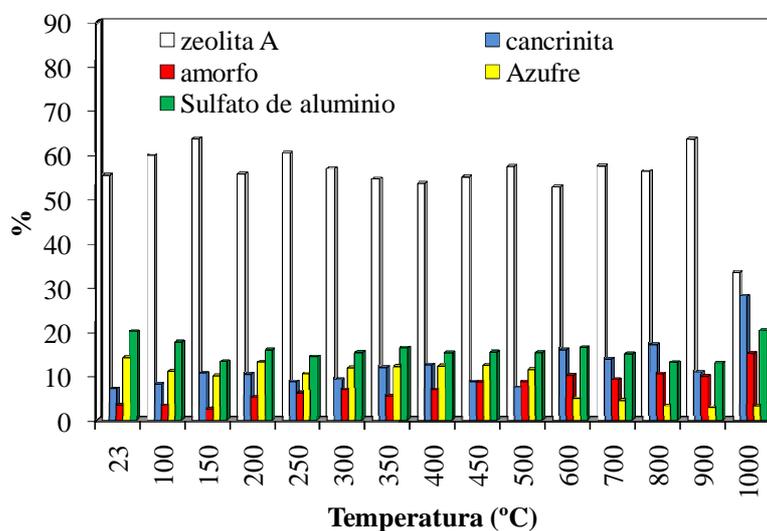


Figura 5.5. Porcentaje de zeolita A, cancrinita y material amorfo en función de la temperatura de la muestra ZA_{0.2} por DRX.

5.1.3. Muestra ZA_{3.3}

Los difractogramas en función de la temperatura de la segunda muestra seleccionada (ZA_{3.3}) se presentan en la figura 5.6. A diferencia de la muestra anterior, no se forma un nuevo compuesto incluso a 1000 °C. De temperatura ambiente a 100 °C se mantiene el compuesto hexagonal tipo cancrinita, Na₈(Al₆Si₆O₂₄)S, tarjeta JCPDS 38-0515. Sin embargo, la intensidad relativa de los picos cambia. Al calcular los parámetros de red a_0 y c_0 , se observa que la variación conforme aumenta la temperatura es mínima, figura 5.7. Recordemos que el contenido de agua determinado por ATG-DTA fue de 5 % en esta muestra y que, en el intervalo de temperatura estudiado, no pierde el color, por lo que es de esperarse que los parámetros de red no cambien.

Cuando se analiza el cambio en el porcentaje de compuestos en función de la temperatura (figura 5.8), nuevamente se observa una variación que no es significativa dado el margen de error, por lo tanto el pigmento es estable a altas temperaturas.

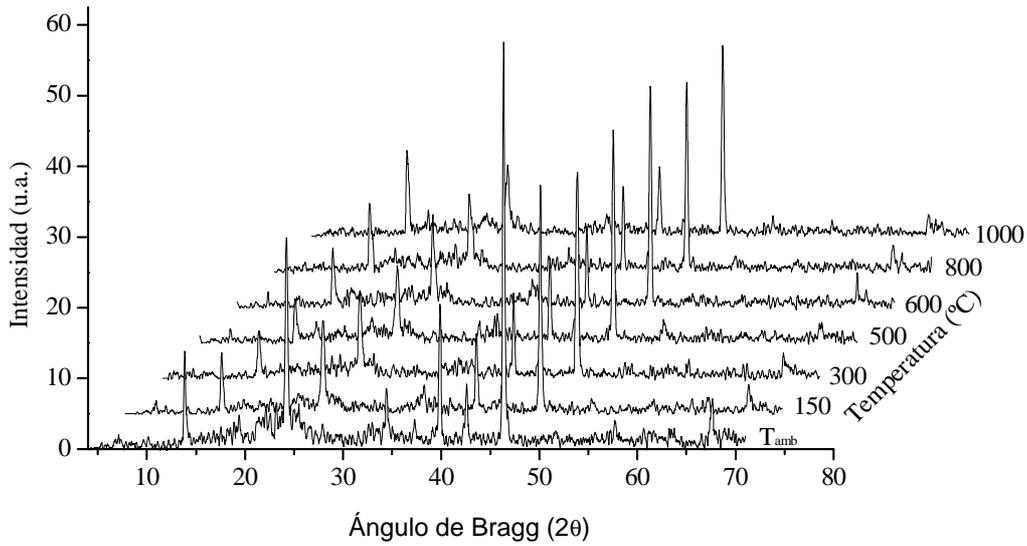


Figura 5.6. Gráfica de termodifracción de rayos X de $\text{ZA}_{3,3}$. El experimento se inició a temperatura ambiente y los incrementos fueron de $50\text{ }^\circ\text{C}$ hasta $500\text{ }^\circ\text{C}$ y de $100\text{ }^\circ\text{C}$ hasta $1000\text{ }^\circ\text{C}$, esta figura muestra sólo los difractogramas más representativos.

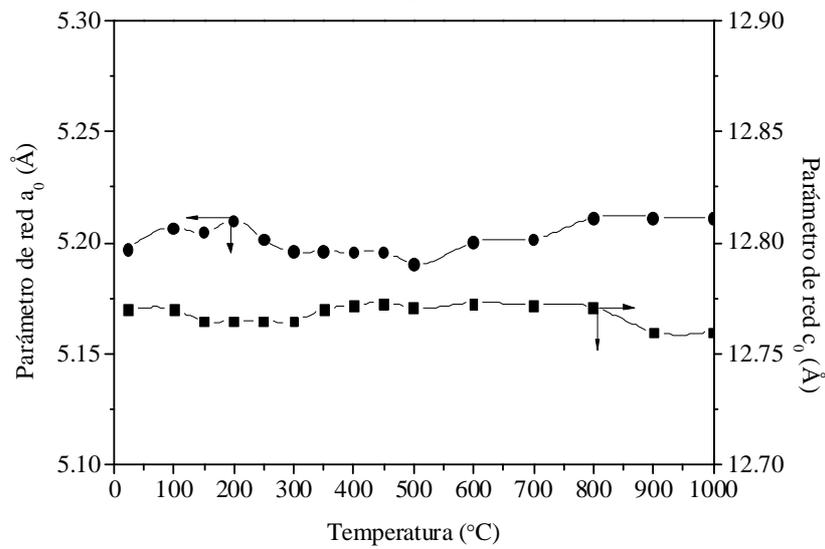


Figura 5.7. Cambio en los parámetros de red (a_0 y c_0) de $\text{ZA}_{3,3}$ en función de la temperatura. Calculados a partir de los picos (300) y (002).

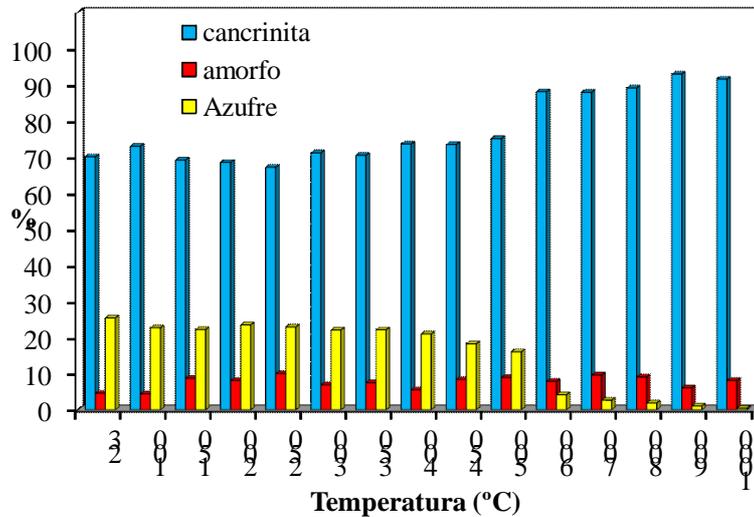


Figura 5.8. Porcentaje de cancrinita y amorfo en función de la temperatura de la muestra ZA_{3.3}.

5.2. Orden a corto alcance en función de la temperatura

5.2.1. Distancias interatómicas en zeolita A

El orden a corto y largo alcance de los materiales zeolíticos y las distancias interatómicas más probables se determinaron a partir de las funciones de distribución radial. Los resultados se comparan con los valores de las distancias publicadas por otros autores. Las distancias entre los átomos que forman la zeolita (Si, Al, O y los cationes de compensación) cambian cuando se modifican los cationes de intercambio, la estructura zeolítica y la composición química, es decir, la relación Si/Al y/o el grado de hidratación [85].

La figura 5.9 muestra la función de distribución radial obtenida para la zeolita A. La FDR presenta picos agudos e intensos en todo el intervalo de estudio, es decir, que la muestra ZA mantiene el orden y tiene un diámetro de cristal de 20 Å [85].

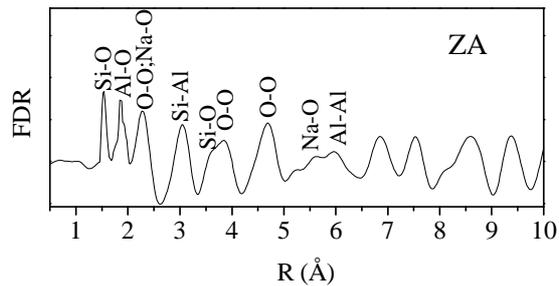


Figura 5.9. Función de distribución radial de zeolita A.

La zeolita A sódica está compuesta por tetraedros TO_4 en los que figuran los enlaces O-O y Si-O o Al-O. Como el arreglo de tetraedros no es lineal, es decir que existe un ángulo entre ellos, la distancia Si-Al es inferior a la suma de las distancias Al-O y Si-O. Es más es característica de cada uno de los anillos de la zeolita A, sean éstos de cuatro (4R, del inglés: *four membered ring*), seis (6R) u ocho tetraedros (8R). La figura 5.10 muestra un esquema de la estructura ideal de la zeolita A, en el que se observan los anillos de cuatro miembros (o tetraedros) (4R), seis miembros (6R) y ocho miembros (8R), además se distinguen los oxígenos que conforman la red. La notación para diferenciar los oxígenos que forman parte de cada anillo es: O(1), O(2) y O(3), donde, 1 y 2 forman parte de los anillos 8R; 2 y 3 de los 6R y finalmente, 1 y 3 de los 4R. También se etiquetaron los átomos de sodio; Na(1) corresponde a los sodios en 6R, Na(2) en 8R y Na(3) en 4R. La zeolita A de este trabajo tiene un parámetro de red de 12.28 Å.

Enlace	Yanagida y col. [86] (DM)	Pluth y Smith [87] (DM)	Jackson y Catlow [88] (DM)	Faux y col. [89, 90] (DM)	Álvarez y col. [91] (DM)	Este estudio (FDR _{exp}) Error: ± 9.8 %
Si-O	1.66	1.60	1.55	1.58	1.67	1.54
Na(3)-4R(p)	—	1.70	—	1.65	—	—
Al-O	1.66	1.73	1.76	1.72	1.67	1.84
4R(c)-O(1 o 3)	1.93	1.97	—	1.90	—	—
6R(c)-O(3)	2.31	2.31	—	2.40	—	2.28
6R(c)-O(2)	2.89	2.91	—	2.88	—	3.04
Na(1)-O(3)	2.32	2.32	2.38	2.41	—	2.28
Na(2)-O(2)	2.40	2.38	—	2.44	—	—
Na(3)-O(3)	2.47	2.60	—	2.46	—	—
Na(2)-O(1)	2.64	2.61	2.46	2.66	—	—
Na(1)-O(2)	2.90	2.92	2.99	2.89	—	—
(Al, Si)-Si	—	—	—	—	3.12	—
8R(c)-O(1 o 2)	—	3.64	—	3.56	—	3.56

DM: Dinámica molecular

FDR_{exp}: Función de distribución radial experimental determinada por difracción convencional de rayos X.

c o p: Centro o periferia de los anillos de 4, 6 u 8 miembros (4R, 6R u 8R).

Na(1), Na(2), Na(3): Átomos de sodio correspondientes a los anillos de 6, 8 y 4 miembros.

O(1), O(2), O(3) Asignación de los átomos de oxígeno de acuerdo con la figura 5.10.

Tabla 5.2. Distancias interatómicas (en Å) teóricas (DM) y experimentales (FDR, este estudio).

Teóricamente, mediante estudios por dinámica molecular, incluyendo en algunos casos el efecto de las moléculas de agua, se calcula la función de distribución radial global de ZA [85 - 91]. La FDR global se obtiene a partir de la contribución de las funciones de cada uno de los átomos por separado de la zeolita A [91]. Estas funciones son comparables con las que se obtienen experimentalmente por EXAFS. Las medidas presentadas en este estudio corresponden a la función de distribución global que es la única a la que da acceso la difracción de rayos X. La tabla 5.2 compara los resultados de Yanagida y col. [86]; Pluth y Smith [87]; Jackson y Catlow [88]; Faux y col. [89, 90]; y Álvarez y col. [91]. Todas las medidas experimentales coinciden con las de la bibliografía si se toma en cuenta que los valores teóricos tienen 6.4 % de error y los de este trabajo se estimaron en 9.8 %.

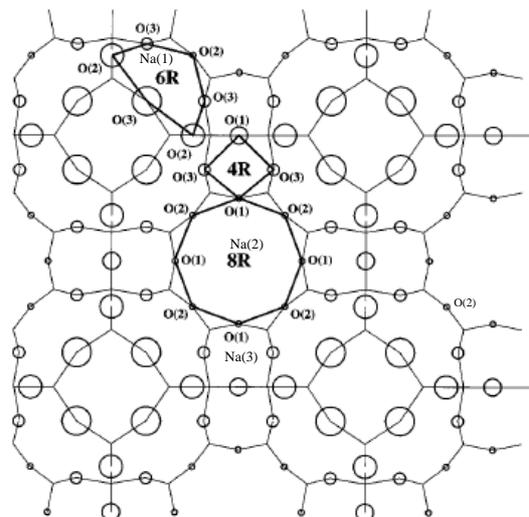


Figura 5.10. Esquema de la estructura de la zeolita A, los círculos representan los átomos de oxígeno, cada vértice un Al o un Si y los átomos de sodio están nombrados por su símbolo químico [89, 90].

El primer pico de la FDR experimental, $R = 1.54 \text{ \AA}$, se debe atribuir a la distancia interatómica Si-O, el segundo es un pico doble que no se resuelve (se nota un pequeño hombro en el pico) y corresponde a la distancia Al-O y a la distancia O-O. Estas distancias se deben a los enlaces presentes en los tetraedros AlO_4 y SiO_4 , alternados, de la zeolita A. Las siguientes distancias interatómicas se deben a los segundos vecinos y están determinadas por la estructura. Los picos localizados en $R = 2.28$ y 3.04 \AA se pueden relacionar con las distancias interatómicas entre los oxígenos de los anillos de seis miembros, tal y como se muestra en la figura 5.11. Al anillo de 8 miembros, distancias O-O, hay que asignarle la distancia 3.56 \AA . La distancia Si-Al también aparece a 3.04 \AA , mientras que los picos a 3.54 y 4.70 \AA corresponden a Si-O y O-O, respectivamente. Como se mencionó anteriormente, la muestra ZA es una muestra cristalina que mantiene el orden a corto y largo alcance; es decir que a R mayores a 5 \AA , la función sigue presentando picos bien definidos.

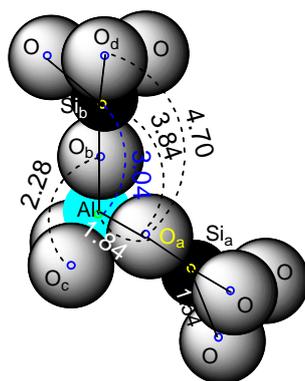


Figura 5.11. Esquema de tres de las unidades TO_4 ($T = \text{Si}$ o Al) que forman el anillo de seis miembros con las distancias interatómicas experimentales de la tabla 5.3.

Distancia (Å)	Átomos
1.54	Si-O
1.84	Al-O
2.28	O_b-O_c
3.04	$Si_b\text{-Al}$
3.84	Si_b-O_a
4.70	O_a-O_d

Tabla 5.3. Asignación de los picos de la FDR experimental de la zeolita A a $R \leq 5 \text{ \AA}$.

5.2.2. Distancias interatómicas en $ZA_{0,2}$ y $ZA_{3,3}$ a T_{amb}

En la figura 5.12 se comparan las funciones de distribución radial de las zeolitas que contienen azufre ($ZA_{0,2}$ y $ZA_{3,3}$), con la de zeolita A y la del azufre elemental. A partir de trabajos previos [85 - 93], se asignaron las distancias interatómicas.

En la FDR de $ZA_{0,2}$ los picos atribuidos a las distancias Si-O, Al-O y Na-O aparecen en $R = 1.62, 2.02$ y 2.32 \AA , respectivamente. Los siguientes picos reproducen los picos de la FDR de la zeolita A; por lo tanto, el pico a 3.70 \AA corresponde a la distancia $8R(c)\text{-O}$, el de 4.04 \AA a la distancia Si-O, el de 4.68 \AA a la distancia O-O y finalmente el pico a 5.34 \AA a la distancia Na-O. En general todos los picos de la FDR de $ZA_{0,2}$ están desplazados a distancias mayores en comparación con la FDR de ZA; es decir, que existe un aumento de hasta 0.28 \AA en las distancias interatómicas, debido a la presencia de los polisulfuros. Este aumento en las distancias interatómicas es consistente con el aumento en el parámetro de red (0.13 \AA , sección 5.1). El pico adicional en $R = 2.86 \text{ \AA}$, dada su intensidad, se debe principalmente a la distancia S(1)-Na(1) [94] aunque se traslapa con las

contribuciones de las distancias Na(2)-O(2) y Na(2)-O(1). Este nuevo pico además de comprobar la presencia de átomos de azufre, también corrobora el reacomodo de los iones de sodio, ya que debido a la carga de los cationes, la interacción iónica con los aniones de azufre es fuerte. El pico a 2.02 Å, aunque sea poco intenso y no esté bien definido se puede atribuir a una distancia S(1)-S(2), comparando con la FDR del azufre elemental. En cambio el pico a 3.26 Å no aparece en la FDR del azufre elemental, en efecto, se debe a la distancia S-O [92], cuando se incorpora azufre a una red zeolítica.

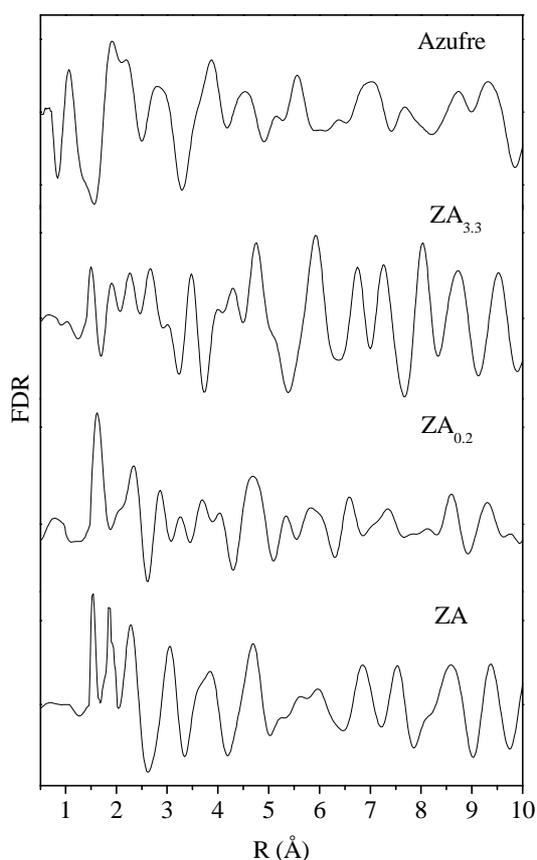


Figura 5.12. FDR de la muestra ZA, de la ZA_{0.2}, de la ZA_{3.3} y del azufre elemental.

La estructura de la muestra ZA_{3.3} es hexagonal tipo cancrinita (Na₈(Al₆Si₆O₂₄)S) tal y como se comprobó anteriormente con la difracción de rayos X. A primeros vecinos, es decir para distancias menores a 5 Å, las distancias interatómicas reproducen las distancias interatómicas medidas en la muestra ZA aunque estén ligeramente corridas hacia valores menores. Los primeros picos, atribuidos a las distancias Si-O, Al-O, Na-O, aparecen a R = 1.52, 1.90 y 2.26 Å, respectivamente. Hay que resaltar que las intensidades de los picos que

no se traslapan son muy diferentes de las que se observan en la muestra ZA. La intensidad de los picos de una FDR está determinada en gran parte por la coordinación de los átomos. Los siguientes dos picos están a una distancia de 2.66 y 3.02 Å y pueden asociarse con distancias Na(2)-O(1) y S(1)-Na(1) [93]. A continuación aparecen dos picos más a $R = 3.50$ y 3.98 Å, que coinciden con las distancias que en la ZA se asignaron a 8R(c)-O y Si-O. Por lo tanto, esta muestra reproduce el orden de la zeolita a corto alcance es decir que está formada por tetraedros similares a los de la zeolita A en un radio aproximado de 3.98 Å. La distancia 4.30 Å no aparece ni en la FDR de ZA, ni en la FDR de ZA_{0,2}, y puede atribuirse a la distancia S-Na [93] o a las distancias nuevas que aparecen en la cancrinita. Finalmente se observa el pico a 4.76 Å de O-O y otro a 5.16 Å de Na-O.

Hasta el momento sólo se han interpretado los picos de las funciones a distancias menores a 5 Å, pero es posible observar picos a distancias mayores. La tabla 5.4 presenta los valores de las distancias interatómicas de ZA, ZA_{0,2}, ZA_{3,3} y azufre elemental. Los valores en color rojo son las distancias interatómicas reportadas por Seff [92]; dichos valores se obtuvieron usando técnicas de difracción de monocristales y corresponden a complejos de azufre sorbidos en zeolita A. El parámetro de red de la estructura obtenida por Seff es 12.289 Å y el grupo espacial Pm-3m, la estructura es cúbica y similar a la de ZA_{0,2} ambas, tipo LTA. Los valores en color azul son las distancias reportadas por Miyake y col. [93], su estudio se basó en la retención de S²⁻ en una estructura tipo cancrinita sódica y cancrinita intercambiada con plomo, para probar las propiedades fotocatalíticas.

A partir de los resultados experimentales expuestos se pueden proponer dos estructuras. Por un lado, el azufre en su forma más estable, es decir en cadenas de ocho átomos (S₈), accedió a la gran cavidad y se sublimó cuando la muestra se trató a 280 °C. Los gases formados (SO_{2(g)} o SO_(g)) se liberaron cuando el sólido se expuso al aire. La segunda posibilidad es que se hayan formado especies reducidas de azufre como S₅²⁻, o incluso polisulfuros, pero debido a la alta reactividad de dichas especies, se formaron sulfatos al reaccionar con el agua o con el oxígeno del aire, sulfatos, que se eliminaron en los lavados, dada su alta solubilidad.

ZA	S	Átomos	ZA _{0.2}	ZA _{3.3}
1.54	—	Si-O (1.62) (1.65, 1.66, 1.68) Al-O	1.62	1.52
1.84	1.92	Al-O; 4R(c)-O; S(1)-S(2); S(1)-S(2) (1.94) (1.75)	2.02	1.90
2.28	2.20	6R(c)-O(3); Na(1)-O(3); O _b -O _c (2.32) (2.28)	2.32	2.26
—	—	Na(2)-O(2) (2.50)	—	2.66
—	2.82	Na(2)-O(1); S(1)-Na(1) (2.80) (2.86)	2.86	3.02
3.04	—	6R(c)-O(2); Na(1)-O(2); Si _b -Al (2.97) (3.04)	—	—
—	—	S(2)-O(1) (3.26)	3.26	—
3.56	3.56	8R(c)-O	3.70	3.50
3.84	3.88	Si _b -O _a (3.85)	4.04	3.98
—	—	S(2)-Na(1) (4.31)	—	4.3
4.70	4.54	O _a -O _d (4.70)	4.68	4.76
5.20	5.16	Na-O	5.34	5.16

Tabla 5.4. Distancias interatómicas (en Å) de ZA, de ZA_{0.2} y de azufre elemental. Los valores en rojo son las distancias interatómicas reportadas por Seff [92], usando DRX de monocristales, los de color azul son los obtenidos por Miyake y col. [93] usando DRX y los datos resaltados corresponden a los valores calculados para un tetraedro TO₄.

De los resultados obtenidos, se puede asegurar que los polisulfuros no se encuentran en las grandes cavidades y únicamente están encapsulados en las cavidades sodalita (6R) de la estructura tipo LTA o en las cavidades cancrinita (6R) de la estructura tipo CAN. En la figura 5.13 se representa la estructura de una cavidad sodalita en la cual está encapsulado un polisulfuro tipo S₂⁻ obtenida mediante un modelo que toma en cuenta los resultados obtenidos.

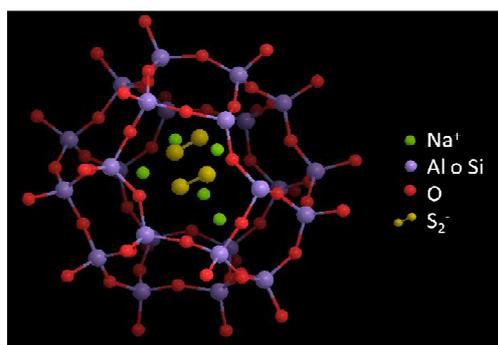


Figura 5.13. Esquema de los polisulfuros S_2^- encapsulados en la cavidad sodalita de la estructura LTA.

5.2.3. Distancias interatómicas en $ZA_{0.2}$ y $ZA_{3.3}$ a 1000 °C

En la figura 5.14 se muestra la FDR de $ZA_{0.2}$, la de $ZA_{3.3}$ y las funciones de las mismas muestras tratadas a 1000 °C. Si se compara la muestra $ZA_{0.2}$ con la muestra $ZA_{0.2}$ tratada a 1000 °C se comprueba que para una distancia radial mayor a 5 Å los picos están mejor definidos en la muestra tratada a 1000 °C. Por lo tanto, con la temperatura se ordena la estructura y genera un sólido más cristalino. Los picos que aparecen en la FDR de esta muestra se pueden atribuir como sigue: los picos en $R = 1.52, 1.92$ y 2.26 Å corresponden a las distancias Si-O, Al-O y Na-O, respectivamente; comparado con los picos de la muestra no tratada térmicamente ($R = 1.62, 2.02$ y 2.32 Å) se encuentran corridos hacia radios menores. Cabe señalar, que a 1000 °C la estructura de la zeolita se mantiene. Estos corrimientos concuerdan con la disminución del parámetro de red (2.4 %) respecto al valor inicial (sección 5.1.2). Los picos en 2.66 y 4.28 Å, no aparecen en la muestra tratada a temperatura ambiente, y se atribuyen a Na(2)-O(2) y S(2)-Na(1), respectivamente. El pico en 3.26 Å asociado con S(2)-O(1) no aparece en la muestra a 1000 °C. Las distancias radiales $R = 3.48, 4.02, 4.74$ y 5.1 Å, se deben atribuir a las distancias interatómicas 8R(c)-O, Si_b-O_a, O_a-O_d y Na-O, respectivamente.

El tratamiento térmico genera vibraciones de los enlaces de tal forma que los polisulfuros encapsulados logran reaccionar con el oxígeno para dar especies oxidadas de azufre [69] que se difunden en la estructura zeolítica para formar compuestos de azufre fuera de la zeolita. Al expulsarse el azufre de la red de zeolita, las distancias de los enlaces

que forman la zeolita disminuyen (muestra $ZA_{0.2}/1000\text{ }^\circ\text{C}$), recuperándose los valores de la zeolita ZA.

En la muestra $ZA_{3.3}$ tratada a $1000\text{ }^\circ\text{C}$ los picos de la función de distribución radial se asignan de la siguiente manera: el primer pico a $R = 1.84\text{ \AA}$, corresponde tanto a la distancia Si-O como a las distancia Al-O. Los siguientes picos a $R = 2.28, 2.70, 3.16, 3.54, 4.26, 4.74$ y 5.16 \AA se pueden atribuir, como se hizo previamente, a las distancias S-S, O-O, Na-O, S-O, $8R(c)$ -O, S-Na, O-O y Na-O, respectivamente.

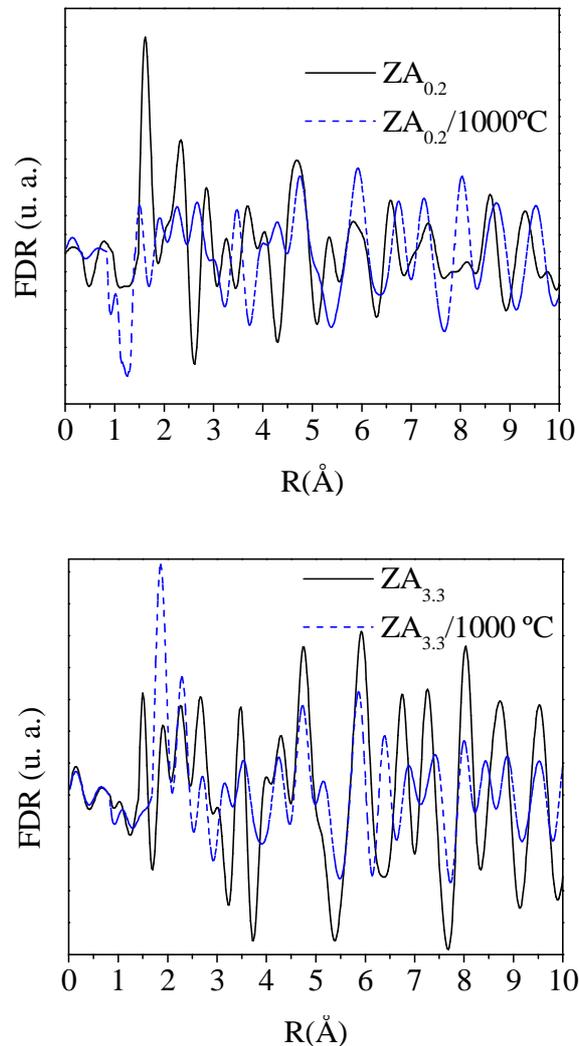


Figura 5.14. FDR de $ZA_{0.2}$ y $ZA_{3.3}$ a $1000\text{ }^\circ\text{C}$.

Cuando $ZA_{3.3}$ se calienta hasta $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ no aparecen los dos primeros picos ($R = 1.52$ y 1.90 \AA), en su lugar se forma uno más intenso a 1.84 \AA , en el que se traslapan los dos picos. Es decir que la distancia Si-O aumenta y la distancia Al-O disminuye y por ello se traslapan, al parecer la estructura se reordena y se mantiene el orden para $R > 5\text{ \AA}$. Los picos característicos del azufre siguen apareciendo (1.84 , 2.70 y 3.16 \AA , tabla 5.5) [33]. Debido a que la estructura de $ZA_{3.3}$ es tipo cancrinita las cavidades son más pequeñas que las de la muestra $ZA_{0.2}$, el efecto de la temperatura es lógicamente diferente.

Átomos	$ZA_{0.2}$	$ZA_{0.2}/1000\text{ }^{\circ}\text{C}$	$ZA_{3.3}$	$ZA_{3.3}/1000\text{ }^{\circ}\text{C}$
S-O	—	1.02	—	1.06
Si-O (1.62) Al-O (1.653, 1.663, 1.675)	1.62	1.52	1.52	—
Al-O; 4R(c)-O; S(1)-S(2) (1.94) (1.75)	2.02	1.92	1.90	1.84
6R(c)-O(3); Na(1)-O(3); O_b-O_c (2.32)	2.32	2.26	2.26	2.28
Na(2)-O(2) (2.50)	—	2.66	2.66	2.70
Na(2)-O(1); S(1)-Na(1) (2.80) (2.86)	2.86	2.98	—	—
6R(c)-O(2); Na(1)-O(2); (2.97) S(2)-O(1); Si_b-Al (3.26)	3.26	—	3.02	3.16
8R(c)-O	3.70	3.48	3.50	3.54
Si_b-O_a	4.04	4.02	3.98	—
S(2)-Na(1) (4.31)	—	4.28	4.30	4.26
O_a-O_d	4.68	4.74	4.76	4.74
Na-O	5.34	5.1	5.16	5.16

Tabla 5.5. Distancias interatómicas (en \AA) de ZA , $ZA_{3.3}$, $ZA_{3.3}$ a $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ y azufre. Los valores resaltados corresponden a los valores calculados para un tetraedro TO_4 .

5.3. Cambio de estructura en función del tratamiento con HCl o con HNO_3

Para comprobar la estabilidad ácida de las muestras se mezclaron 0.3 g del sólido con 3 mL de HCl (37 %) o HNO_3 (70 %) durante 5 minutos a temperatura ambiente [95].

Las muestras se lavaron con agua desionizada hasta comprobar, de acuerdo con el pH (> 4) de los lavados, la eliminación del ácido. Estos ácidos, ácidos fuertes, se seleccionaron debido a que son los que se utilizan para verificar la presencia de azul maya en pigmentos arqueológicos, si la muestra resiste al ataque ácido se trata de azul maya [95 - 97]. El objetivo de usar el ataque ácido es comparar la estabilidad de los pigmentos ultramarinos utilizados en este trabajo con la estabilidad del azul maya.

Después de dicho tratamiento se obtuvieron los patrones de difracción de rayos X (figura 5.15). En los difractogramas de todas las muestras sólo se observó un pico ancho, poco intenso que abarcaba un intervalo angular de 10° a 17° (2θ), este tipo de difractograma es característico de un material no cristalino [83]. Por lo tanto, la estructura de la zeolita se destruyó con el tratamiento ácido formándose un compuesto no cristalino.

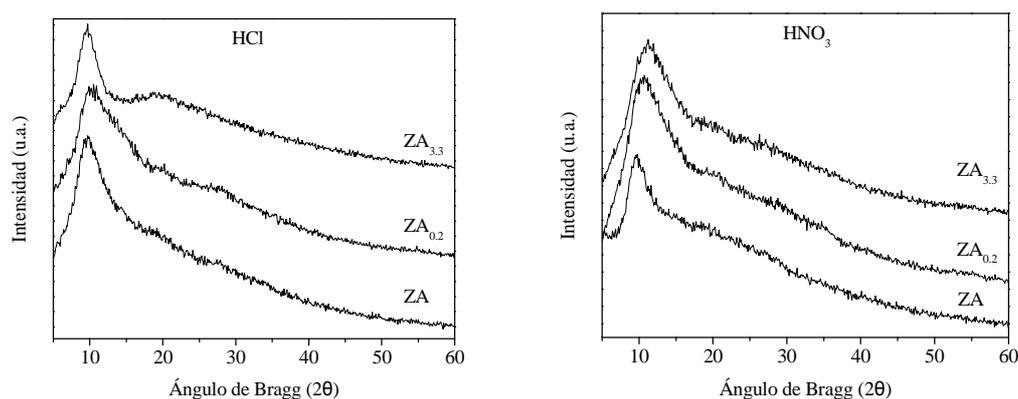


Figura 5.15. Patrones de difracción de rayos X de ZA, ZA_{0.2} y ZA_{3.3}, después del tratamiento con ácido clorhídrico (HCl) o ácido nítrico (HNO₃).

5.4. Distancias interatómicas en función del tratamiento con ácidos

5.4.1. Tratamiento con HCl

En la figura 5.16 se comparan las funciones de distribución radial de ZA, ZA_{0.2} y ZA_{3.3} con la del SiO₂ amorfo. En la figura 5.17 se representan dos tetraedros de silicio y se especifica cuales son las distancias interatómicas medidas en la FDR de la sílice.

Todas las muestras tratadas con ácido clorhídrico presentan picos a $R \leq 4 \text{ \AA}$, que, a distancias radiales mayores, desaparece como sucede cuando el material es amorfo. El primer pico corresponde claramente a las distancias traslapadas de Si-O y Al-O cuyos valores se presentan en la tabla 5.7 [87]. La muestra $ZA_{0.2}$ reproduce el comportamiento de la zeolita A (muestra ZA), en cambio la muestra $ZA_{3.3}$ en el intervalo de radios 2.1 a 2.8 \AA presenta un pico ancho revelando que el orden en esa zona es diferente, diferencia atribuible a la presencia de una mayor cantidad de azufre segregado ya que esas distancias corresponden a las que se midieron para el azufre, tabla 5.4.

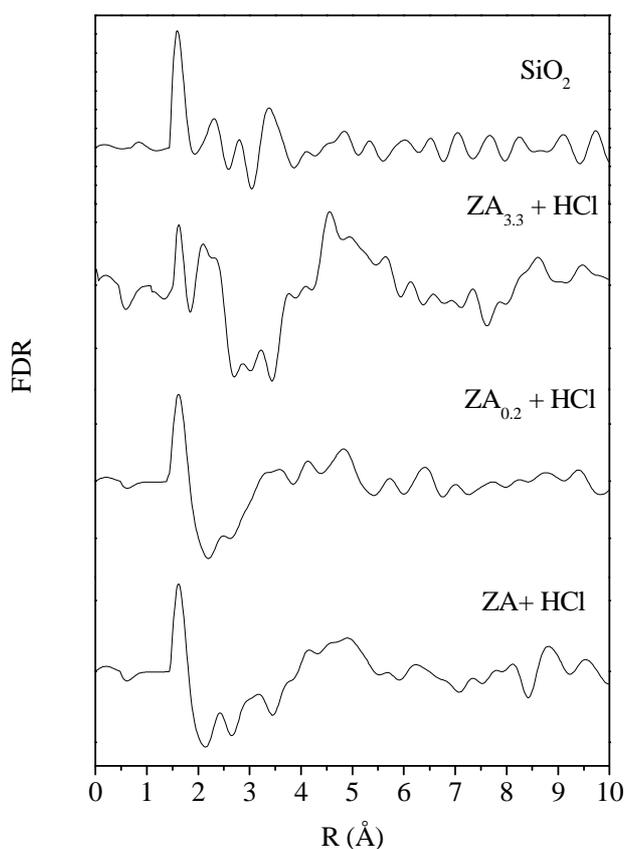


Figura 5.16. Funciones de distribución radial de ZA, $ZA_{0.2}$ y $ZA_{3.3}$ tratadas con ácido clorhídrico concentrado, y FDR de SiO_2 .

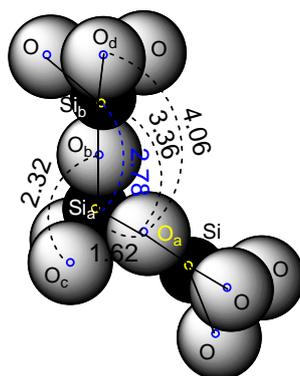


Figura 5.17. Esquema de SiO₂ con las distancias interatómicas obtenidas con la FDR.

Átomos	ZA+HCl	ZA _{0.2} +HCl	ZA _{3.3} +HCl	SiO ₂
S-O	—	—	1.02	—
Si-O	1.62	1.62	1.62	1.62
Al-O	—	—	2.08	—
Na(1)-O(3); O _b -O _c	2.42	2.44	2.34	2.32
Si _a -Si _b	—	—	—	2.78
Na(2)-O(1); S(1)-Na(1)	2.94	—	2.86	—
Na(1)-O(2); S(2)-O(1)	3.16	—	3.22	—
Si _b -O _a	—	3.26	—	3.36
8R(c)-O	—	3.54	—	—
O _a -O _d	—	—	—	4.06

Tabla 5.7. Distancias interatómicas (en Å) de ZA, ZA_{0.2}, ZA_{3.3} tratadas con HCl.

5.4.2. Tratamiento con HNO₃

Las funciones de distribución radial de las muestras tratadas con ácido nítrico presentan más picos que las muestras tratadas con ácido clorhídrico, es decir que la estructura es más ordenada. Atribuimos esta diferencia a que la fuerza ácida del ácido nítrico ($K_a=0.724$, 1M) es inferior a la del clorhídrico ($K_a=0.809$, 1M) y por lo tanto destruye menos la red original, figura 5.18. En la muestra ZA aparece un pico poco intenso a 2.02 Å, que previamente se asignó a la distancia del enlace Al-O. En la FDR de ZA_{0.2} el pico de Al-O es apenas un hombro del lado derecho del pico atribuido al SiO₂. En la muestra ZA_{3.3} el pico de la distancia Al-O en 2.00 Å se resuelve mejor. La indefinición del pico correspondiente al Al-O indica que no todos los átomos de aluminio se encuentran en coordinación tetraédrica. En efecto, se sabe que el mecanismo del ataque ácido es desaluminizando la zeolita hasta el derrumbe de la estructura formándose alúmina en la que la coordinación del aluminio ya no es tetraédrica y por lo tanto en la que la distancia Al-O

es diferente (2.38 Å [98]). Desde luego, en cuanto desaparecen las cavidades sodalita o cancrinita el color cambia.

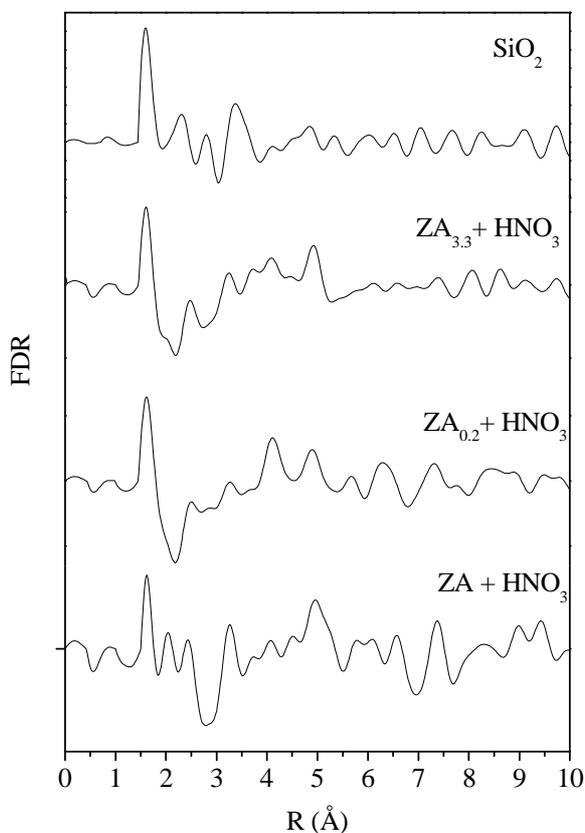


Figura 5.18. FDR de ZA, de ZA_{0.2}, de ZA_{3.3} tratadas con ácido nítrico concentrado y de SiO₂.

5.5. Cambio de la concentración relativa de especies de azufre en función de la temperatura

5.5.1. Muestra ZA_{0.2}

Para determinar el tipo y la distribución de polisulfuros encapsulados en cada muestra, se usó UV-Vis de reflectancia difusa. Los espectros no se obtuvieron *in-situ*, en este caso se calentó a cada temperatura 0.5 g de muestra en vacío, se enfrió y se analizó en aire. En la figura 5.19 se presentan los espectros UV-Vis de ZA_{0.2} a temperatura ambiente, 100 °C y 500 °C. Como se explicó en el capítulo 4, cada banda indica la presencia de una especie de azufre (S, $\lambda = 300-340$ nm; S₂⁻, $\lambda = 390-400$ nm y S₃⁻, $\lambda = 600-610$ nm), los espectros presentan las tres bandas a las tres temperaturas estudiadas, la diferencia entre

cada uno es la intensidad. El cambio en la intensidad se debe al cambio en la concentración de las especies de azufre. Cuando la temperatura aumenta, la proporción de aniones ocluidos en las cavidades zeolíticas cambia [33] y con ello cambia la intensidad del color.

No se presenta el espectro a 900 °C, debido a que a esta temperatura la muestra es blanca, y no se observa ninguna banda en el espectro UV-Vis, es decir que los polisulfuros se oxidaron y salieron de las cavidades, formando sulfatos, sulfitos y/o especies volátiles.

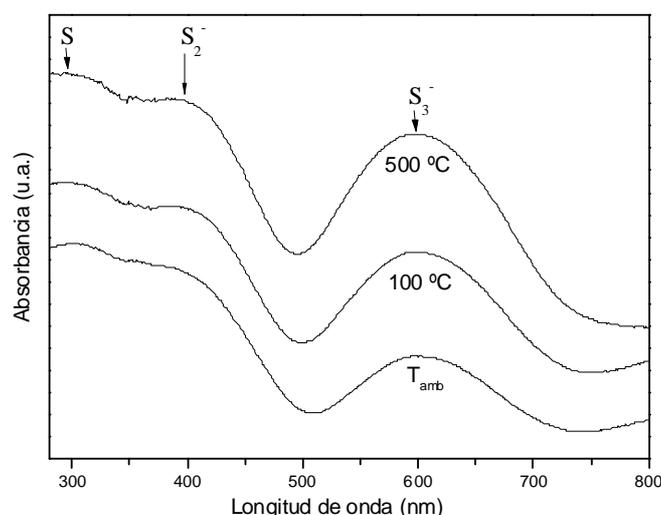


Figura 5.19. Espectros UV-Vis de ZA_{0.2} a diferentes temperaturas.

Para cuantificar los polisulfuros, al igual que en el capítulo 4, se realizó la separación en gaussianas de cada espectro y se calculó el área bajo cada curva [40]. Los resultados se muestran en la figura 5.20. Cuando la temperatura aumenta el área correspondiente a las especies de S₃⁻ aumenta, y el área correspondiente a las especies de S₂⁻ y de azufre no cambia. A pesar de que la cantidad de S₃⁻ aumenta, a temperaturas mayores se eliminan los polisulfuros de la estructura zeolítica. Como se mostró usando TGA, este pigmento es estable hasta 600 °C, a pesar de que la estructura sea la misma, la vibración de los enlaces debido al aumento de la temperatura y la atmósfera oxidante, provoca la salida y la oxidación de las especies de azufre. En cuanto al color del pigmento debido a que la concentración de S₃⁻ aumenta y la concentración de las otras especies de azufre disminuye, la muestra inicialmente verde comienza a tornarse azul. Resultados

similares se han reportado anteriormente por Gobeltz y col. [33]. Dichos autores estudiaron el aumento en la intensidad de las bandas de EPR en función de la temperatura, sin embargo observaron que la intensidad de la banda correspondiente a S_2^- aumentaba más rápidamente que la banda de S_3^- . También reportaron que el aumento en la concentración de los polisulfuros se debía a la reacción de otras especies de azufre que estaban presentes en la muestra pero que no eran detectables por esa técnica.

En este trabajo también aumenta la concentración de polisulfuros debido a las especies de azufre que quedan encapsuladas en las cavidades durante la síntesis. Sin embargo, el aumento en la intensidad de la banda de S_3^- es mayor que el aumento de S_2^- .

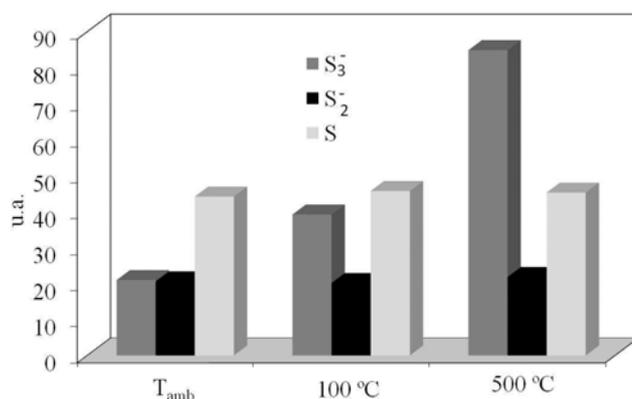


Figura 5.20. Porcentaje de cada especie de azufre en $ZA_{0.2}$ a diferentes temperaturas.

5.5.1. Muestra $ZA_{3.3}$

La figura 5.21 compara los espectros UV-Vis de $ZA_{3.3}$ a temperatura ambiente, 200 °C, 300 °C y 900 °C. A diferencia de $ZA_{0.2}$, esta muestra no sólo no pierde el color a 900 °C, sino que además se vuelve más intenso.

Los espectros a temperatura ambiente, a 200 °C y a 300°C son similares y solamente varían en la intensidad. Cuando la muestra se trata a 900 °C el espectro presenta una banda a 400 nm más intensa que la de los otros espectros, esto se debe a que en esta estructura la temperatura favorece la formación y la oclusión de los aniones S_2^- .

La cantidad de S_2^- y S_3^- aumenta, figura 5.22, debido a la reacción de otras especies de azufre que están ocluidas en las cavidades y que reaccionan para dar polisulfuros. Las cavidades cancrinita son de menor tamaño que las cavidades sodalita de la zeolita A, y es posible que las especies que están ocluidas en estas cavidades no puedan salir, por lo que el color permanece y se vuelve más intenso.

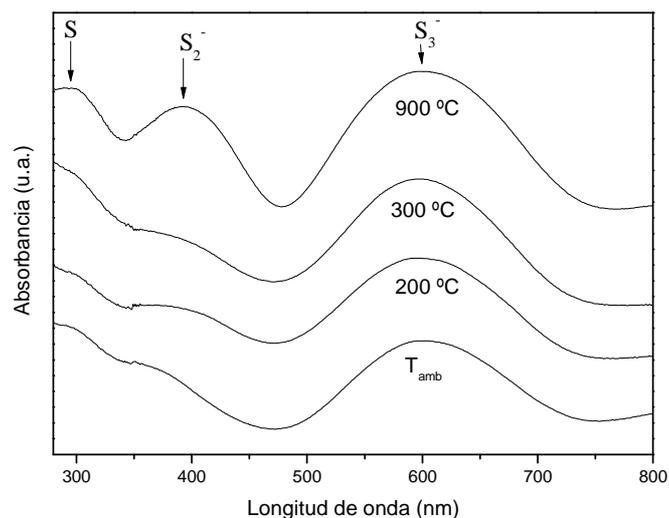


Figura 5.21. Espectros UV-Vis de $ZA_{3.3}$ a diferentes temperaturas.

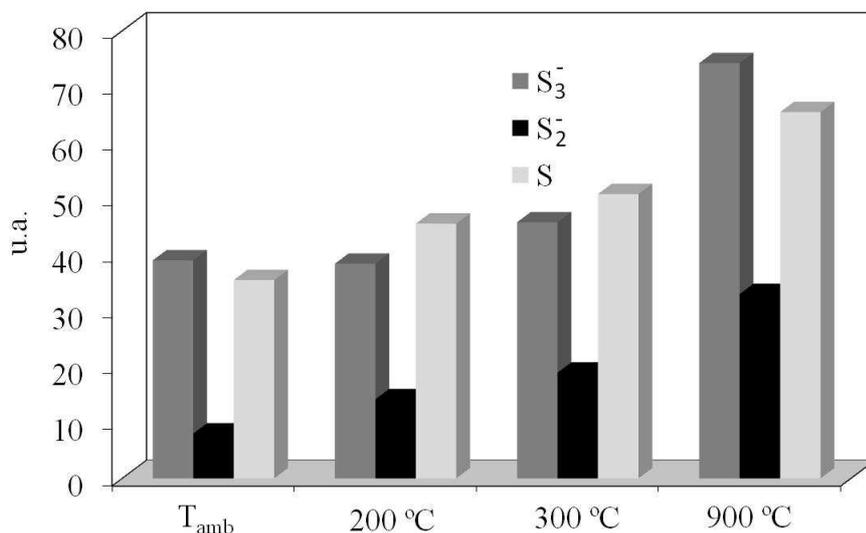


Figura 5.22. Porcentaje de cada especie de azufre en $ZA_{3.3}$ a diferentes temperaturas.

Capítulo 6

Adsorción de gases en zeolita A y zeolita cancrinita con polisulfuros

La adsorción de gases con diferentes propiedades se hizo para determinar las isotermas de adsorción y las entalpías correspondientes. Los tres gases seleccionados fueron: metano, dióxido de carbono y propino. Como el metano es una molécula no polar aporta información acerca de las propiedades texturales de cada muestra. En cambio, el dióxido de carbono y el propino son sensibles a la estructura electrónica superficial.

6.1. Adsorción de metano

La isoterma de adsorción de CH₄ en zeolita A es una isoterma tipo I, que no llega al equilibrio a 28 bares, figura 6.1. La isoterma tipo I se caracteriza porque la adsorción se produce a presiones relativas bajas y es la que presentan los sólidos microporosos. Las isotermas de ZA_{0,2} y ZA_{3,3} son isotermas tipo III, se consideran isotermas poco comunes y se deben a interacciones adsorbato-adsorbente débiles [14].

La cantidad de gas adsorbida a 20 bar fue de 1.96 mmol por gramo de ZA, 0.46 mmol por gramo de ZA_{0,2} y 0.52 mmol por gramo de ZA_{3,3}. Como se expuso en la tabla 5.1, la estructura y el contenido de azufre de ZA_{0,2} y ZA_{3,3} es diferente, lo que puede aumentar o disminuir la capacidad de adsorción del metano [33]. Por un lado, el azufre se encuentra sólo en las cavidades sodalita o cancrinita de la estructura zeolítica [75]. Por otro, el metano no tiene acceso a estas cavidades debido a impedimentos estéricos. Por lo tanto, se esperaba que la cantidad de CH₄ adsorbida fuese independiente de la presencia de polisulfuros. Sin embargo, la presencia de 20 % de azufre por gramo de zeolita disminuye en 75 % aproximadamente la adsorción de metano. Este resultado es independiente del tipo de polisulfuro encapsulado y de la estructura de la cavidad en la que se ocluye la especie aniónica de azufre. Se debe entonces a un efecto electrónico a vecinos distantes del S_x⁻ (x = 2 ó 3) en la estructura electrónica de la zeolita. Evidentemente, el equilibrio electrónico de

toda la red zeolítica se altera debido a los polisulfuros. La carga inducida por los polisulfuros se debe compensar mediante moléculas de agua, de iones sodio y de hidronio que seguramente impiden la adsorción del metano.

El metano es un gas no polar, pero puede adsorberse físicamente formando puentes de hidrógeno con los oxígenos de la estructura zeolítica. Debido a que la muestra ZA_{3.3} contiene una mayor cantidad de polisulfuros en la estructura, los sitios de adsorción se modifican, y la adsorción disminuye. Además de las isotermas de adsorción, para entender las interacciones del gas con el adsorbente, se midieron las entalpías de adsorción a temperatura ambiente. La entalpía de adsorción de metano en zeolita A, cuando la cantidad de gas absorbida es baja, presenta valores negativos altos (-51 kJ mol^{-1}), cercanos a los que se obtienen en una quimisorción ($\sim -70 \text{ kJ mol}^{-1}$) [14], atribuidos a la fuerte interacción de las moléculas de gas con la superficie de la zeolita. Previamente las muestras se activaron, calentándolas en vacío para eliminar las moléculas de agua que contiene la estructura zeolítica, así los iones sodio son más accesibles y pueden interactuar con las primeras moléculas de gas que se adsorben. Cuando la cantidad adsorbida aumenta, la interacción disminuye debido a que los sitios más activos se ocupan paulatinamente y la repulsión entre las moléculas de metano aumenta [99]. Finalmente la entalpía se vuelve constante a -19 kJ mol^{-1} , en este punto la superficie es homogénea y todos los sitios de adsorción están ocupados por moléculas de metano.

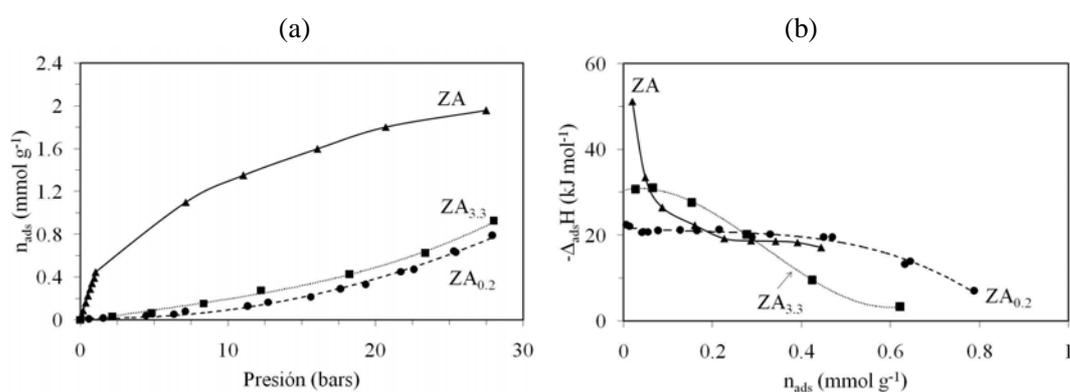


Figura 6.1. Isotermas (a) y entalpías (b) de adsorción de metano en ZA, ZA_{0.2} y ZA_{3.3} a 303 K.

A diferencia de ZA, los valores de la entalpía de adsorción de las muestras sulfuradas, cuando la cantidad adsorbida es baja, son -22 y -31 kJ mol^{-1} , para ZA_{0.2} y ZA_{3.3},

respectivamente. Estos valores indican que las moléculas de gas no interactúan tan fácilmente con la superficie de zeolita. Cuando la cantidad de gas adsorbido aumenta la entalpía aumenta, lo que se justifica por el aumento de las repulsiones metano-metano. A medida que aumenta el contenido de polisulfuros, crece la entalpía, curvas ZA_{0,2} y ZA_{3,3}, a partir de $n_{\text{ads}} = 0.3 \text{ mmol g}^{-1}$.

El rápido aumento de la entalpía de la muestra ZA_{3,3} se debe al contenido de polisulfuros en la superficie, el cual provoca menor disponibilidad de los sitios de adsorción y más rápido se homogeneizan las interacciones.

6.2. Adsorción de dióxido de carbono

En la figura 6.2 se observa que la isoterma de adsorción de ZA aumenta bruscamente a bajas presiones y llega al equilibrio a presiones mayores a 5 bares. La isoterma es del tipo I, en este caso, a diferencia del metano, se alcanza el equilibrio cuando la cantidad adsorbida es 4.5 mmol g^{-1} . A bajas presiones las moléculas de CO₂ penetran libremente en la estructura, a través de las ventanas hacia las cavidades. Debido al momento cuadrupolar y a los dobles enlaces del gas, las moléculas interaccionan específicamente con determinados centros de adsorción [5]. A partir de 5 bares se alcanza el equilibrio, es decir que la zeolita está saturada.

Las isotermas de ZA_{0,2} y ZA_{3,3} aumentan linealmente con la presión y parecen no llegar al equilibrio incluso a una presión de 20 bares. Las isotermas de las muestras que contienen azufre podrían clasificarse como isotermas del tipo III o del tipo V, ambas isotermas son poco comunes y se caracterizan por interacciones adsorbato-adsorbente débiles [14].

La capacidad de adsorción de CO₂ en todo el intervalo de presiones estudiado, disminuye en el orden $ZA > ZA_{0,2} > ZA_{3,3}$. Dicha capacidad se relaciona, en este caso, con tres propiedades: 1) la cantidad de polisulfuros encapsulados en estructura (densidad de aniones), 2) el tipo de polisulfuros y 3) el tipo de estructura zeolítica (volumen de poro).

En cuanto a la entalpía de adsorción de CO₂ en ZA (figura 6.2 b) el valor es muy negativo (-83.56 kJ mol⁻¹) o sea que las interacciones de las moléculas del gas con el adsorbente son fuertes. La entalpía aumenta hasta un valor constante de -32.80 kJ mol⁻¹, ya que al igual que en la adsorción de metano, los sitios de adsorción más activos comienzan a llenarse hasta que la superficie se homogeneiza y finalmente se llenan los sitios de adsorción con un potencial bajo quedando solamente las interacciones entre las moléculas del gas (adsorbato-adsorbato).

La entalpía de adsorción en la ZA_{0,2}, presenta un comportamiento similar a la entalpía de adsorción del metano en la ZA, el valor máximo negativo es -39.45 kJ mol⁻¹ y se estabiliza alrededor de -20.5 kJ mol⁻¹. Las primeras moléculas de gas que entran en la estructura zeolítica interaccionan fuertemente con los sitios de adsorción y conforme la presión aumenta, la cantidad de gas aumenta y los sitios de adsorción se ocupan, hasta generar una superficie homogénea, tal y como sucede con el CH₄.

En la figura 6.2 (b) se observa que la entalpía de adsorción de ZA_{3,3} presenta un máximo en n_{ads}= 0.3 mmol g⁻¹. Cuando las primeras moléculas de gas entran a la estructura, interaccionan fuertemente, pero la entalpía aumenta hasta un valor máximo. Este aumento en la entalpía se ha reportado anteriormente en la adsorción de CO₂ en zeolitas naturales [100], en donde se atribuye el aumento a dos posibles factores: 1) superficie de adsorción heterogénea y b) interacciones adsorbato-adsorbente. En la zeolita ZA_{3,3} la superficie de adsorción no es heterogénea porque los aniones están encapsulados regularmente. Hay que recurrir entonces a la segunda propuesta. Es decir que en la zeolita ZA_{3,3} las cargas locales se modifican, generando otro tipo de interacción entre los cuadrupolos de la molécula de CO₂ y los cationes de sodio.

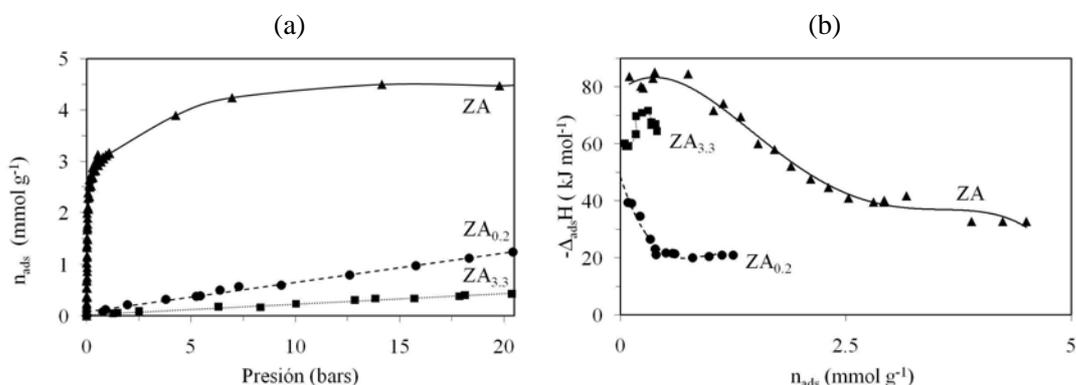


Figura 6.2. Isothermas (a) y entalpías (b) de adsorción de dióxido de carbono en ZA, ZA_{0.2} y ZA_{3.3} a 303 K.

6.3. Adsorción de propino

La adsorción de C₃H₄ en la estructura tipo cancrinita de ZA_{3.3} no es posible debido a efectos estéricos: el tamaño de las moléculas de gas es grande (4.8 Å) y no penetran por las ventanas de la estructura zeolítica (2.2 y 4.0 Å). Por lo tanto, en la figura 6.3 se muestran solamente las isothermas y las entalpías de adsorción de propino en ZA y ZA_{0.2}.

La isoterma de adsorción de propino en la zeolita A aumenta hasta un valor constante de 0.12 mmol g⁻¹; es una isoterma tipo I típica de un material microporoso. La adsorción de propino es más difícil si se compara con la del CH₄ o la del CO₂, debido a los impedimentos estéricos y a las fuertes interacciones que pueden surgir entre los cationes o los aniones de la zeolita y los electrones pi de la molécula [11]. La isoterma de ZA_{0.2} aumenta de forma lineal y no se observa un equilibrio. Sin embargo, a pesar de los polisulfuros que contiene la estructura, el propino se adsorbe 50.83 % menos que en la ZA para una presión de 3 bares. Es posible que a mayores presiones la cantidad de propino siga en aumento.

Las entalpías de adsorción de propino en la ZA y en la ZA_{0.2} (figura 6.3 b) permanecen constantes, en este caso la interacción de las moléculas de propino que se adsorben es la misma a cualquier presión. El valor de la entalpía de adsorción de ZA es -

11.7 kJ mol⁻¹ y de ZA_{0.2} es -72.2 kJ mol⁻¹, esta gran diferencia se debe a la fuerte interacción de las moléculas de propino en la zeolita que contiene los aniones de azufre.

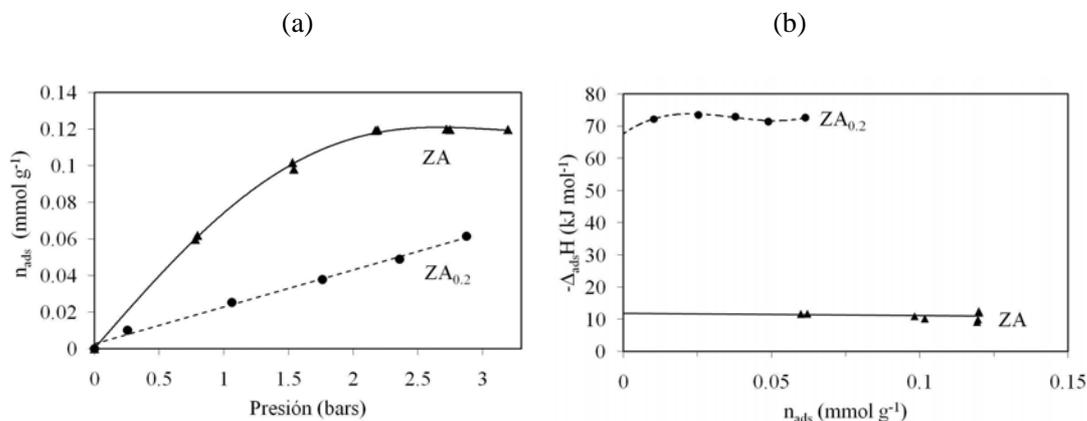


Figura 6.3. Isothermas (a) y entalpías (b) de adsorción de propino en ZA y ZA_{0.2} a 303 K.

En las tablas 6.1 y 6.2 se presentan los resultados obtenidos a partir de las isothermas y las entalpías de adsorción. En la tabla 6.1 se compara la cantidad de gas adsorbida a la máxima presión de cada experimento y en la tabla 6.2 la entalpía de adsorción a la mínima cantidad de gas adsorbida, es decir, cuando las moléculas de gas interactúan fuertemente con la estructura. Estos valores dependen de las características de los adsorbentes, como son: la homogeneidad de la superficie, la cantidad de aniones de azufre y de cationes de sodio, el tipo de estructura, y las modificaciones de las cargas locales [8].

	ZA	ZA _{0.2}	ZA _{3.3}
CH ₄	1.96 (100 %)	0.79 (40 %)	0.92 (47 %)
CO ₂	4.47 (100%)	1.25 (28%)	0.42 (10 %)
C ₃ H ₄	0.12 (100 %)	0.06 (51 %)	–

Tabla 6.1. Máxima adsorción en mmol g⁻¹ de metano, dióxido de carbono y propino en ZA, ZA_{0.2} y ZA_{3.3}, y porcentaje relativo de adsorción referido a ZA.

	ZA	ZA _{0.2}	ZA _{3.3}
CH ₄	-51.19	-22.14	-30.67
CO ₂	-83.57	-39.46	-60.27
C ₃ H ₄	-11.67	-72.22	-

Tabla 6.2. Entalpías de adsorción en kJ mol⁻¹ a grados de cobertura pequeños.

Capítulo 7

Discusión

En los capítulos anteriores se presentaron los resultados obtenidos en la caracterización de las zeolitas usadas en la síntesis y encapsulamiento de polisulfuros. También se estudió la estabilidad térmica y la estabilidad al tratamiento con ácidos. Los materiales obtenidos se utilizaron como adsorbentes de CH_4 , CO_2 y C_3H_4 . En este capítulo se interpretarán y discutirán estos resultados, se propondrán modelos y mecanismos que explican el cambio estructural de las zeolitas, la oclusión de polisulfuros en las cavidades zeolíticas, la estabilidad de los materiales preparados a baja temperatura de síntesis y las propiedades de adsorción de zeolita A y cancrinita cuando contienen polisulfuros.

7.1. Resumen de resultados

La tabla 7.1 contiene los resultados más importantes de la síntesis de polisulfuros en zeolita clinoptilolita natural, en clinoptilolita intercambiada con sodio y en zeolita A. Se encontró que la estructura cambia en función de la relación molar de los reactivos (S/Na_2CO_3). Se seleccionaron tres muestras en función de las características estructurales para el estudio térmico, ácido y de adsorción de CH_4 , CO_2 y C_3H_4 . La primera fue ZA que tomó como referencia para compararla con las muestras que contienen azufre ($ZA_{0,2}$ y $ZA_{3,3}$). La muestra $ZA_{0,2}$ con estructura LTA pierde los polisulfuros a 800 °C aproximadamente y la muestra $ZA_{3,3}$ con estructura tipo CAN no pierde los polisulfuros incluso a temperaturas mayores a 900 °C. Los resultados de la estabilidad térmica también se presentan en la tabla 7.1.

Estudios detallados (DRX, FDR y UV-Vis en función de la temperatura) dieron como resultado que la estructura de la zeolita cuando contiene polisulfuros es más resistente a la temperatura que la zeolita A.

La estabilidad al tratamiento ácido se determinó con HCl y HNO_3 y se encontró que la zeolita A se destruye y se forma un material amorfo, cuyo orden estructural se mantiene sólo a primeros vecinos. Cuando las muestras contienen polisulfuros la estructura

también se destruye, pero, el orden a primeros vecinos es diferente. De acuerdo con los resultados, en la muestra $ZA_{3.3}$ se define menos la distancia Al-O cuando se trató con HCl en comparación con las otras dos muestras ($ZA_{3.3} > ZA_{0.2} \approx ZA$): porque el aluminio deja de estar coordinado tetraédricamente. No se observa el mismo comportamiento con el HNO_3 ($ZA_{3.3} \approx ZA > ZA_{0.2}$). El orden también se conserva a primeros y segundos vecinos en las muestras que contienen azufre en la forma: $ZA_{0.2} > ZA_{3.3} > ZA$, para HCl y $ZA_{0.2} \approx ZA > ZA_{3.3}$ para HNO_3 .

Na_2CO_3/S Inicial	Muestra	Compuestos cristalinos (DRX)	Si/Al (EDX)	Color	Estabilidad térmica (°C) (ATG)	% relativo de S_3^- (UV-Vis)
—	ZC	HEU	4.82	beige	730	—
	ZCNa	HEU	4.89	beige	—	—
	ZA	LTA	1.02	blanco	800	—
0.2	$ZC_{0.2}$	HEU y albita	3.05	gris	800	nd
	$ZCNa_{0.2}$	HEU y albita	3.07	gris	800	—
	$ZA_{0.2}$	LTA	1.02	verde	—	21.82
3.3	$ZC_{3.3}$	HEU y albita	3.06	gris	750	nd
	$ZCNa_{3.3}$	HEU y albita	3.05	gris	—	—
	$ZA_{3.3}$	CAN	1.10	azul	> 900	46.05

HEU es la familia de zeolitas a la que pertenece la clinoptilolita, LTA es la familia a la que pertenece la zeolita A y CAN es la familia a la que pertenece la zeolita cancrinita. nd, existe pero no se determinó ya que la banda no está bien definida.

Tabla 7.1. Resumen de los resultados de la síntesis de polisulfuros en zeolita clinoptilolita (natural e intercambiada con sodio) y zeolita A.

La tabla 7.2 muestra los resultados de la máxima adsorción y entalpía a bajo grado de cobertura (adsorción de las primeras moléculas) de los diferentes gases en las muestras seleccionadas. La cantidad adsorbida del gas no polar (metano) sigue la tendencia $ZA > ZA_{3.3} > ZA_{0.2}$ desde 0 hasta 28.5 bares. La entalpía de adsorción depende de la cantidad adsorbida, cuando entran las primeras moléculas de gas la entalpía de ZA es mayor que la de $ZA_{3.3}$ y que la de $ZA_{0.2}$ ($ZA > ZA_{3.3} > ZA_{0.2}$). Cuando n_{ads} es igual a 0.1 mmol g^{-1} $ZA_{3.3}$ tiene la entalpía más alta, seguida de ZA ($ZA_{3.3} > ZA > ZA_{0.2}$), a 0.3 mmol g^{-1} la entalpía de todas la muestras es aproximadamente igual. Finalmente a $n_{ads} > 0.3 \text{ mmol g}^{-1}$ la tendencia es $ZA_{0.2} > ZA > ZA_{3.3}$.

Si la molécula de gas tienen un momento cuadrupolar y un doble enlace (dióxido de carbono) entonces la cantidad adsorbida aumenta en forma $ZA \gg ZA_{0.2} > ZA_{3.3}$ en todo el intervalo de presión estudiado (0 - 20 bares). La entalpía de las muestras cambia según la relación $ZA > ZA_{3.3} > ZA_{0.2}$. Cuando la molécula de gas es polar (propino), ZA adsorbe aproximadamente el doble de la cantidad adsorbida de $ZA_{0.2}$. La entalpía de $ZA_{0.2}$ es mucho mayor que la de ZA. La muestra $ZA_{3.3}$ no adsorbe propino ya que el tamaño de las ventanas de la estructura cancrinita son menores que las de la estructura LTA y el propino debido a su tamaño no tiene acceso a las cavidades.

Muestra	Adsorción (mmol g ⁻¹)			Entalpía (- kJ mol ⁻¹)		
	CH ₄	CO ₂	C ₃ H ₄	CH ₄	CO ₂	C ₃ H ₄
ZC	0.70*	2.20**	—	—	36.50**	—
ZCNa	0.20*	1.90*	—	—	—	—
ZA	1.96	4.47	0.12	51.19	83.57	11.65
$ZA_{0.2}$	0.79	1.25	0.06	22.14	39.46	72.22
$ZA_{3.3}$	0.92	0.42	0.00	30.67	60.27	—

Tabla 7.2. Resumen de los resultados de la adsorción de gases en zeolitas. * y ** Datos obtenidos de trabajos publicados [1, 2, respectivamente].

7.2. Efecto de la relación Na₂CO₃/S

7.2.1. En el tipo y cantidad de polisulfuros

La cantidad y el tipo de polisulfuros dependen de la relación molar de reactivos utilizada [72, 41]. Kowalak y col. [41] reportan que si la relación entre el carbonato de sodio y el azufre está entre 0 y 0.2 el resultado es una zeolita con estructura LTA color verde con mezcla de polisulfuros S_2^- y S_3^- . Cuando la relación Na₂CO₃/S está entre 0.2 y 0.6 la zeolita tendrá estructura SOD y color verde o turquesa, es decir una combinación de S_2^- , S_3^- y S_4^- . La muestra $ZA_{0.2}$ puede compararse con el primer resultado de Kowalak y col., no obstante, la muestra $ZA_{3.3}$ esta fuera de los límites en la relación molar reportada. En ninguno de los materiales sintetizados en este trabajo existió evidencia del polisulfuro S_4^- . La síntesis de S_4^- requiere condiciones de síntesis específicas, es decir, atmosfera controlada (N₂) y temperaturas superiores a 750 °C [40].

El aumento en la cantidad de carbonato favorece la formación de S_3^- y desfavorece la formación de S_2^- , figura 7.1. Cabe enfatizar, que las muestras se prepararon con la misma cantidad de azufre por gramo de zeolita (20 %) y la cantidad de carbonato fue la que se varió, lo que modifica la relación molar Na_2CO_3/S . La relación S_3^-/S_2^- aumenta en función de la relación Na_2CO_3/S , a pesar de que la cantidad relativa de S_2^- disminuye. Es decir, que la cantidad de S_3^- es mayor que la de S_2^- y es determinante en el cociente S_3^-/S_2^- .

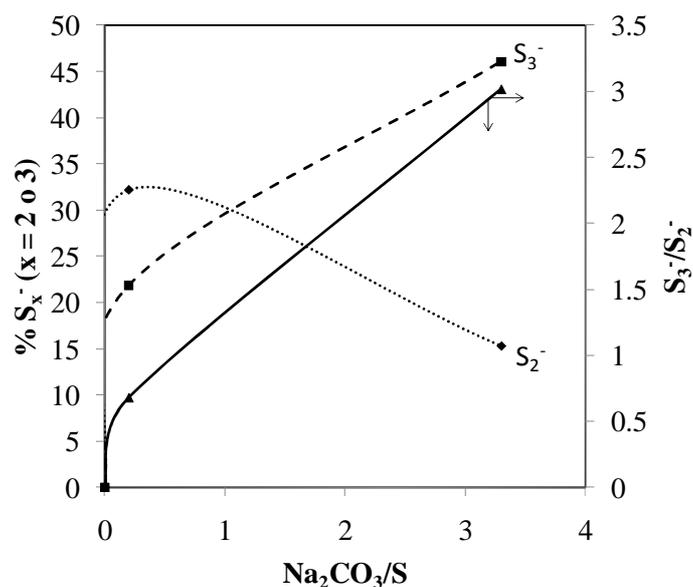


Figura 7.1. Cantidad relativa de polisulfuros en función de la relación de reactivos de las muestras preparadas a partir de zeolita A.

Pese a que en la gráfica de la figura 7.1 la curva tiene una pendiente positiva tanto para el porcentaje relativo de S_3^- , como para el cociente S_3^-/S_2^- , existe un límite para la cantidad máxima de azufre que admite una estructura zeolítica. Dicho límite está en función de la cantidad de polisulfuros que pueden alojarse en las cavidades, el cual a su vez está determinado por el tamaño de éstas y las interacciones entre las cargas negativas de los aniones de azufre y las cargas positivas de los cationes de compensación. Según trabajos publicados [33], cada cavidad sodalita puede retener una molécula de polisulfuro S_x^- ($x = 2$ o 3 , figura 7.2). Entonces, la concentración de polisulfuros es proporcional a la cantidad de cavidades ocupadas.

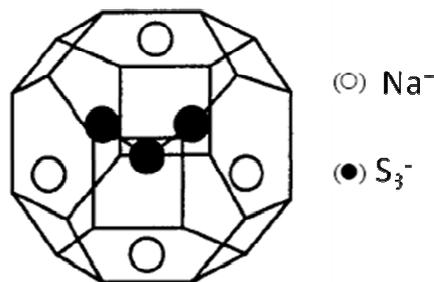


Figura 7.2. S_3^- rodeado por cationes de sodio y encapsulado en una cavidad sodalita [5].

7.2.2. En la estructura de las zeolitas

Nuestros resultados claramente indican un cambio estructural, en efecto, se sabe que bajo ciertas condiciones (temperatura, presión, composición química, entre otras) las zeolitas cambian de estructura [71, 101 - 104]. Por ejemplo, la zeolita A calentada en atmosfera de aire, se transforma en carnegeita a temperaturas entre 800 y 900 °C, a su vez esta estructura se transforma en nefelina a temperaturas superiores a 900 °C [101 - 104]. En contacto con una solución saturada de iones K^+ , los iones sodio se intercambian por potasio, cuando el sólido se calienta a 960 °C se forma $KAlSiO_4$ con una estructura tipo caliofelinit, si la temperatura continúa aumentando aparece una estructura tipo calcita [101, 103]. Otras zeolitas como la mordenita y la clinoptilolita no se transforman en un compuesto cristalino cuando se calientan en aire durante largos periodos inclusive a muy altas temperaturas, más de 900 °C y más de 1000 °C, respectivamente [102]. Los resultados expuestos se obtuvieron en aire por un lado y en presencia de agua por el otro, pero en un sistema cerrado. El único artículo publicado que puede compararse con nuestra investigación es el de Barnes y col. [71]. Dichos investigadores llevaron a cabo su estudio en un sistema abierto y sellado. Sus resultados desembocan en un mecanismo de cuatro pasos para el cambio estructural de zeolita durante la síntesis hidrotérmica.

1. Disolución de la zeolita A,
2. Formación de una solución saturada de sodalita como resultado de la disolución de la zeolita A,
3. nucleación de la sodalita y

4. proceso simultáneo de crecimiento de núcleos de sodalita y disolución de partículas de zeolita A.

Hay que recalcar que a diferencia de Barnes y col. [71] en este trabajo la síntesis se realizó en ausencia de agua. Es más, tanto la zeolita A como el carbonato de sodio se sometieron a un proceso de evacuación calentando la mezcla a 150 °C en vacío, el azufre por su parte sólo se desgasó a temperatura ambiente. Por lo tanto, el mecanismo de Barnes y col. no es válido en la síntesis térmica en ausencia de agua que es la que se llevó a cabo en este trabajo. Aunque por un lado los resultados del ATG muestran que la estructura está totalmente deshidratada a 150 °C, el agua de cristalización permanece. Se podría argüir que dicha agua puede reaccionar con el azufre o puede formar según el mecanismo de Barnes y col. la disolución de la red, los resultados indican que ni lo uno, ni lo otro sucede y que es la presión el factor determinante en el cambio estructural.

En efecto, en ausencia de agua no se forma una disolución, la presión generada por los gases (CO, CO₂ y/o SO₂) y la temperatura de la síntesis provoca el cambio estructural. Cuando la relación Na₂CO₃/S aumenta, el cambio estructural se favorece, esto se debe a que la energía que se desprende debido a la reacción entre el carbonato de sodio y el azufre es suficiente para que ocurra el reacomodo y para formar otra estructura. Posteriormente se proponen las reacciones que se llevaron a cabo en la formación de polisulfuros y se compara la energía requerida para el cambio estructural con la energía producida por la reacción cuando se forman los polisulfuros.

7.3. Efecto de la relación Si/Al en la introducción de polisulfuros en las cavidades zeolíticas

El encapsulamiento y el cambio estructural de diferentes zeolitas, tanto sintéticas como naturales, se ha probado con anterioridad. Usando los resultados reportados y los de este trabajo, pueden proponerse las características de las zeolitas para la generación y el encapsulamiento de polisulfuros.

Autores como Gobeltz y col. [15]; y Booth y col. [39] dedicaron su investigación a la formación de polisulfuros en zeolitas usando como reactivos caolín, azufre y carbonato de sodio. En este tipo de síntesis la formación de la red zeolítica se genera debido a las condiciones de presión y de temperatura, que a su vez permiten la formación de polisulfuros. Así, las especies de azufre que se generan quedan encapsuladas y se estabilizan en los materiales formados. A diferencia de esta síntesis, cuando se usa como precursor una zeolita, pueden ocurrir dos cosas; la primera es similar a lo que ocurre con el caolín, la presión y temperatura de síntesis provocan un cambio estructural a sodalita y los polisulfuros quedan encapsulados en las cavidades, es decir, que la zeolita cambia de estructura durante la reacción entre el azufre y el carbonato de sodio. Un segundo resultado, es cuando la zeolita de partida no cambia de estructura, es decir, que los polisulfuros se difunden y se estabilizan en las cavidades 6R [15, 17, 18, 38, 40, 42].

La tabla 7.3, resume las características estructurales de algunas zeolitas utilizadas para el encapsulamiento de polisulfuros y los resultados obtenidos durante la síntesis de ultramarinos. Para dicha comparación se tomaron en cuenta los resultados donde la relación molar entre el azufre y el carbonato de sodio es similar. Sin embargo, no en todos los casos se ha usado azufre y carbonato de sodio para la formación de polisulfuros, como en el caso de las faujasitas. Otro factor determinante es la temperatura de síntesis, que también se reporta en la tabla para cada material. En las zeolitas con relación Si/Al mayor a 3 (clinoptilolita y mordenita), no se encapsulan los polisulfuros y no se forma sodalita (tabla 7.4). Incluso se ha propuesto el aumento de la relación Si/Al para favorecer el cambio estructural, sin embargo, no es suficiente agregar una fuente de aluminio durante la síntesis para lograr la transformación [40].

De la comparación de todas estas características es posible predecir las propiedades de una zeolita para considerarla un buen candidato en la síntesis y en el encapsulamiento de polisulfuros. Para obtener un material tipo sodalita, es necesario entonces, que la relación Si/Al sea menor o igual a 3, y no importa si el material está constituido por canales o cavidades. Si se busca ocluir polisulfuros y conservar la estructura del material de partida, éste deberá estar constituido por cavidades tipo sodalita o cancrinita. Ambas conclusiones son independientes del sistema cristalográfico, del tipo de

anillos que forman la red y del tipo de cationes de compensación. Los cationes de compensación sólo tienen efecto en la tonalidad de los materiales obtenidos y no en el color [39].

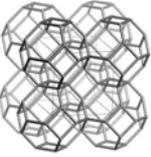
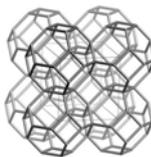
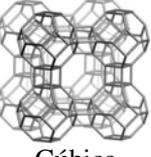
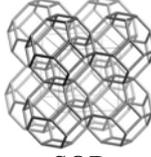
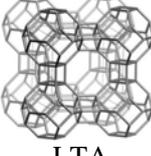
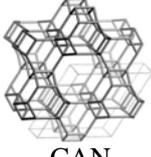
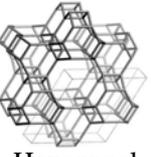
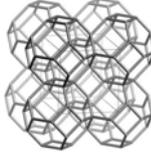
Zeolita	Estructura y relación Si/Al	Cavidades	Preparación de polisulfuros	Color, aniones de azufre y referencia	Estructura
Sodalita (SOD)	 Cúbica Si/Al = 1.0	Sod 	$\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{S} = 3.3$ T = 500 °C	azul (S_3^-) [15]	 SOD
Zeolita A (LTA)	 Cúbica Si/Al = 1.0	Sod  lta  d4r 	$\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{S} = 3.3$ T = 800 °C	azul (S_3^-) [40]	 SOD
			$\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{S} = 0.1, 0.15, 0.2$ T = 280 °C	verde ($\text{S}_2^- + \text{S}_3^-$) [18 y 19]	 LTA
			$\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{S} = 3.3$ T = 280 °C	verde ($\text{S}_2^- + \text{S}_3^-$) [19]	 CAN
Cancrinita (CAN)	 Hexagonal Si/Al = 1.0	Can 	$\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{S} = 3.3$ T = 500 °C	azul (S_3^-) [38]	 SOD
			$\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{S} = 3.3$ T = 500 °C	amarillo (S_2^-) [38]	 CAN

Tabla 7.3. Resumen de las características estructurales de zeolitas sintéticas usadas en la formación y encapsulamiento de polisulfuros.

Zeolita	Estructura y relación Si/Al	Cavidades	Preparación de polisulfuros	Color, aniones de azufre y referencia	Estructura
Zeolita X o Y (FAU)	 Cúbica Si/Al = 2.3	Sod D6r 	Impregnación con $\text{Na}_2\text{S}_n(\text{ac})$ $T = 850\text{ }^\circ\text{C}$	azul (S_3^-) [42]	 SOD
			Impregnación con $\text{NaS}_n(\text{ac})$ $T = 850\text{ }^\circ\text{C}$ evacuación a $300\text{ }^\circ\text{C}$	rosa (S_4^-) [42]	 FAU
Erionita (ERI)	 Hexagonal Si/Al = 3.0	Can d6r 	$\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{S} = 0.4$ $T = 800\text{ }^\circ\text{C}$	verde ($\text{S}_2^- + \text{S}_3^-$) [17]	 SOD
			$\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{S} = 0.4$ $T = 500\text{ }^\circ\text{C}$	Azul (S_3^-) [17]	 ERI

Continuación de la tabla 7.3.

Por lo tanto, el cambio estructural y el contenido de polisulfuros en la red dependen básicamente de tres factores:

- 1) la relación molar de los reactivos,
- 2) el tipo de zeolita y
- 3) la relación molar de los reactivos (zeolita, S y Na_2CO_3).

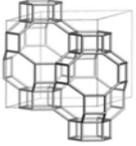
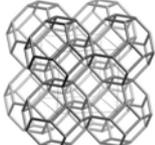
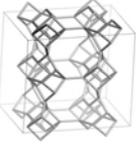
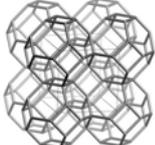
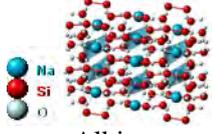
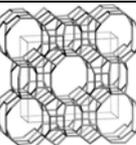
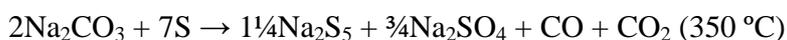
Zeolita	Estructura y relación Si/Al	Cavidades	Preparación de polisulfuros	Color, aniones de azufre y referencia	Estructura
Chabasita (CHA)	 Trigonal Si/Al = 2.0	cha  d6r 	Na ₂ S ₃ : agente reductor (30:40) T = 850 y 650 °C	Azul (S ₃ ⁻) [40]	 SOD
Estilbita (STI)	 Monoclinica Si/Al = 2.6	canales sti  bre 	Na ₂ S ₃ : agente reductor (60:30) T = 850 y 650 °C	Azul (S ₃ ⁻) [40]	 SOD
Clinoptilolita (HEU)	 Monoclinica Si/Al = 4.0	bre  y canales	Na ₂ S ₃ : agente reductor (20:33) T = 600 °C	Beige [40]	Desconocida
			Na ₂ CO ₃ /S = 0.2, 3.3 T = 280 °C	Gris [*]	 Albita
Mordenita (MOR)	 Ortorrómbica Si/Al = 5	mor  y canales	Na ₂ S ₃ : agente reductor (30:30) T = 850 °C	Blanca [40]	Desconocida

Tabla 7.4. Resumen de las características estructurales de zeolitas naturales usadas en la formación y encapsulamiento de polisulfuros (* Resultado de este trabajo).

7.4. Mecanismo de formación de polisulfuros en las cavidades zeolíticas

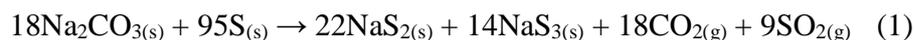
7.4.1. Cuando la relación Na₂CO₃/S es igual a 0.2

Como se mencionó en los antecedentes, existen reacciones reportadas para la formación de polisulfuros a partir de la mezcla de azufre y carbonato de sodio, por ejemplo [43]:



También se dijo, que no existe un mecanismo propuesto para la formación de polisulfuros en zeolitas ya que ni la difusión de polisulfuros, ni el cambio estructural de la zeolita están explicados [17, 40]. Usando los resultados obtenidos es posible proponer un mecanismo para el cambio estructural y la oclusión de polisulfuros [19]. Cuando la relación entre $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{S}$ es igual a 0.2, la estructura de la zeolita A comienza a cambiar, pero el compuesto que se observa mayoritariamente es la estructura LTA. La cantidad de azufre en exceso es alta y de acuerdo con el difractograma, no se observan picos característicos de carbonato de sodio, lo que indica que la reacción del carbonato fue completa o que se eliminó en los lavados. El mecanismo entonces, puede describirse según tres pasos:

1. El azufre reacciona con el carbonato de sodio y se forman los polisulfuros. En los espectros UV-Vis se observan las bandas características de S_2^- y S_3^- aunque otros polisulfuros como S_5^{2-} podrán estar presentes en la estructura, pero debido a que no son especies coloridas, no se observan bandas extras en el espectro. La relación $\text{S}_2^-/\text{S}_3^-$ fue igual a 1.6, este resultado coincide con la relación molar propuesta en la reacción (1). En el espectro IR aparece una banda poco intensa a 1130 cm^{-1} , que corresponde al enlace S-O. La presión dentro de las cápsulas se debe al CO_2 y al SO_2 gaseosos.



2. Difusión de los polisulfuros en las cavidades sodalita. El diámetro cinético de S_3^- no ha sido publicado, sin embargo, es posible usar el diámetro del SO_2 ($D = 3.6 \text{ \AA}$) como primera aproximación. A temperatura ambiente las moléculas no pueden entrar en las cavidades sodalita, ya que el tamaño de las ventanas para acceder a dichas cavidades es aproximadamente igual a 3.0 \AA . Cuando la temperatura aumenta las ventanas se agrandan debido a la vibración de los enlaces y entonces los aniones de azufre pueden penetrar las ventanas. Por dinámica molecular se ha estudiado la vibración y el alargamiento de los enlaces y se ha determinado que a una temperatura de $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ la

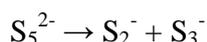
distancia entre los enlaces puede aumentar hasta 0.155 Å [99, 105]. Otro efecto que podría cambiar esta distancia es la presión que se genera dentro de la cápsula, la cual favorece la difusión. Cuando la muestra se analizó en ATG/ATD se observó un pico a 850 °C, que se asignó a la pérdida de polisulfuros, nuevamente la estructura se relaja debido a la vibración de los enlaces y los polisulfuros se difunden ahora abandonando la estructura zeolítica.

3. Finalmente, cuando la temperatura decrece, existe un efecto de templado, ya que la temperatura decrece muy rápidamente de tal modo que se impide la salida de los polisulfuros y éstos quedan atrapados en las cavidades sodalita de la zeolita.

7.4.2. Cuando la relación $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{S}$ es igual a 3.3

A diferencia de la muestra $\text{ZA}_{0.2}$, cuando la relación $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{S}$ aumenta (muestra $\text{ZA}_{3.3}$) la estructura de la zeolita A cambia y el mecanismo puede describirse con los siguientes pasos:

1. Reacción entre el azufre y el carbonato de sodio. Como en el difractograma se observan picos poco intensos característicos del compuesto Na_2SO_4 y en los espectros UV-Vis e IR hay evidencia de la formación de S_2^- y S_3^- , la reacción de formación de los polisulfuros es una reacción de desprotonación de azufre (reacción 2).



Utilizando los valores de entalpía de formación estándar reportados para cada compuesto de la reacción 2, es posible determinar, de forma teórica, la entalpía de reacción (tabla 7.5). Se puede comparar el valor de entalpía de reacción con la energía de activación reportada para el cambio de zeolita A a hidroxisodalita que es de 104 kJ mol^{-1} [76, 106], y con otros datos de energía de activación, por ejemplo, la disolución de sodalita ($12 - 16 \text{ kJ mol}^{-1}$ [107]), o bien el crecimiento de cristales de sodalita (30 kJ mol^{-1} [108]), o el crecimiento de cristales de cancrinita ($53 - 60 \text{ kJ mol}^{-1}$ [109]). Aunque el cambio estructural

no es el mismo y no se determinó la energía necesaria para el cambio estructural de zeolita A a cancrinita, pueden tomarse estos valores como una aproximación. La energía que se desprende de la reacción entre el azufre y el carbonato de sodio, es suficiente para cambiar la estructura, formar los polisulfuros y aumentar el tamaño de los cristales de la zeolita. Las distribuciones del tamaño de partícula que se presentaron en el capítulo 4, en donde se vio que hay un 20 % de partículas cuyo tamaño es mayor a 4 μm , corroboran esta afirmación. No se presentó la entalpía de la reacción (1) debido a que no existen valores reportados para la formación de las especies NaS_2 y NaS_3 .

Compuesto	$\Delta H_f^\circ(\text{kJ mol}^{-1})$	Referencia
$\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{s})$	-1130.7	110
$\text{S}(\text{s})$	0.0	110
$\text{Na}_2\text{S}_5(\text{s})$	21.9	111
$\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{s})$	-1387.1	110
$\text{CO}_2(\text{g})$	-393.5	110

Tabla 7.5. Valores de entalpía de formación de los compuestos involucrados en la reacción 2.

2. El azufre en exceso reacciona con el agua intracristalina alrededor de 250 °C y la estructura LTA se transforma en una estructura tipo CAN.

Cuando se comparan los resultados de difracción con los de EDX, el contenido de azufre en la superficie es mayor que el contenido de azufre en el volumen. Se entiende por superficie en estas medidas la capa externa con una profundidad de 40 nm. Este resultado es indicativo de que la difusión del azufre al interior de la estructura no fue completa. A temperaturas menores a 250 °C los termogramas presentan pérdidas de peso que se atribuyen al azufre sin reaccionar. El área del pico de ATD correspondiente al azufre fue 6.3 y el porcentaje relativo que se obtuvo en UV-Vis fue 5.5 %, ambos valores son congruentes con la reacción propuesta y determinan la cantidad de azufre sin reaccionar en la estructura zeolítica.

3. Difusión de los aniones de azufre. Al igual que en la muestra $\text{ZA}_{0.2}$, los polisulfuros se difunden debido al agrandamiento de las ventanas de la zeolita cuando la muestra se

calienta y se expone a la presión generada por los gases dentro de la cápsula. La cavidad equivalente a la sodalita en la estructura CAN es la cancrinita, pero las dimensiones son menores, y los polisulfuros quedan mejor confinados en el interior de dicha cavidad.

4. Oclusión de los polisulfuros en las cavidades cancrinita por efecto del enfriamiento rápido. Cuando la temperatura decrece el tamaño de las ventanas vuelve a los valores iniciales y por lo tanto los polisulfuros no consiguen escaparse de la estructura. El ATG de esta muestra a temperaturas altas no muestra una pérdida de peso, es decir, que el material preparado es altamente estable cuando aumenta la temperatura y no se pierden los polisulfuros.

Se podría proponer otro mecanismo en el que el azufre tendría el papel de una plantilla alrededor de la cual cristalizarían las cavidades CAN, esta prehipótesis se debe descartar dado que la cantidad de azufre no es suficiente para transformar toda la estructura.

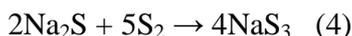
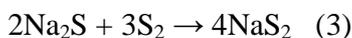
7.5. Estabilidad de la zeolita A y de la zeolita cancrinita con polisulfuros

7.5.1. Térmica

Anteriormente se dijo que el efecto de la temperatura en la síntesis es determinante en la concentración de polisulfuros y por lo tanto en el color de las muestras. En este estudio se logró disminuir la temperatura de síntesis de 340 [18] a 280 °C, para la formación de pigmentos ultramarinos usando como reactivos el carbonato de sodio y el azufre.

Empero, es posible cambiar la concentración relativa de los polisulfuros una vez encapsulados en la estructura zeolítica. Gobeltz y col. [33] reportaron la variación en la concentración relativa de aniones de azufre en función de la temperatura, la cual depende de los aniones S_4^{2-} que se forman a 260 °C en las cavidades zeolíticas y que quedan sin reaccionar. El aumento en la temperatura provoca una reacción en la cual se generan tanto especies reducidas (S^{2-}) como especies más oxidadas (S_3^- y S_2^-) de azufre. A temperaturas alrededor de 600 °C el vapor de azufre compuesto principalmente por cadenas pequeñas de

azufre (S_2 o S_3) entran en la cavidad sodalita y son susceptibles de reaccionar con S^{2-} para formar más S_2^- o S_3^- (reacciones 3 ó 4).



El mecanismo en el cual los aniones S^{2-} se transforman en S_2^- o S_3^- involucra moléculas de agua. Aunque en la etapa inicial de la preparación de los materiales, el agua se eliminó mediante calentamiento en vacío, en una segunda etapa de síntesis los productos se lavaron para eliminar el carbonato de sodio presente por lo tanto se rehidrataron. En esta etapa se generan los hidruros que balancean las cargas en exceso tal y como se propuso en la pagina 75. Cuando las muestras se analizaron en ATG, se determinó que el porcentaje de agua en las muestras fue aproximadamente 10 % en las estructuras LTA y 4 % en la estructura CAN. Las moléculas de agua se pueden encontrar en la gran cavidad o en la cavidad sodalita (LTA) o en la cavidad cancrinita (CAN). La energía necesaria para llevar a cabo la reacción de S^{2-} , es provista por especies SO_2 o HS gaseosas que se forman dentro de las cavidades cuando las cadenas de azufre reaccionan con agua (reacciones 5, 6 y 7). Está demostrado que la reacción se favorece con el llenado de las cavidades por otras especies [33].



En este trabajo, hasta el momento se han propuesto las reacciones y se ha explicado por qué aumenta la intensidad del color de los sólidos (o bien, la concentración de polisulfuros). Además, se logró sintetizar materiales cuya estabilidad depende de la estructura. Cuando los polisulfuros se encapsulan en la estructura LTA, la estructura se

mantiene hasta 900 °C, sin embargo los polisulfuros se liberan a 850 °C aproximadamente. Al igual que en el mecanismo de oclusión de los aniones, cuando aumenta la temperatura, hay una vibración de los enlaces y los polisulfuros se difunden hacia afuera de las cavidades. El parámetro de red disminuye en 3 etapas (figura 7.3), primero hay un exceso de agua y las moléculas en la gran cavidad que interaccionan débilmente con la red zeolítica se pierden a temperaturas menores a 200 °C, el parámetro se estabiliza hasta 400 °C, debido a que en esta etapa todavía no se tiene la energía suficiente para llevar a cabo la siguiente reacción. En la segunda etapa (400 - 600 °C), las moléculas de agua confinadas en las cavidades sodalita, reaccionan con las cadenas de azufre y se libera SO₂ y/o HS, lo que disminuye más el parámetro de red. Finalmente en la tercera etapa, a 700 °C los polisulfuros comienzan a difundirse y salen de las cavidades zeolíticas. Las distancias interatómicas calculadas con la función de distribución radial, reproducen este resultado, ya que en las muestras tratadas a 900 °C las distancias son similares a las distancias calculadas para la muestra ZA (zeolita de partida).

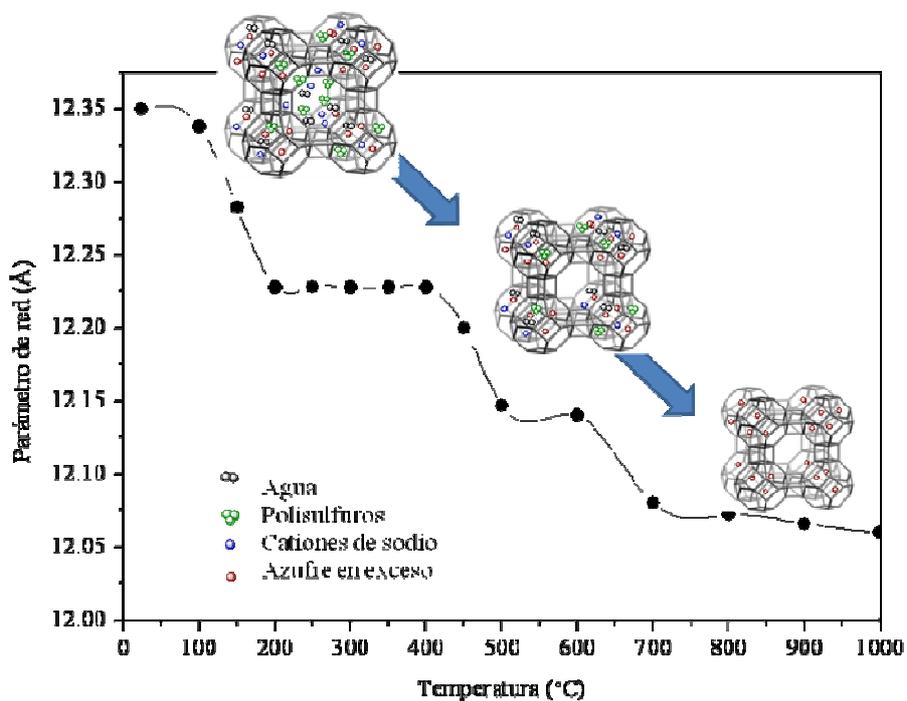


Figura 7.3. Esquema de eliminación de polisulfuros en función de la temperatura.

Cuando la estructura es tipo cancrinita los polisulfuros quedan atrapados en las cavidades cancrinita, que como se explicó anteriormente, se forman durante la síntesis. A alta temperatura (900 °C) la estructura se conserva y la intensidad del color aumenta. La estabilidad de los polisulfuros se debe al confinamiento de éstos, la cavidad cancrinita es de menor tamaño en comparación con la cavidad sodalita, cuando el azufre en exceso reacciona se favorece la formación de S_2^- y S_3^- dentro de las cavidades. Entonces la cavidad queda completamente llena y no es posible que los polisulfuros se salgan debido a las vibraciones de los enlaces por efecto de la temperatura. Cuando se analizó la variación de los parámetros de red y de las distancias interatómicas en función de la temperatura no se encontraron diferencias significativas.

En contraste con la alta estabilidad térmica, las muestras (850 °C para LTA y > 900 °C para CAN) no son estables al tratamiento ácido. No obstante, la incorporación de aniones en posiciones específicas de la zeolita, le confiere a la estructura un cierto grado de estabilidad, ya que primero reaccionan los polisulfuros con el ácido protegiendo el aluminosilicato de la pérdida de aluminio. Este resultado es más notable cuando la estructura de la zeolita en la que se ocluyen los polisulfuros, es cancrinita.

Estos mecanismos explican por qué en la clinoptilolita no se logró retener azufre, en efecto, la formación y el encapsulamiento de los polisulfuros depende de la formación de cavidades sodalita o la existencia de éstas en la zeolita de partida. La composición química de la clinoptilolita o de la albita y la ausencia de cavidades, no permiten el cambio estructural. A pesar de que se forman los polisulfuros durante la reacción entre el azufre y el carbonato de sodio, estas especies son altamente reactivas cuando no están confinadas y reaccionan con el oxígeno liberándose de los canales de la clinoptilolita.

7.5.2. Ácida

La estabilidad de las muestras al tratamiento con ácido nítrico y ácido clorhídrico es nula comparada con otros pigmentos como el azul maya [96, 97]. Sin embargo, se ha demostrado que la presencia de polisulfuros en la red zeolítica estabiliza la estructura manteniendo el orden a corto alcance y protegiendo al aluminio. Los polisulfuros reaccionan preferencialmente con los aniones de azufre. La muestra $ZA_{3,3}$ es la más

resistente, es decir, que las especies S^{3-} reaccionan con los ácidos y el aluminio queda “protegido” del ataque ácido. Es de esperarse entonces que un mayor contenido de S_3^- genere materiales más estables al tratamiento ácido.

7.6. Adsorción de gases

La adsorción depende del tamaño de las moléculas de gas (efectos estéricos), de la estructura y de la composición química del adsorbente (efectos electrónicos), entre otros factores [14]. Como se describió en los antecedentes las zeolitas se caracterizan por sus propiedades como adsorbentes (capítulo 1). La zeolita A se utiliza en procesos industriales para remover CO_2 [112]. También se ha utilizado zeolita A en la adsorción de O_2 , He, Ne, Ar, Kr, N_2 , CO, NO, H_2 , CH_4 , C_2H_6 , C_2H_4 , C_3H_8 y C_3H_6 , donde el tamaño y las características físicas de los gases son muy diferentes [7 - 13]. En otros trabajos se ha estudiado el efecto del propano en la cinética de la adsorción del CO_2 [29] o bien la cinética de la adsorción de la mezcla nitrógeno-metano [100]. Algunos de los resultados reportados son comparables con los que se obtuvieron en este trabajo.

7.6.1. Efecto estérico

7.6.1.1. En zeolita A

La cantidad adsorbida de CO_2 es mayor que la cantidad de CH_4 y C_3H_4 en efecto, el tamaño de las moléculas de metano y de propino es mayor que el de la de dióxido de carbono. Cuando se comparan los resultados de adsorción de esta investigación con los resultados publicados se observó que la tendencia de las isothermas de adsorción de CO_2 es casi la misma en todos los casos. La tabla 7.6 compara la adsorción de dióxido de carbono en zeolita A.

n_{ads} (mmol g^{-1})	Presión (bares)	Referencia
5.0	10	Akten y col.[10]
4.7	10	Akten y col.[10]
4.5	20	Loera y col. [19]

Tabla 7.6. Cantidad máxima de dióxido de carbono adsorbida a diferentes presiones.

Ahora bien comparando los valores de la cantidad adsorbida de metano en zeolita A a baja presión (< 1 bar) que reporta Habgood [100] la cantidad máxima es 2.73 mmol g⁻¹, sin embargo, Vermesse y col. [8] reportan valores negativos a presiones mayores a 112 bares. Los valores negativos en la cantidad adsorbida a alta presión, carecen de significado físico, este resultado lo atribuyen a la dificultad de las moléculas de metano para acceder a los poros de la zeolita, debido al tamaño de las moléculas. El valor obtenido de la adsorción de metano en zeolita A en este trabajo contradice los resultados reportados por Habgood, y por Vermesse y col. (tabla 7.7). Vermesse y col. reportan una adsorción máxima a 9.2 bares, sin embargo, la cantidad adsorbida disminuye al aumentar la presión hasta obtener valores negativos. Habgood obtiene valores positivos pero la cantidad adsorbida es 0.73 mmol g⁻¹ mayor que la cantidad obtenida en ZA. La diferencia entre los resultados puede explicarse en términos del tratamiento de las muestras previo a la adsorción. Habgood utilizó la zeolita en forma de esferas compactas de 0.25 pulgadas de diámetro, en ese trabajo se especifica que la comparación de las propiedades de adsorción en muestras pulverizadas y muestras compactas es diferente debido al cambio en la difusión y en la velocidad de adsorción de los gases [100].

Otro factor que modifica las propiedades de adsorción de los adsorbentes es la temperatura de activación de las muestras [113]. Vermesse y col. [8] trataron las muestras a 400 °C durante más de 24 horas a una presión menor a 10⁻⁸ bares, este procedimiento cambia el grado de hidratación de la zeolita (sección 4.5) y también modifica el parámetro de red (sección 5.1). Es posible que parte de la estructura zeolítica se destruyera durante el tratamiento previo, cambiando la porosidad y la adsorción, debido a la alta temperatura y la baja presión.

n_{ads} (mmol g ⁻¹)	Presión (bares)	Referencia
2.73	1.0	Habgood [100]
1.55	9.2	Vermesse y col. [8]
2.00	28.0	Loera y col. [19]

Tabla 7.7. Cantidad máxima de metano adsorbida a diferentes presiones.

A pesar de que el tamaño de propino es mayor comparado con el tamaño de los otros dos gases (CH₄ y CO₂), existen algunos artículos donde se estudio la adsorción de

este gas en zeolita A [12, 13]. En este sentido los parámetros de preparación y activación de las muestras así como la temperatura de adsorción varían, lo que modifica la cantidad adsorbida en cada caso. Sin embargo, los resultados de adsorción de propino son determinantes en las interacciones y la modificación de la carga local.

7.6.1.2. En zeolita A con polisulfuros

Como se explicó anteriormente los polisulfuros en la muestra $ZA_{0.2}$ están ocluidos en las cavidades sodalita, y las moléculas de gas debido a su tamaño no pueden entrar a ellas, pero sí tienen acceso a la gran cavidad. Sin embargo, la cantidad de CH_4 , CO_2 y C_3H_4 adsorbida es menor en comparación con la de ZA. El tamaño de las moléculas también afecta la cantidad de gas adsorbida, la cual disminuye conforme aumenta el tamaño de las moléculas, pero no es el factor determinante en las propiedades de adsorción.

7.6.1.3. En zeolita cancrinita con polisulfuros

La muestra $ZA_{3.3}$ tiene una estructura diferente a ZA y $ZA_{0.2}$, lo que de entrada modifica las propiedades de adsorción. Al comparar la cantidad de metano adsorbida en $ZA_{3.3}$ con la cantidad en $ZA_{0.2}$ sorpresivamente es muy parecida, lo que ratifica la entrada de las moléculas de gas a la gran cavidad de cada zeolita. La adsorción de propino no se llevó a cabo debido a impedimentos estéricos.

7.6.2. Efecto electrónico

7.6.2.1. En zeolita A

El CO_2 se adsorbe fuertemente en la estructura debido a las interacciones entre los electrones π y la carga de los cationes. Esta interacción se refleja en los valores de la entalpía de adsorción. Cuando entran las primeras moléculas de gas, la entalpía es -80 kJ mol^{-1} , en las mismas condiciones la entalpía de adsorción de metano es -50 kJ mol^{-1} . Como el adsorbente es el mismo, la diferencia en la entalpía se debe únicamente a las características del gas. Valores negativos altos en la entalpía de adsorción normalmente son indicativos de una reacción química entre el gas y el adsorbente (quimisorción, $\Delta H_{\text{ads}} \approx -70 \text{ kJ mol}^{-1}$) [14]. Sin embargo, no existe evidencia de la formación de otros compuestos en la

adsorción de CO₂. Valores similares se han reportado en la adsorción de este gas en zeolita chabasita sintética (Na_{4,0}Al_{3,9}Si_{8,1}O₂₄) [113].

Akten y col. [10] reportan valores de entalpía de adsorción de CO₂ en zeolita A constantes de -35 kJ mol^{-1} , aproximadamente. La diferencia entre este valor y el obtenido en este trabajo se debe a la activación de las muestras previo a la adsorción. Cuando las primeras moléculas de CO₂ interactúan con la red zeolítica es de esperarse una interacción fuerte con los iones Na⁺, solamente deberían existir moléculas de agua intracristalinas, de tal forma que los iones estén libres para la interacción. Estos autores evacuaron la zeolita A a 5×10^{-5} torr aproximadamente y 25 °C, de acuerdo con el análisis térmico gravimétrico, no es suficiente calentar la zeolita a 25 °C para deshidratar la estructura. Las moléculas de CO₂ interactúan más débilmente con los cationes de sodio cuando hay moléculas de H₂O rodeando los cationes.

El valor de la entalpía de Demet Akten y col. [10] es comparable con el valor de entalpía a mayor presión o bien cuando la cantidad adsorbida es igual a 3 mmol g⁻¹, es decir, cuando la estructura está casi totalmente llena de moléculas de CO₂. Este resultado corrobora la importancia de la deshidratación en las interacciones adsorbato-adsorbente.

El propino es una molécula con momento dipolar, momento cuadrupolar y que puede generar interacciones π -iónicas cuando se adsorbe en zeolitas. La entalpía de adsorción de C₃H₄ en ZA es muy baja y constante lo que indica que el material es homogéneo y no interactúa fuertemente con el gas.

7.6.2.1. En zeolita A con polisulfuros

El tratamiento térmico previo a la adsorción deja a las cavidades libres de moléculas de agua y de compuestos de azufre como HS o SO₄. En la zeolita A las moléculas de gas interactúan con los iones sodio según sus propiedades físicas, es decir que el CH₄ interactúa por fuerzas de Van der Waals, el CO₂ genera interacciones tipo π -iónicas y cuádruplo-iónicas y finalmente el C₃H₄ interactúa, al igual que el CO₂, tipo π -iónicas, cuádruplo-iónicas y además, dipolo-iónicas.

Cuando los polisulfuros están presentes en la estructura zeolítica la carga de Na^+ se modula debido a la interacción iónica con las especies S_2^- y S_3^- . La cantidad de gas disminuye y los valores negativos de entalpía también disminuyen, debido a que los polisulfuros generan una deslocalización de la carga de los cationes sodio que afecta a toda la red zeolítica. A pesar de que los polisulfuros están confinados en la estructura sodalita la carga de los cationes en la gran cavidad también esta afectada por los aniones.

El propino interacciona fuertemente con la zeolita cuando están presentes los polisulfuros, este resultado no contradice los anteriores, recordemos que las propiedades de cada uno de los gases seleccionados son diferentes.

7.6.2.1. En zeolita cancrinita con polisulfuros

Los polisulfuros provocan interacciones débiles entre las moléculas de metano y los cationes de adsorbente. La adsorción de metano en $\text{ZA}_{3,3}$ comprueba la modulación de la carga local efectiva.

En la isoterma de adsorción de dióxido de carbono la cantidad adsorbida disminuye notablemente en comparación con la cantidad adsorbida en $\text{ZA}_{0,2}$, sin embargo la entalpía es mayor y además presenta un máximo. Las moléculas de gas que logran entrar a las cavidades interaccionan fuertemente a pesar del efecto de los aniones en la red. Es posible decir que la carga se modula de forma diferente para cada estructura zeolítica.

7.7. Modulación de la carga del Na^+ en función de la cantidad de polisulfuros

Finalmente en la figura 7.6 se graficaron las cantidades de CH_4 , CO_2 y C_3H_4 adsorbidas en las muestras en función de la cantidad de polisulfuros. La tendencia de la cantidad de gas adsorbida no es clara, sin embargo la cantidad de S_3^- sí determina la cantidad adsorbida. Como se explicó existe un efecto en la adsorción debido a la estructura, pero no es determinante cuando no hay impedimentos estéricos. La entalpía tiene una tendencia diferente, la gráfica presenta un mínimo debido a la débil interacción de los gases cuando los polisulfuros interactúan con los sodios y generan una deslocalización de la carga de la red zeolítica (figura 7.7).

En la zeolita A son los efectos estéricos y los efectos electrónicos los que determinan la cantidad adsorbida y las entalpías de adsorción. Cuando los polisulfuros están presentes son los efectos electrónicos el principal parámetro en las propiedades de adsorción. La adsorción de propino en la cancrinita con polisulfuros no se llevó a cabo debido a efectos estéricos.

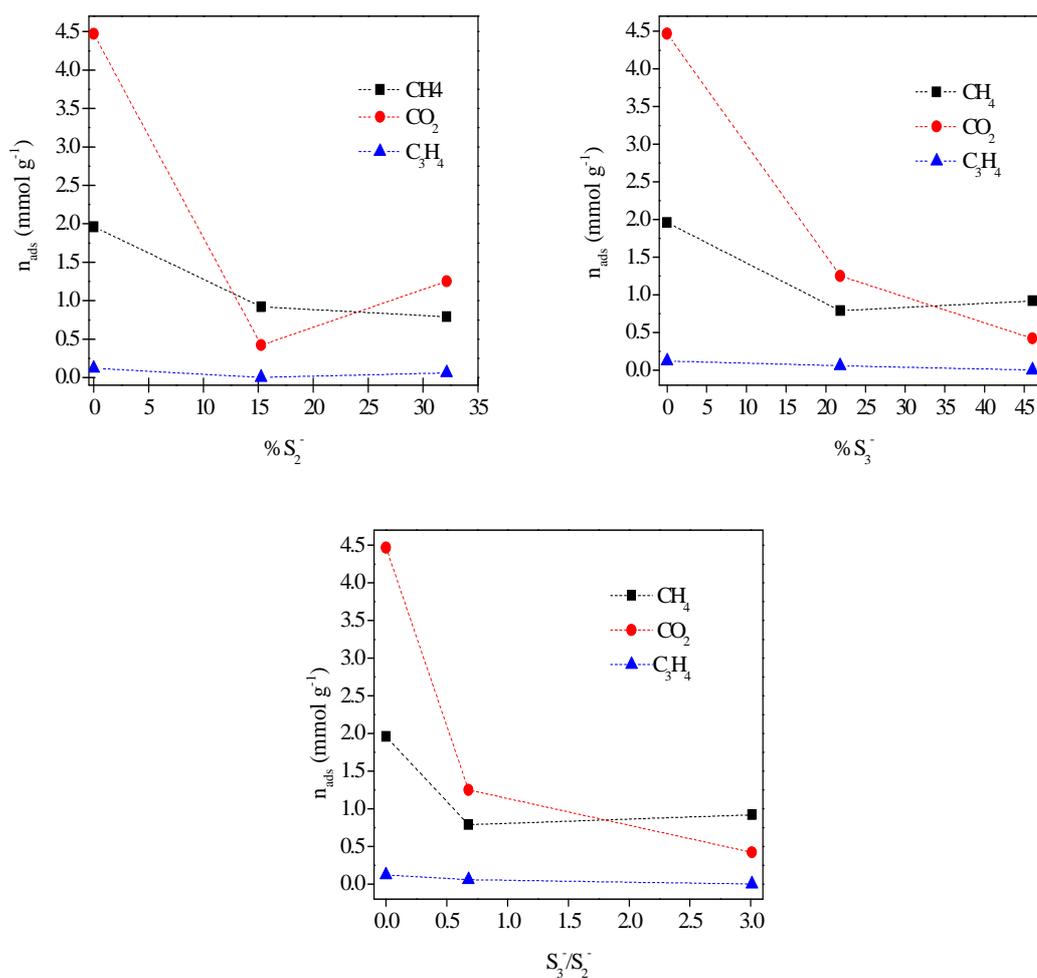


Figura 7.6. Cantidad de gas adsorbida en función de las cantidades relativas de polisulfuros en la zeolita A y la cancrinita.

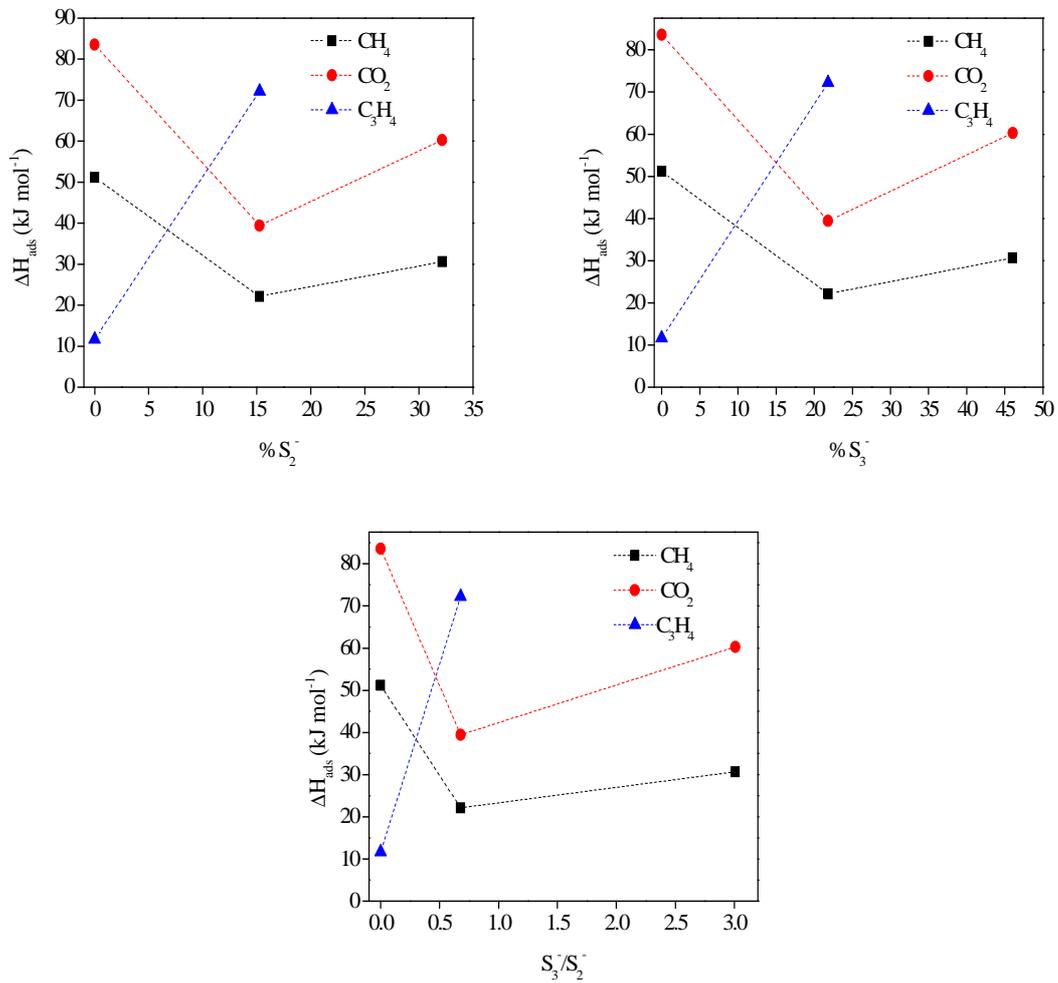


Figura 7.7. Entalpía de adsorción a bajo grado de cobertura en función de las cantidades relativas de polisulfuros en la zeolita A y la cancrinita.

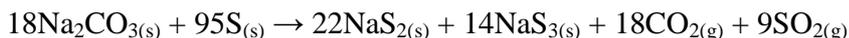
Conclusiones

Los polisulfuros no se encapsulan en la clinoptilolita incluso cuando la clinoptilolita se intercambia con sodio. La relación $\text{Si}/\text{Al} \geq 4.0$ no favorece la retención de polisulfuros.

El tipo y la cantidad de polisulfuros dependen de la relación $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{S}$. Si la relación es menor o igual a 0.2 el sólido obtenido contiene una mezcla de S_2^- (amarillo) y S_3^- (verde), si la relación es 3.3 el sólido es azul y predomina el S_3^- .

Cuando la estructura de la zeolita A se mantiene (muestra $\text{ZA}_{0.2}$) los polisulfuros se forman y se encapsulan de acuerdo con un mecanismo de tres pasos:

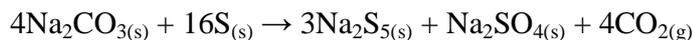
1. Reacción entre el carbonato de sodio y el azufre



2. Difusión de polisulfuros en las cavidades sodalita
3. Efecto de templado

Si la relación $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{S}$ es igual a 3.3 la estructura de la zeolita A cambia y el mecanismo se describe con los siguientes pasos:

1. Reacción entre el carbonato de sodio y el azufre



2. El azufre en exceso reacciona con el agua intracristalina a alrededor de 250 °C y la estructura se transforma en una estructura tipo cancrinita.
3. Difusión de aniones de azufre
4. Oclusión de los polisulfuros en las cavidades cancrinita por efecto del enfriamiento rápido.

Los polisulfuros confieren a la estructura zeolítica estabilidad térmica y química, siendo $\text{ZA}_{3.3}$ la muestra más estable, debido al confinamiento de los polisulfuros en las cavidades cancrinita.

Debido a que las zeolitas son intercambiadores catiónicos y los polisulfuros, que se estabilizan en la estructura, son especies aniónicas, los efectos electrónicos son determinantes en la adsorción de CH_4 , CO_2 y C_3H_4 .

La carga de los cationes Na^+ está modulada, debido a la interacción iónica con las especies S_2^- y S_3^- . Para $\text{ZA}_{0.2}$ tanto la cantidad de gas adsorbido como la entalpía disminuyen debido a que los polisulfuros generan una deslocalización de la carga de los cationes sodio que afecta a toda la red.

Cuando los polisulfuros se encapsulan en cancrinita, la adsorción de CH_4 y CO_2 también disminuye y la interacción de CO_2 con la zeolita es fuerte.

Entonces, si no existen efectos estéricos que afecten el proceso de adsorción, es posible cambiar las propiedades electrónicas del adsorbente ocluyendo polisulfuros en la estructura, los cuales modulan la carga de los cationes. Un mayor contenido de S_3^- enmascara más la carga del Na^+ que el contenido de S_2^- , lo que disminuye la adsorción de CO_2 independientemente de la estructura zeolítica. Se abre por lo tanto una línea de investigación cuyas características en campos como la adsorción, la catálisis y la química fina deben ser contundentes. En efecto se logro modular la fuerza y la naturaleza de los sitios activos en toda la red de la zeolita a diferencia de lo que sucede cuando se añaden surfactantes.

Referencias

1. Colella, C.; Gualtieri, A. F. Cronstedt's zeolite. *Microporous and Mesoporous Materials*, **2007**, 105, 213.
2. Breck, D. W. *Zeolites molecular sieves, structure, chemistry and use*. A Wiley-Interscience publication, New York, **1974**.
3. Dyer, A. *An introduction to zeolite, molecular sieves*. John Wiley, New York, **1988**.
4. Bosch, P.; Schifter, I. *La zeolita, una piedra que hierve*. Fondo de Cultura Económica, La ciencia desde México, México, **1988**.
5. Giannetto, G.; Montes, A.; Rodríguez, G. *Zeolitas, características, propiedades y aplicaciones industriales*. Innovación Tecnológica, Caracas, **2000**.
6. Rodríguez-Trejo, R.; Bosch, P.; Bulbulian, S. Combustion treatment of Co^{2+} and Cs^+ exchanged zeolites. *Journal of Nuclear Materials*, **2006**, 354, 110.
7. Soussen-Jacob, J.; Tsakiris, J.; Cohen, E. Adsorption of oxygen molecule in NaA zeolite: isotherms and infrared measurements. *Journal of Chemical Physics*, **1989**, 91, 2649.
8. Vermesse, J.; Vidal, D.; Malbrunot, P. Gas adsorption on zeolites at high pressure. *Langmuir*, **1996**, 15, 4190.
9. Triebe, R. W.; Tezel, F. H. Adsorption of nitrogen, carbon monoxide, carbon dioxide and nitric oxide on molecular sieves. *Gas Separation and Purification*, **1995**, 9, 223.
10. Akten, D. E.; Siriwardane, R.; Sholl, S. Monte Carlo simulation of single- and binary-component adsorption of CO_2 , N_2 and H_2 in zeolite Na-4A. *Energy Fuels*, **2003**, 17, 977.
11. Triebe, R. W.; Tezel, F. H.; Khulbe, K. C. Adsorption of methane, ethane and ethylene on molecular sieves zeolites. *Gas Separation and Purification*, **1996**, 10, 81.
12. Grande, C. A.; Cavenati, S.; Barcia, P.; Hemmer, J.; Fritz, H. G.; Rodrigues, A. E. Adsorption of propane and propylene in zeolite 4A honeycomb monolith. *Chemical Engineering Science*, **2006**, 61, 3053.
13. Grande, C. A.; Rodrigues, A. E. Adsorption kinetics of propane and propylene in zeolite 4A. *Trans IChemE, Part A, Chemical Engineering Research and Design*, **2004**, 82, 1604.

14. Rouquerol, F.; Rouquerol, J.; Sing, K. *Adsorption by powders and porous solids: Principles, methodology and applications*. Academic Press, London, **1999**.
15. Gobeltz, N.; Demortier, A.; Leulier J.P.; Duhayon, C. Encapsulation of the chromophores into the sodalite structure during the synthesis of the blue ultramarine pigment. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, **1998**, 94, 2257.
16. Seel, F. Sulfur in artwork: lapis lazuli and ultramarine pigments. *Studies in Inorganic Chemistry*, **1984**, 5, 67.
17. Kowalak, S.; Jankowska, A.; Zeidler, S.; Więckowski, A. Sulfur radical embedded in various cages of ultramarine analogs prepared from zeolites. *Journal of Solid State Chemistry*, **2007**, 180, 1120.
18. Loera, S.; Ibarra, I. A.; Laguna, H.; Lima, E.; Bosch, P.; Lara, V.; Haro-Poniatowski, E. Colored sodalite and A zeolites. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, **2006**, 45, 9195.
19. Loera, S.; Llewellyn, P.; Lima, E. Na⁺ charge tuning through encapsulation of sulphur chromophores in zeolite A and the consequences in adsorbent properties. *The Journal of Physical Chemistry C*, **2010**, 114, 7880.
20. Baerlocher, C.; Meier, W. M.; Olson, D. H. *Atlas of zeolite framework types*. Elsevier, Amsterdam, **2001**.
21. Krason, J.; Jablonski, J. M.; Mista, W.; Miecznikowski, A. Sorption studies of CO₂ and N₂ by clinoptilolite-rich zeolite. *3^{er} Congreso Mexicano de Zeolitas Naturales*. México, **2005**.
22. Mumpton, F. A. *Natural zeolites: Occurrence, Properties, Use*. Sand, L. B.; Mumpton, F. A. Pergamon Press, New York, **1978**.
23. Minato, H.; Tamura, T. *Natural zeolites: Occurrence, Properties, Use*. Sand, L. B.; Mumpton, F. A. Pergamon Press, Oxford, **1978**.
24. Galabova, I. M.; Haralampiev, G. A.; Alexiev, B. *Natural zeolites: Occurrence, Properties, Use*. Sand, L. B.; Mumpton, F. A. Pergamon Press, Oxford, **1978**.
25. Boniface, H.; Eriksson, R.; Krusenstierna, V. O.; Ruthven, D.; Wester, M. *European Patent*, 0132239, **1985**.
26. Frankiewicz, T. C.; Donnelly, R. G. *Industrial gas separations*. Whyte, T. E.; Yon, C. M.; Wagener, E. H. American Chemical Society, Washington, D. C., **1983**.

27. Aguilar-Armenta, G.; Hernandez-Ramirez, G.; Flores-Loyola, E.; Ugarte-Castañeda, A.; Silva-Gonzalez, R.; Tabares-Muñoz, C.; Jimenez-Lopez, A.; Rodriguez-Castellon, E. Adsorption kinetics of CO₂, O₂, N₂, and CH₄ in cation-exchanged clinoptilolite. *Journal of Physical Chemistry B*, **2001**, 105, 1313.
28. Langmi, H. W.; Book, D.; Walton, A.; Johnson, S. R.; Al-Mamouri, M. M.; Speight, J. D.; Edwards, P. P.; Harris, I. R.; Anderson, P. A. Hydrogen storage in ion-exchanged zeolites. *Journal of Alloys and Compounds*, **2005**, 404–406, 637.
29. Khodakov, A. Y.; Flees, L. V. C. Effect of propane on the kinetics of carbon dioxide adsorption in NaA zeolites. *Gas Separation and Purification*, **1995**, 9, 253.
30. Gottlob, C. G. Ultramarin. Ueber die künstliche darstellung einer dem ultramarine ähnlichen farbé. *Jahrbuch der Chemie und Physik, Ed. Schweigger, Halle, Band*, **1828**, 24, 360.
31. Guimet, J. B. Lettre de M. Guimet à M. Gay-Lussac, sur la fabrication de l'Outremer. *Annales de Chimie*, **1831**, 46, 431.
32. Klinowski, J.; Carr, S. W.; Tarling, S. E.; Barnes, P. Magic-angle-spinning NMR shows the aluminosilicate framework of ultramarine to be disordered. *Nature*, **1987**, 330, 56.
33. Gobeltz-Hauteceur, N.; Demortier, A.; Lede, B.; Leieur, J. P.; Duhayon, C. Occupancy of the sodalite cages in the blue ultramarine pigments. *Inorganic Chemistry*, **2002**, 41, 2848.
34. Clark, R. J. H.; Dines, T. J.; Kurmoo, M. On the nature of the sulfur chromophores in ultramarine blue, green, violet, and pink and the selenium chromophore in ultramarine selenium: characterization of radical anions by electronic resonance Raman spectroscopy and the determination of their excited-state geometries. *Inorganic Chemistry*, **1983**, 22, 2766.
35. Gessler, A. E.; Kumins, S.; Kumins, C. A., U. S. *Patent* 2535057, **1951**.
36. Kumins, C. A., U. S. *Patent* 2544693-2544695, **1952**.
37. Kumins, C. A.; Gessler, A. E. Short-cycle syntheses of ultramarine blue. *Industrial and Engineering Chemistry*, **1953**, 45, 567.
38. Kowalak, S.; Jankowska, A.; Zeidler, S. Ultramarine analogs synthesized from cancrinite. *Microporous and Mesoporous Materials*, **2006**, 93, 111.
39. Booth, D.G.; Dann, S. E.; Weller, M. T. The effect of the cation composition on the synthesis and properties of ultramarine blue. *Dyes and Pigments*, **2003**, 58, 73.

40. Kowalak, S.; Jankowska, A. Application of zeolites as matrices for pigments. *Microporous and Mesoporous Materials*, **2003**, 61, 213.
41. Kowalak, S.; Jankowska, A.; Łączkowska. Preparation of various color ultramarine from zeolite A under environment-friendly conditions. *Catalysis Today*, **2004**, 90, 167.
42. Kowalak, S.; Pawlowska, M.; Miluka, M.; Strozyk, M.; Kania, J.; Przystajko, W. Synthesis of ultramarine from synthetic molecular sieves. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **1995**, 101, 179.
43. Gobeltz, N.; Demortier, A.; Leulier, J. P. Identification of the products of the reaction between sulfur and sodium carbonate. *Inorganic Chemistry*, **1998**, 37, 136.
44. Yang, R. T. *Adsorbents: fundamentals and applications*. Benton, D. F. University of Michigan. Wiley-Interscience publications, New Jersey, **2003**.
45. Bogaard, M. P.; Buckingham, A.D.; Pierens, R. K.; White, A. H. Rayleigh scattering depolarization ratio and molecular polarizability anisotropy for gases. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions I*, **1978**, 74, 3008.
46. Keir, R. I.; Lamb, D. W.; Ritchie, G. L. D.; Watson, J. N. Polarizability anisotropies, magnetizability anisotropies and molecular quadrupole moments of acetylene, methylacetylene and dimethylacetylene. *Chemical Physics Letters*, **1997**, 279, 22.
47. Christensen, T. R.; Michelsen, A.; Jonasson, S.; Schmidt, I. K. Carbon dioxide and methane exchange of a subarctic heath in response to climate change related environmental manipulations. *Oikos*, **1997**, 79, 34.
48. Hernández-Huesca, R.; Aguilar-Armenta, G. Calores isostéricos de adsorción de CO₂ en zeolitas naturales mexicanas. *Revista de la Sociedad Química de México*, **2002**, 46, 109.
49. Li, P.; Tezel, F. H. Adsorption separation of N₂, O₂, CO₂ and CH₄ gases by β-zeolite. *Microporous and Mesoporous Materials*, **2007**, 98, 94.
50. Oszczudlowski, J.; Krason, J. Physico-chemical properties and applications of clinoptilolite-rich zeolites of Central Mexico. *3^{er} Congreso Mexicano de Zeolitas Naturales*, México, **2005**.
51. Walton, K. S.; Abney, M. B.; LeVan, M. D. CO₂ adsorption in Y and X zeolites modified by alkali metal cation exchange. *Microporous and Mesoporous Materials*, **2006**, 91, 78.

52. Llewellyn, P. L.; Maurin, G. Gas adsorption microcalorimetry and modelling to characterise zeolites and related materials. *Comptes Rendus Chimie*, **2005**, 8, 283.
53. Matsuoka, S.; Nakamura, H.; Tamura, T. Stability and chemical form of iodine sorbed on silver-exchanged zeolite X. *Journal of Nuclear Science and Technology*, **1984**, 21, 862.
54. Choi, B. S.; Park, G.; Lee, J. W.; Yang, H. Y.; Ryu, S. K. Performance test of silver radioactive methyl iodide at high temperature condition. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **2003**, 256, 19.
55. Miecznikowski, A.; Krason, J.; Diduszko, R.; Hanuza, J.; Hermanowicz, K. Structural features of clinoptilolite-rich zeolite deposits of central Mexico. *7th International Conference on the Occurrence Properties, and Utilization of Natural Zeolites*, New Mexico, **2006**.
56. Rodriguez, M. G. *La difracción de los rayos X*. Alhambra, España, **1962**.
57. Bosch, P.; Domínguez, J. M.; Zénith, J.; De Rouffignac, E.; Guzmán, O.; Tejada, J. *Técnicas experimentales en la caracterización de catalizadores*. Series Científicas IMP 2, México, **1986**.
58. Taylor, M. A Quasi-crystalline for interpretation of radial distribution functions: theory and experimental confirmation. *Journal of Applied Crystallography*, **1979**, 12, 442.
59. Magini, M.; Cabrini, A. Programme en FORTRAN IV pour l'analyse des données expérimentales relatives à la diffusion des rayons X par des substances liquides, amorphes et microcristallisées. *Journal of Applied Crystallography*, **1972**, 29, 702.
60. Knözinger, H.; Huber, S. IR spectroscopy of small and weakly interacting molecular probes for acidic and basic zeolites. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, **1998**, 94, 2047.
61. Stuart, B. *Infrared spectroscopy: fundamentals and applications*. Wiley-Analytical Techniques in the Science, England, **2004**.
62. Coluccia, S.; Marchese, L.; Martra, G. Characterisation of microporous and mesoporous materials by the adsorption of molecular probes: FTIR and UV-Vis studies. *Microporous and Mesoporous Materials*, **1999**, 30, 43.

63. Sing, K. S. W.; Everett, D. H.; Haul, R. A. W.; Moscou, L.; Pierotti, R.A.; Rouquerol, J.; Siemieniowska, T. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure and Applied Chemistry*, **1985**, 57, 603.
64. Miecznikowski, A.; Krason, J.; Diduszko, R.; Hanuza, J.; Hermanowicz, K. Clinoptilolite zeolites structure and their multiple applications. *11th Conference on environmental and Mineral Processing*. Ostrava, **2007**.
65. Krason, J.; Miecznikowski, A. Applications of Mexican clinoptilolite-zeolites for environmental remedy. *Materials of zeolite forum, Zeolites. Synthesis, Adsorption, Catalysis*. Wysowa, Poland, **2001**, 58.
66. Alberti, A. On the crystal structure of the zeolite heulandite. *Mineralogy and Petrology*, **1972**, 18, 129.
67. Dyer, A.; White, K. J. Cation diffusion in the natural zeolite clinoptilolite. *Thermochimica Acta*, **1999**, 340-341, 341.
68. Brauns, R. *Mineralogía Especial*. 10^a Edición. Unión tipográfica editorial Hispano-Americana, México, **1963**.
69. Won Choi, Q.; Choi, H.; Chang, S. Y.; Pyun, C. H.; Kim, C. H. Chemistry of carbonate sulfur flux. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, **1994**, 15, 1118.
70. Alkan, M; Hopa, C.; Yilmaz, Z.; Güler, H. The effect of alkali concentration and solid/liquid ratio on the hydrothermal synthesis of zeolites NaA from natural kaolinite. *Microporous and Mesoporous Materials*, **2005**, 86, 176.
71. Barnes, M. C.; Addai-Mensah, J.; Gerson, A. R. A methodology for quantifying sodalite and cancrinite phase mixture and the kinetics of the sodalite to cancrinite phase transformation. *Microporous and Mesoporous Materials*, **1999**, 31, 303.
72. Seel, F. Sulfur. It's significance for Chemistry, for the Geo-, bio and cosmosphere and technology. *Studies in Inorganic Chemistry*; Müller A., Krebs, B., Elsevier Scientific, Amsterdam, **1984**.
73. <http://rruff.geo.arizona.edu/doclib/hom/albite.pdf>. Mineral Data Publishing, Version 1.2. **2001**.

74. Ruiz-Salvador, A. R.; Gómez, A.; Lewis, D. W.; Catlow, R. A.; Rodríguez-Albelo, L. M.; Montero, L.; Rodríguez-Fuentes, G. Clinoptilolite-heulandite polymorphism: structural features from computer simulation. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **2000**, 2, 1803.
75. Subotic, B.; Skritic, D.; Smit, I.; Sekovanic, L. Transformation of zeolite A into hydroxysodalite: I. An approach to the mechanism of transformation and its experimental evaluation *Journal of Crystal Growth*, **1980**, 50, 498.
76. Subotic, B.; Sekovanic, L. Transformation of zeolite A into hydroxysodalite: II Growth kinetics of hydroxysodalite microcrystals. *Journal of Crystal Growth*, **1986**, 75, 561.
77. Auerbach, S. M.; Carrad, K. A.; Dutta, P. K. *Handbook of zeolite science and technology*. Taylor and Francis e-Library, New York, **2005**, p. 381.
78. Clark, R. J. H.; Cobbold, D. G. Characterization of sulfur radical anions in solutions of alkali polysulfides in dimethylformamide and hexamethylphosphoramide and in the solid state in ultramarine blue, green, and red. *Inorganic Chemistry*, **1978**, 17, 3169.
79. Ucum, F. An infrared study of the CaA zeolite reacted with CO₂. *Zeitschrift für Naturforschung A - A Journal of Physical Sciences*, **2002**, 579, 283.
80. Demortier, A.; Gobeltz, N.; Lelieur, J. P.; Duhayon, C. Infrared evidence for the synthesis of zeolite Na-A from metakaolin. *International Journal of Inorganic Materials*, **1999**, 1, 129.
81. Landman, A. A. *Thesis: Aspects of solid-state chemistry of fly ash and ultramarine pigments*. University of Pretoria, **2003**.
82. Barshisk, C. M.; Duckworth, D. C.; Smith, D. H. *Inorganic Mass Spectrometry: Fundamentals and Applications*. Practical Spectroscopy Series, Marcel Dekker, **2000**, 23.
83. Peña, J. C. U. *Tesis: Síntesis de zeolitas a partir de cenizas volantes de centrales termoeléctricas de carbón*. Universitat Politècnica de Catalunya, **2002**, 84-699-8779-9.
84. Thompson, J. G.; Withers, R. L.; Melnitchenko, A.; Palethorpe, S. R. Cristobalite-related phase in the NaAlO₂-NaAlSiO₄ system. I. Two tetragonal and two orthorhombic structures. *Acta Crystallographica Section B*, **1998**, 54, 531.
85. Klug, H. P.; Alexander, L. E. *X-Ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous material*. A Wiley-Interscience publication, United States of America, **1974**.

86. Yanagida, R. Y.; Amaro, A. A.; Seff, K. Redetermination of the crystal structure of dehydrated zeolite 4A. *The Journal of Physical Chemistry*, **1973**, 77, 805.
87. Pluth, J. J.; Smith, J. V. Accurate redetermination of crystal structure of dehydrated zeolite A. Absence of near zero coordination of sodium. Refinement of Si, Al-ordered superstructure. *Journal of the American Chemical Society*, **1980**, 102, 4704.
88. Jackson, R. A.; Catlow, C. R. A. Computer simulation studies of zeolite structure. *Molecular Simulation*, **1988**, 1, 207.
89. Faux, D. A.; Smith, W.; Forester, T. R.; Molecular dynamics studies of hydrated and dehydrated Na⁺-zeolite-4A. *The Journal of Physical Chemistry B*, **1997**, 101, 1762.
90. Faux, D. A. Molecular dynamics studies of diffusion in hydrated Na⁺-zeolite-4A. *The Journal of Physical Chemistry B*, **1998**, 102, 10658.
91. Álvarez, L. J.; Ramírez-Solís, A.; Bosch, P. Mechanisms of formation of extraframework Al₂O₃ in zeolites. *Zeolites*, **1997**, 18, 54.
92. Seff, K. The crystal structure of a sulfur sorption complex of zeolite 4A. *The Journal of Physical Chemistry*, **1972**, 76, 2601.
93. Miyake, M.; Akachi, T.; Matsuda, M. Preparation, structure and photocatalytic properties of cancrinite encapsulation lead and sulfide ions. *Journal of Materials Chemistry*, **2005**, 15, 791.
94. Lapshin, A. Z.; Vasil'eva, E. A. Structure of sulfur complex in zeolite NaX(S). *Glass Physics and Chemistry*, **2008**, 34, 742.
95. Gettens, R. J. Maya blue; an unsolved problem in ancient pigment. *American Antiquity*, **1962**, 7, 557.
96. Sánchez del Río, M.; Reyes-Valerio, C.; Picquart, M.; Haro-Poniatowski, E.; Lima, E.; Lara, V. H.; Castillo, P.; Vázquez, H.; Uc, V. H.; Páez, S.; Méndez, S. C.; Lugo, K. M.; Bosch, P. Solís, C. Nuevas investigaciones sobre azul Maya. *La Ciencia de Materiales y su Impacto en la Arqueología*, **2006**, 3, 11.
97. Sánchez del Río, M.; Martinetto, P.; Reyes-Valerio, C.; Dooryhée, E.; Suárez, M. Synthesis and acid resistance of Maya blue pigment. *Archaeometry*, **2006**, 48, 1.
98. Brinkhoff, H. C. Substitution of aluminum by gallium in β -alumina. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **1974**, 35, 1225.

99. Schrimpf, G.; Schlenkirch, M.; Brickmann, J.; Bopp, P. Molecular dynamics simulation of zeolite NaY: a study of structure, dynamics, and thermalization of sorbates. *The Journal of Physical Chemistry*, **1992**, 96, 7404.
100. Habgood, H. W. The kinetics of molecular sieve action. Sorption nitrogen-methane mixtures by linde molecular sieve 4A. *Canadian Journal of Chemistry*, **1958**, 30, 1384.
101. Kosanović, C.; Subotić, B.; Ristić, A. Kinetic analysis of temperature-induced transformation of zeolite 4A to low-carnegieite. *Materials Chemistry and Physics*, 2004, 86, 390.
102. Mimura, H.; Kanno, T. *Science Report RITU A*, **1980**, 29, 102.
103. Hoghooghi, B.; Mckittrick, J.; Butler, C.; Desch, P. Synthesis of celsian ceramics from zeolite precursors. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **1994**, 170, 303.
104. Stock, L.; Waclawska, I. Phase transformations in amorphous solids. *High Temperature Materials and Processes*, **1994**, 13, 181.
105. Deem, M. W.; Newsam, J. M.; Creighton, J. A. Fluctuation in zeolite aperture dimensions simulated by crystal dynamics. *Journal of American Chemical Society*, **1992**, 114, 7198.
106. Grujic, E.; Subotić, B.; Despotović, L. J. A. *Zeolites: Facts, Figures, Future*. Jacobs, P. A.; Van Saten, R. A. Elsevier, Amsterdam, **1989**, p. 261.
107. Derevyankin, V. A.; Kraus, I. P.; Kuznetsov, S. I. *Tseventneye Metally*, 1966, 407, 73.
108. Barnes, M. C.; Addai-Mensah, J.; Gerson, A. R. The kinetics of desilication of synthetic spent Bayer liquor and sodalite crystal growth. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **1999**, 147, 283.
109. Barnes, M. C.; Addai-Mensah, J.; Gerson, A. R. The kinetics of desilication of synthetic spent Bayer liquor seeded with cancrinite and cancrinite/sodalite mixed phase-crystals. *Journal of Crystal Growth*, **1999**, 200, 251.
110. Lide, D. R. *Handbook of Chemistry and Physics*. 90th Edition, 2009-2010, section 5.
111. Sangster, J.; Pelton, A. D. The Na-S (sodium-sulfur) system. *Journal of Phase Equilibria*, **1997**, 18, 89.
112. Yang, R. T. *Gas separation by adsorption processes*. Imperial College Press, London, **1997**, p. 21.

113. Khvoshchev, S. S.; Zverev, A. V. Heats of sorption of carbon dioxide and ammonia on ion-exchange forms of synthetic chabazite. *Zeolites*, **1991**, 11, 742.