



UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

# **Zeolitas naturales colombianas de la formación Combia, municipio de La Pintada: mineralogía, caracterización y aplicaciones**

**John Freddy Gelves Diaz**

Universidad Nacional de Colombia  
Facultad de Minas, Departamento de Materiales y Minerales  
Medellín, Colombia  
2017

# **Zeolitas naturales colombianas de la formación Combia, municipio de La Pintada: mineralogía, caracterización y aplicaciones**

John Freddy Gelves Diaz

Tesis presentada como requisito parcial para optar al título de:  
**Doctor en Ingeniería, Ciencia y Tecnología de los Materiales**

Director:

Ph.D. Germán Alberto Sierra Gallego

Codirector:

Ph.D. Marco Antonio Márquez Godoy

Línea de Investigación:

Línea de investigación en geocatálisis

Grupos de Investigación:

Catálisis y nanomateriales

Mineralogía aplicada y bioprocesos

Universidad Nacional de Colombia  
Facultad de Minas, Departamento de Materiales y Minerales  
Medellín, Colombia  
2017

Oh fuerza creadora, bendito el momento de lucidez  
Que he tenido para contactar contigo.  
Bendita la gracia de mi existencia  
Bendita la capacidad de interactuar con este universo  
Por comprender lo simple y lo abstracto  
Por la alegría y el dolor.

Mi agradecimiento hoy te doy  
Por permitirme dar un salto más  
En el universo de la gran ilusión  
En el mundo del espacio- tiempo  
Es mi anhelo que los próximos pasos  
Sean de tu agrado.

Quiero dedicar esta obra a mi familia y a todos los que han estado siempre apoyándome  
en este proceso. Te la dedico a ti hijo mío en el cielo, mi Cacum, mi JJ con todo mi amor.  
También a Emanuel nuestro bebe arcoíris.

## **Agradecimientos**

A mí adorada familia: Mi madre, esposa e hija, por su amor y comprensión en este proceso. Hermanos, hermanas, sobrinos, sobrinas, primos, primas, allegados a la familia. Este logro también es de ustedes.

A mis tutores Germán y Marco por su apoyo y direccionamiento en esta mi formación.

A mis amigos de siempre (Sandra, Richard, Jessica, Lauren, Adelso, Javier y Gabriel) que siempre me han apoyado.

A todos mi amigos y compañeros del laboratorio de biomineralogía e hidrometalurgia por su colaboración y tiempo compartido (Andrea, Paola, María, Laura, Viviana, Susana, Federico, Carolina, Victoria, Martha).

A todos mi amigos y compañeros del laboratorio de catálisis por su colaboración y tiempo compartido (Paola, Carolina, Edison, Andrey).

Al grupo de Catálisis ambiental de la Universidad de Antioquia, por su apoyo. En especial a las profes Aida Luz y Lina, además de su equipo de trabajo.

Al grupo de investigación QUIREMA de la Universidad de Antioquia por su colaboración: En especial a Gina, Angélica, Natalia, Mónica y Rubén.

Al profesor Luis Alejandro Galeano y su equipo de trabajo en el grupo de investigación de materiales funcionales y catálisis de la Universidad de Nariño.

A la profesora Catherine Batiot Dupeyrat y al equipo de trabajo en el Institut de chimie des milieux et matériaux de la Universidad de Poitiers, Francia.

Al personal de los diferentes laboratorios de la Universidad Nacional y al personal administrativo. En especial a Gloria, Martha y Mery.

Al Departamento Administrativo de Ciencia, Tecnología e Innovación COLCIENCIAS por la financiación a través del programa Créditos condonables para la formación doctoral en Colombia.

## **Resumen**

Zeolitas naturales presentes en rocas andesíticas de la formación Combia, municipio de la Pintada, departamento de Antioquia, fueron recolectadas. El material recolectado fue sometido a un proceso de caracterización mineralógica mediante diferentes técnicas a fin de establecer los tipos de fases presentes y el tenor aproximado de las zeolitas; se estableció que la heulandita es la fase zeolítica predominante en las muestras, con concentración cercana al 9% en peso. Posteriormente un proceso de concentración, usando líquidos densos para la separación fue realizado; el material obtenido fue caracterizado a fin de conocer las principales propiedades fisicoquímicas que permitan establecer posibles aplicaciones del mismo en procesos catalíticos de interés para la sociedad actual. La cantidad de hierro presente en el mineral concentrado, propiedades ácido/base y redox dejan ver el posible potencial de este material como catalizador/precursor catalítico en reacciones de interés como los procesos de oxidación avanzada de fases orgánicas (Tipo Fenton Like), reducción de óxidos de nitrógeno (NOx) de gases de combustión y transformaciones en la industria petroquímica.

El concentrado de zeolita fue utilizado en su forma natural, intercambiada (H-Zeo y Co-Zeo) o bajo algún tratamiento adicional en las reacciones de reducción catalítica selectiva de NO con amoníaco o metano (hasta 98% de conversión a 500°C) y en la síntesis de compuestos oxigenados a partir de metano y dióxido de carbono, proceso realizado mediante activación no convencional, usando plasma de descarga de barrera dieléctrica para tal fin. Alcanzando transformaciones del carbono de la fase gas a la fase líquida hasta del 50% (p/p).

**Palabras clave:** La Pintada, zeolita natural, geocatálisis, plasma no térmico, NOx, caracterización.

## **Abstract**

Natural zeolites present in andesitic rocks from the Combia formation, municipality of La Pintada, Antioquia department, were collected. The rocks were characterized by different techniques in order to establish the types of phases present and the approximate amount of zeolites; it was established that heulandite is the predominant phase zeolite in the samples with a concentration value close to 9% in weight. Subsequently a concentration process using dense fluid was performed. The obtained material was characterized in order to know the main physicochemical properties. Those properties would establish the possible applications in relevant catalytic processes of our present society. The amount of iron present in the concentrate, acid / base and redox properties reveal the potential of this material as a catalyst / catalytic precursor in reactions of current interest such as: advanced oxidation processes (AOPs) of organic phases (Fenton type), reduction of nitrogen oxides (NO<sub>x</sub>) from flue gas and reactions in the petrochemical industry.

The concentrate zeolite was used in its natural form, exchanged (H, and Co) or under some additional treatment, in two reactions. Selective catalytic reduction of NO with ammonia or methane (up to 98% conversion at 500 ° C) and the synthesis of oxygenates from methane and carbon dioxide, a process performed by unconventional activation using non thermal plasma (dielectric barrier discharge) for this purpose. Achieving transformations of carbon from the gas phase to the liquid phase up to 50% (w / w).

**Keywords:** La Pintada, natural zeolite, geocatalysis, non-thermal plasma, NO<sub>x</sub>, characterization.

## **Contenido**

	<b>Pág.</b>
<b>Resumen</b>	5
<b>Lista de Figuras</b>	9
<b>Lista de Tablas</b>	13
<b>Lista de abreviaturas</b>	16
<b>Introducción</b>	17
<b>1. Marco referencial</b>	20
1.1 Zeolitas y zeolitas naturales	20
1.1.1 La formación de las zeolitas naturales	21
1.1.2 Las estructuras zeolíticas HEU, CHA, PHI y MOR	23
1.2 Estado del arte del uso de zeolitas naturales	30
1.2.1 Descripción de las aplicaciones encontradas en la literatura	34
1.3 Planteamiento del problema	41
1.4 Hipótesis	42
1.5 Objetivos	43
1.6 Metodología general	43
<b>2. Caracterización mineralógica</b>	47
2.1 Recolección del material	48
2.2 Descripción metodológica	53
2.2.1 Preparación de muestras	53
2.2.2 Técnicas analíticas	54
2.3 Resultados	56
2.3.1 Caracterización macroscópica	56
2.3.2 Composición química de las rocas	63
2.3.3 Caracterización con microscopía de luz plana polarizada	66
2.3.4 Identificación de fases por DRX/FTIR/EDX	68

2.3.5 Representatividad de las fases en las rocas analizadas	75
2.3.6 Caracterización de las fases zeolíticas presentes	77
2.3.7 Proceso de concentración y caracterización del material zeolítico	90
2.4 Conclusiones de capítulo	104
<b>3. Caracterización fisicoquímica del material concentrado/modificado enfocada a catálisis</b>	106
3.1 Descripción metodológica	107
3.1.1 Preparación de muestras	107
3.1.2 Técnicas analíticas	108
3.2 Resultados	110
3.2.1 Caracterización fisicoquímica enfocada a las zeolitas del material concentrado	110
3.2.2 Caracterización fisicoquímica enfocada a la formación de sitios metálicos a partir	129
3.3 Conclusiones de capítulo	138
<b>4. Aplicaciones</b>	139
4.1 Reducción catalítica selectiva de NO	140
4.1.1 NO <sub>x</sub> y su problemática ambiental	140
4.1.2 Descripción de la metodología empleada	144
4.1.3 Resultados	146
4.2 Síntesis de compuestos oxigenados a partir de metano y dióxido de carbono usando catálisis heterogénea asistido por plasma no térmico	160
4.2.1 Importancia de la reacción	160
4.2.2 El plasma no térmico	163
4.2.3 Descripción de la metodología empleada	168
4.2.4 Resultados	177
4.3 Conclusiones de capítulo	203
<b>5. Conclusiones generales</b>	208
<b>A. Anexo: Glosario</b>	212
<b>B. Anexo: Aspectos generales de las zeolitas</b>	215
<b>C. Anexo: Relación H<sub>2</sub>/CO de las reacciones con CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub></b>	232
<b>Bibliografía</b>	233



## Lista de Figuras

	<b>Pág.</b>
<b>Figura 1-1:</b> Variantes de la formación de zeolitas naturales.	22
<b>Figura 1-2:</b> Morfologías presentes en zeolitas naturales con estructura HEU	24
<b>Figura 1-3:</b> Los cationes de compensación en la estructura HEU	25
<b>Figura 1-4:</b> Morfologías presentes en zeolitas naturales con estructura CHA	26
<b>Figura 1-5:</b> Los cationes de compensación en la estructura CHA	27
<b>Figura 1-6:</b> Morfologías presentes en zeolitas naturales con estructura PHI	28
<b>Figura 1-7:</b> Los cationes de compensación en la estructura PHI	28
<b>Figura 1-8:</b> Morfologías presentes en zeolitas naturales con estructura MOR	29
<b>Figura 1-9:</b> Los cationes de compensación en la estructura MOR	30
<b>Figura 1-10:</b> Tendencia sobre el uso de zeolitas naturales en catálisis	33
<b>Figura 1-11:</b> Panorama de la investigación sobre el uso de zeolitas naturales en procesos catalíticos	35
<b>Figura 1-12:</b> Esquema del desarrollo de la investigación	43
<b>Figura 2-1:</b> Esquema del trabajo de caracterización mineralógica realizado	47
<b>Figura 2-2:</b> Ubicación de la zona de muestreo.	48
<b>Figura 2-3:</b> Geología de la región.	49
<b>Figura 2-4:</b> Registro fotográfico de la zona de muestreo	50
<b>Figura 2-5:</b> Registro fotográfico de las muestras recolectadas.	51
<b>Figura 2-6:</b> Textura porfiritica de las rocas recolectadas.	57
<b>Figura 2-7:</b> Registro fotográfico de vesículas presentes en las muestras.	58
<b>Figura 2-8:</b> Color de la Matriz	59
<b>Figura 2-9:</b> Registro fotográfico de fenocristales de color crema y película de mineral verde.	60
<b>Figura 2-10:</b> Cristales traslucidos y frágiles relleno de vesículas.	61

<b>Figura 2-11:</b> Cristales blancos con hábito de agua relleno de vesículas.	62
<b>Figura 2-12:</b> Cristales de aspecto lechoso y de mayor dureza presente en algunas vesículas	62
<b>Figura 2-13:</b> Cristales de color blanco presente en algunas vesículas	63
<b>Figura 2-14:</b> Clasificación en el sistema TAS de las rocas analizadas	65
<b>Figura 2-15:</b> Microfotografías con luz plana polarizada en láminas delgadas	66
<b>Figura 2-16:</b> Microfotografía con luz plana polarizada en sección pulida	67
<b>Figura 2-17:</b> Patrones de difracción de rayos X de las rocas analizadas.	69
<b>Figura 2-18:</b> Espectros FTIR de los minerales seleccionados mediante lupa binocular	71
<b>Figura 2-19:</b> Modelo ajustado para la muestra M17 usando refinamiento Rietveld	75
<b>Figura 2-20:</b> Patrones de difracción de rayos X de los cristales de zeolita	78
<b>Figura 2-21:</b> Espectros FTIR de cristales de zeolita obtenidos de las vesículas	79
<b>Figura 2-22:</b> Patrones de difracción de rayos X de zeolitas después de calcinación en aire por 12 horas y 450 °C (Test de Mumpton).	80
<b>Figura 2-23:</b> Fotomicrografías de cristales de zeolitas observadas por SEM	81
<b>Figura 2-24:</b> Termograma gravimétrico de los cristales de zeolitas	82
<b>Figura 2-25:</b> Derivada del perfil gravimétrico de los cristales de zeolitas	83
<b>Figura 2-26:</b> Calorimetría diferencial de barrido de los cristales de zeolita	84
<b>Figura 2-27:</b> Registro fotográfico del proceso de concentración realizado	93
<b>Figura 2-28:</b> Patrón de difracción del material concentrado (Natzeo)	94
<b>Figura 2-29:</b> Espectro FTIR del material concentrado (Natzeo)	94
<b>Figura 2-30:</b> Perfiles TG/DTG del material concentrado (100ml/min, aire)	96
<b>Figura 2-31:</b> Perfiles de flujo de calor y de segunda derivada del material concentrado (aire)	96
<b>Figura 2-32:</b> Espectro Mössbauer del material concentrado (Natzeo)	98
<b>Figure 2-33:</b> Aspectos morfológicos del material concentrado (Natzeo)	100
<b>Figura 3-1:</b> Esquema del trabajo de caracterización fisicoquímica realizado	106
<b>Figura 3-2:</b> Patrones de difracción de los materiales preparados (zeolita natural e intercambiada)	111
<b>Figura 3-3:</b> Perfiles de la señal del espectrómetro de masas durante el test de TPD-NH <sub>3</sub> (K-zeo)	113
<b>Figura 3-4:</b> Perfil TPD-NH <sub>3</sub> de los materiales analizados	115

<b>Figura 3-5:</b> Deconvolución de los perfiles de desorción de amoniaco	116
<b>Figura 3-6:</b> Espectro FTIR de adsorción de piridina en el material concentrado	119
<b>Figura 3-7:</b> Perfil TPD-CO <sub>2</sub> de los materiales analizados	122
<b>Figura 3-8:</b> Deconvolución de los perfiles de desorción de CO <sub>2</sub>	123
<b>Figura 3-9:</b> Isotherma de adsorción de nitrógeno (-196°C) del material concentrado	127
<b>Figura 3-10:</b> Perfil de consumo de hidrógeno en el material concentrado (TPRH <sub>2</sub> )	130
<b>Figura 3-11:</b> Espectro mössbauer del material concentrado (Natzeo) después de reducción a 800°C por un tiempo de 1 hora	131
<b>Figura 3-12:</b> DRX-in situ del material concentrado (Natzeo) empleando un atmosfera reductora de hidrógeno	133
<b>Figura 3-13:</b> Microfotografías TEM de la muestra sometida a proceso de reducción a 1050°C	135
<b>Figura 3-14:</b> Distribución del tamaño de partícula para el hierro metálico presente en el material reducido a 1050°C	136
<b>Figura 4-1:</b> Esquema del trabajo realizado sobre aplicaciones catalíticas usando el material zeolítico concentrado/modificado	140
<b>Figura 4-2:</b> Esquema de las medidas para el control de los NO <sub>x</sub>	141
<b>Figura 4-3:</b> Esquema de los métodos catalíticos para el control de los NO <sub>x</sub>	142
<b>Figura 4-4:</b> Conversión de NO empleando CH <sub>4</sub> como agente reductor	147
<b>Figura 4-5:</b> Conversión de metano en la reacción de reducción catalítica selectiva de NO	147
<b>Figura 4-6:</b> Comparación de patrones de difracción rayos X de la zeolita natural intercambiada con sodio, Co-Zeo (calcinada argón 360 °C) y H-Zeo (calcinada aire 360 °C)	149
<b>Figura 4-7:</b> Perfil TPR-H <sub>2</sub> del material natural e intercambiado con cobalto	149
<b>Figura 4-8:</b> Conversión de NO usando amoniaco como agente reductor	152
<b>Figura 4-9:</b> Conversión de NH <sub>3</sub> en la reacción de reducción catalítica selectiva de NO	152
<b>Figura 4-10:</b> Test de durabilidad para la reacción SCR usando amoniaco como agente reductor	155
<b>Figura 4-11:</b> Patrón de difracción de rayos X del catalizador antes y después del test de durabilidad	156

<b>Figura 4-12:</b> Espectro FTIR del catalizador antes y después del test de durabilidad	157
<b>Figura 4-13:</b> Tendencia en la demanda de metanol para el periodo 2006-2016	160
<b>Figura 4-14:</b> Características de un reactor de plasma no térmico tipo DBD coaxial	164
<b>Figura 4-15:</b> Variables presentes en la reacción de catálisis heterogénea asistida por plasma no térmico del tipo de descarga dieléctrica para la síntesis de oxigenados	165
<b>Figura 4-16:</b> Montaje empleado para la síntesis de compuestos oxigenados	172
<b>Figura 4-17:</b> Características del volumen de reacción en el reactor de plasma DBD utilizado	173
<b>Figura 4-18:</b> Variación de la temperatura en la parte exterior del reactor DBD (solo plasma)	178
<b>Figura 4-19:</b> Variación de la potencia de descarga en el reactor DBD (solo plasma)	178
<b>Figura 4-20:</b> Concentración de hidrógeno a la salida del reactor (grupo 1 y 2)	181
<b>Figura 4-21:</b> Formación de fase sólida en el reactor de plasma con y en ausencia de agua líquida (grupos 1 y2)	182
<b>Figura 4-22:</b> Concentración de hidrógeno a la salida del reactor a diferentes flujos de agua en el reactor DBD (mayor concentración de metano en la alimentación)	184
<b>Figura 4-23:</b> Variación de la temperatura del reactor (exterior) en presencia de catalizadores	191
<b>Figura 4-24:</b> Variación de la potencia de descarga en el reactor (exterior) en presencia de catalizadores	192
<b>Figura 4-25:</b> Patrón de difracción de rayos X de la zeolita natural, calcinada y de su forma intercambiada con hierro luego de calcinación a 500 °C	195
<b>Figura 4-26:</b> Concentración de hidrógeno a la salida del reactor (en presencia de catalizador)	196
<b>Figura 4-27:</b> Perfil TG del catalizador MgO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> antes de reacción (atmosfera 10% de oxígeno-balance argón).	202
<b>Figura 4-28:</b> Perfil TG del catalizador MgO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> después de reacción y en presencia de 0,02 ml/min de agua (atmosfera 10% de oxígeno-balance argón)	203

## Lista de Tablas

	<b>Pág.</b>
<b>Tabla 1-1:</b> Principales características de la estructura HEU	23
<b>Tabla 1-2:</b> Principales características de la estructura CHA	25
<b>Tabla 1-3:</b> Principales características de la estructura PHI	27
<b>Tabla 1-4:</b> Principales características de la estructura MOR	29
<b>Tabla 2 1:</b> Composición química de las muestras recolectadas	64
<b>Tabla 2 2:</b> Microquímica de minerales presentes en la matriz de las rocas (EDX)	72
<b>Tabla 2 3:</b> Análisis semicuantitativo de las rocas analizadas mediante el método Rietveld	76
<b>Tabla 2 4:</b> Valor promedio para el microanálisis químico de los cristales de zeolita obtenido por SEM/EDX	85
<b>Tabla 2-5:</b> Densidad y dureza de los principales minerales presentes en las rocas recolectadas	91
<b>Tabla 2-6:</b> Parámetros hiperfinos ajustados para el espectro Mössbauer	98
<b>Tabla 2-7:</b> Microanálisis químico (EDX) de fases identificadas en el material concentrado	100
<b>Tabla 2-8:</b> Composición química (FRX) del material concentrado (Natzeo)	102
<b>Tabla 3-1:</b> Distribución granulométrica del material concentrado (tamizado vía seca)	107
<b>Tabla 3-2:</b> Consolidado de resultados del ensayo TPD-NH <sub>3</sub> de las muestras analizadas	117
<b>Tabla 3-3:</b> Comparación de la acidez de diferentes zeolitas tipo HEU	120
<b>Tabla 3-4:</b> Consolidado de resultados del ensayo TPD-CO <sub>2</sub> de las muestras analizadas	125
<b>Tabla 3-5:</b> Área superficial (BET) del material natural y la forma protónica	128
<b>Tabla 3-6:</b> Área superficial (BET) de diferentes zeolitas con estructura HEU	129

<b>Tabla 3-7:</b> Resumen del test de TPR- H <sub>2</sub>	130
<b>Tabla 3-8:</b> Parámetros mössbauer de la muestra de material concentrado luego de reducción a 800°C por un tiempo de 1 hora	132
<b>Tabla 3-9:</b> Microanálisis químico (EDX) muestra reducida a 1050°C	136
<b>Tabla 4-1:</b> Condiciones empleadas para la reacción usando CH <sub>4</sub> como agente reductor	146
<b>Tabla 4-2:</b> Condiciones empleadas para la reacción usando NH <sub>3</sub> como agente reductor	146
<b>Tabla 4-3:</b> Comparativo de resultados de conversión catalítica de NO en presencia de NH <sub>3</sub>	154
<b>Tabla 4-4:</b> Parámetros texturales del catalizador H-zeo-Fe <sup>3+</sup> antes y después del test de durabilidad	158
<b>Tabla 4-5:</b> Acidez del catalizador H-zeo-Fe <sup>3+</sup> antes y después del test de durabilidad (TPD-NH <sub>3</sub> )	159
<b>Tabla 4-6:</b> Resumen de condiciones experimentales reacciones grupo 1 y 2	170
<b>Tabla 4-7:</b> Catalizadores utilizados en el reactor DBD	171
<b>Tabla 4-8:</b> Condiciones de trabajo en el cromatógrafo Varian 4900	174
<b>Tabla 4-9:</b> Compuestos de referencia para el análisis cualitativo y cuantitativo	175
<b>Tabla 4-10:</b> Conversión después de 1 hora de reacción (grupo 1 y 2)	179
<b>Tabla 4-11:</b> Selectividad en fase gas (grupo 1 y 2)	180
<b>Tabla 4-12:</b> Selectividad en fase líquida (grupo 1 y 2) realizada por cromatografía gaseosa	183
<b>Tabla 4-13:</b> Conversión de reactivos en diferentes flujos de agua en el reactor DBD para las mezcla con mayor producción de oxigenados	183
<b>Tabla 4-14:</b> Selectividad en fase gas a diferentes flujos de agua en el reactor DBD para las mezclas con mayor producción de oxigenados	184
<b>Tabla 4-15:</b> Selectividad en fase líquida para todos los ensayos realizados en presencia de agua líquida	186
<b>Tabla 4-16:</b> Balance de carbono para todos los ensayos realizados en presencia de agua líquida	186
<b>Tabla 4-17:</b> Rendimiento de los productos oxigenados para todos los ensayos realizados en presencia de agua líquida (solo plasma)	189

<b>Tabla 4-18:</b> Rendimiento de productos oxigenados con base en el resultado de COT	189
<b>Tabla 4-19:</b> Resultados de conversión en presencia de catalizadores	193
<b>Tabla 4-20:</b> Resultados de selectividad en fase gas y en presencia de catalizadores	196
<b>Tabla 4-21:</b> Selectividad en fase líquida para las reacciones en presencia de catalizador	198
<b>Tabla 4-22:</b> Balance de carbono para los ensayos realizados en presencia de agua líquida y catalizador	201

## Lista de abreviaturas

<b>Abreviatura</b>	<b>Término</b>
TG	Análisis térmico gravimétrico
<i>BET</i>	Área superficial por el método de Brunauer, Emmett y Teller
<i>CIC</i>	Capacidad de intercambio catiónico
<i>DBD</i>	Descarga de barrera dieléctrica. Siglas en Ingles
DRX	Difracción de rayos X
DSC	Calorimetría diferencial de barrido. Siglas en Ingles
DTG	Derivada del análisis termogravimétrico. Siglas en Ingles
EDX	Espectroscopia de energía dispersiva de rayos X
<i>EM</i>	Espectroscopia Mössbauer
<i>FID</i>	Detector por ionización de llama. Siglas en Ingles
<i>FRX</i>	Fluorescencia de rayos X
<i>FTIR</i>	Espectroscopia de infrarrojos con transformada de Fourier
<i>GC</i>	Cromatografía Gaseosa. Siglas en Ingles
<i>HEU</i>	Estructura cristalina tipo Heulandita
<i>LC</i>	Cromatografía Líquida. Siglas en Ingles
<i>MOLPP</i>	Microscopia óptica de luz plana polarizada
<i>NOx</i>	Óxidos de nitrógeno
<i>SCR</i>	Reducción catalítica selectiva. Siglas en Ingles
<i>SEM</i>	Microscopia electrónica de barrido. Siglas en Ingles
<i>TCD</i>	Detector de conductividad térmica.
<i>TEM</i>	Microscopia electrónica de Transmisión. Siglas en Ingles
<i>TPD</i>	Desorción a temperatura programada. Siglas en Ingles
<i>TPR</i>	Reducción a temperatura programada. Siglas en Ingles
<i>TRC</i>	Tiempo de retención cromatográfico
<i>Natzeo</i>	Material zeolítico obtenido luego de concentración



## **Introducción**

Las zeolitas naturales son un conjunto de minerales que hacen parte del grupo de los silicatos y del subgrupo de los tectosilicatos; poseen una estructura tridimensional que varía significativamente dentro del conjunto de las 67 fases descubiertas en la actualidad y documentadas en la Asociación internacional de Zeolitas (IZA) . Químicamente se pueden definir como aluminosilicatos de elementos alcalinos y alcalinotérreos de carácter hidratado [1-2].

El entramado estructural y las interacciones de tipo químico, hacen de las zeolitas naturales un material de gran interés para ser empleado en muchas aplicaciones de la sociedad actual; su capacidad adsorbente y de intercambio iónico, alta área superficial, su acidez y microporosidad son algunas de las propiedades más destacadas en la literatura [3-4]. Diferentes autores han denominado a las zeolitas el mineral del futuro [5-8]. Aplicaciones en medicina, en medios de fertilización, alimentación animal, descontaminación de aguas y suelos, remoción de sustancias gaseosas contaminantes de las emisiones de diferentes procesos industriales, mejoramiento de las propiedades de cerámicos y cementos, síntesis de partículas nanométricas separación de hidrocarburos y craqueo catalítico [4,7,9-11] son algunos ejemplos de la importancia estratégica que representa para un país el contar con este recurso minero.

En la actualidad, los principales yacimientos de zeolitas son explotados en Japón, Estados Unidos, Corea, Bulgaria, Rumania, Hungría, Rusia, La antigua Yugoslavia, Sudáfrica, Italia, Alemania, Turquía, Cuba y China, donde el procesamiento y utilización de estas es parte importante de sus economías [6,11,12].

Para el caso particular de Colombia, la revisión de la literatura ha permitido establecer que en este territorio no existen depósitos de extracción de esta clase de minerales, tan solo se describe de manera somera la presencia de manifestaciones de los mismos en zonas

ubicadas entre la cordillera central y occidental del país [13-17]. La documentación actual publicada no es clara sobre los tipos de fases zeolíticas presentes ni del potencial de aplicación específico de las mismas.

Con miras de contribuir al aprovechamiento de este recurso mineral en el país, el trabajo coordinado de los grupos de Investigación “Mineralogía aplicada y Bioprocesos” y “Catálisis y Nanomateriales” de la Facultad de Minas de La Universidad Nacional de Colombia ha permitido el desarrollo de la presente investigación, la cual se ha enfocado en el estudio de las fases zeolíticas de la Formación Combia, más específicamente al material presente como cantos rodados que aparecen en el cauce de la quebrada La Sucia, jurisdicción del municipio de La Pintada, en el departamento de Antioquia.

El trabajo desarrollado se ha enfocado en el estudio de la mineralogía de las zeolitas presentes en las muestras recolectadas, el proceso de concentración y caracterización de este último material y finalmente la exploración de posibles usos, haciendo especial énfasis en aplicaciones de tipo catalítico. El documento se ha dividido en 5 secciones o capítulos los cuales son descritos a continuación.

El capítulo 1 trata de los aspectos conceptuales, el estado del arte del uso de las zeolitas naturales, el planteamiento del problema y la hipótesis, objetivos propuestos y descripción general de la metodología empleada durante la investigación.

En el capítulo 2 se presenta información del tipo de roca donde están presentes las zeolitas, basado en los aspectos químicos y mineralógicos. Se establece los tipos de zeolitas presentes usando diferentes técnicas complementarias para tal fin. Mediante refinamiento Rietveld se logra estimar la concentración de las fases a fin de estimar el tenor del mineral o minerales de interés para el desarrollo de posibles trabajos a futuro. De igual forma se presenta información sobre el proceso de concentración del mineral zeolítico (Natzeo) y de la caracterización mineralógica del mismo por diferentes técnicas.

Caracterización del material concentrado y modificado (intercambio catiónico y tratamientos de reducción) con énfasis en catálisis se presenta en capítulo 3. Se establece aspectos de interés fisicoquímico que permitan inferir posibles aplicaciones para el material

obtenido. Propiedades ácido/base, área superficial, estabilidad térmica en otros aspectos son tratados en este capítulo.

El capítulo 4 muestra los resultados exploratorios de usos del material concentrado en aplicaciones catalíticas de interés industrial, dos reacciones fueron evaluadas. La primera de ellas fue para la reducción catalítica de óxido nítrico. Este trabajo de exploración se llevó a cabo bajo condiciones experimentales ajustadas a las reportadas industrialmente. Se evaluó el uso de metano y amoníaco como agente reductor. La zeolita fue usada en su forma natural, acida, reducida en atmosfera de hidrogeno e intercambiada con cobalto.

La segunda reacción estudiada fue la síntesis de compuestos oxigenados a partir de metano y dióxido de carbono, empleando catálisis heterogénea asistida por plasma no térmico, del tipo de descarga dieléctrica. En los resultados presentados, se compara la conversión y selectividad con y sin empleo de catalizador en el reactor de plasma. Se evalúan variables como la relación  $\text{CH}_4/\text{CO}_2$ , la presencia de agua líquida dentro del reactor y modificaciones en el catalizador (lana de vidrio,  $\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  y el material zeolítico en su forma natural (Natzeo) o modificada).

Finalmente en el capítulo 5 se presentan las conclusiones generales de la investigación que han surgido a partir del desarrollo de este trabajo.

## **Capítulo 1. Marco referencial**

En el presente capítulo están descritos todos los conceptos importantes para la comprensión de los resultados obtenidos.

### **1.1 Zeolitas y zeolitas naturales**

El término fue acuñado en 1756, cuando el geólogo sueco A. Cronstedt observó que ciertos minerales, como la estilbita, al ser calentados generaban vapor de agua, por lo que les denominó zeolitas, del griego “zeo” hervir y “lithos” piedra. Wey en 1845 observó que estos minerales eran capaces de retener sales de amonio en disoluciones acuosas, siendo los primeros descubrimientos de la capacidad de intercambio catiónico. Mc Bain en 1932 evidenció que estos materiales una vez anhidros, podían adsorber selectivamente distintos compuestos dándoles el apelativo de malla molecular [12].

En la actualidad el término zeolita es usado para referirse tanto a los materiales de origen natural como a los que se han desarrollado de forma sintética en el laboratorio. Acerca de estos últimos materiales, los primeros registros de la literatura se remontan a la década de los 40 cuando Barrer en 1944 reportó la síntesis de la mordenita sintética, posterior otros autores siguieron trabajando en el tema, como por ejemplo Breck en 1956 quien reportó la síntesis de la estructura tipo A [18-19].

Dentro de las zeolitas naturales las más comunes y abundantes son la heulandita-clinoptilolita, mordenita, chabazita, phillipsita y analcima [2-3]. En el caso de los materiales sintéticos las más comunes son las zeolitas A, X y Y del grupo FAU y las estructuras del grupo MFI especialmente la ZSM-5 y la ZSM-11[12]. Acorde con la información presente en la Asociación Internacional de Zeolitas (IZA por sus siglas en inglés) existen 67 estructuras definidas para las zeolitas naturales y 164 para las de tipo sintético, según la última actualización del año 2015.

Una descripción detallada de los tipos de fases existentes, descripción estructural, propiedades, aplicaciones y estado actual del mercado de las zeolitas en presentado en el anexo B.

### **1.1.1 La formación de las zeolitas naturales**

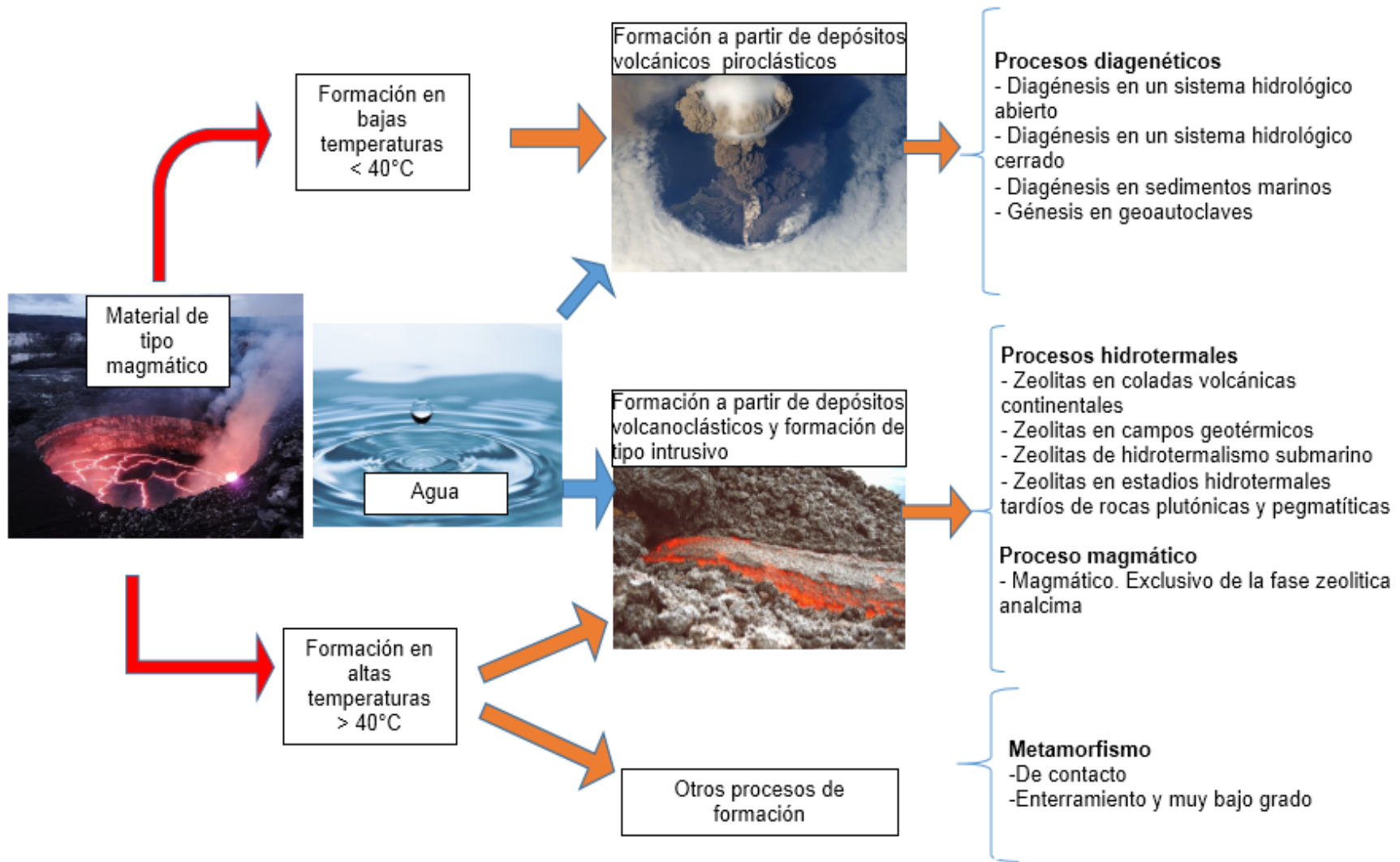
Acorde con la literatura [2,71], las zeolitas se pueden formar en una gran variedad de escenarios. Hay evidencias de la presencia de estas fases en ambientes ígneos, sedimentarios y de tipo metamórfico.

A manera general el origen de las zeolitas se produce por la transformación del magma. Los yacimientos de origen extrusivo volcanoclástico son los más conocidos, sin embargo son los yacimientos de tipo diagenéticos los de mayor importancia económica, debido a la mayor concentración de fases zeolíticas, estos minerales son originados mayoritariamente por material piroclástico [2,71].

Las zeolitas con excepción de la analcima que cristaliza directamente en la etapa de enfriamiento de la lava volcánica, son minerales de tipo secundarios, formados por la alteración de las primeras fases de las rocas ígneas. El agua juega un papel muy importante en la gran mayoría de los procesos de formación de las zeolitas [2].

En la Figura 1-1 se presenta un esquema de los procesos de formación de las zeolitas naturales. Para mayor información consultar los trabajos de Costafreda y Tchernic [2,71]. Esta información resultará de interés durante la etapa de caracterización del mineral que será presentado en el capítulo 2.

Figura 1-1: Variantes de la formación de zeolitas naturales



Fuente: Elaborado a partir de la obra de Costafreda [71]. Imágenes de acceso libre tomadas de la página web de Pixabay

## 1.1.2 Las estructura tipo HEU, CHA, PHI y MOR

Las estructuras HEU, CHA, PHI y MOR hacen parte de la clasificación elaborada por la Asociación Internacional de Zeolitas (IZA) (ver anexo B). Debido a la importancia que representan para la explicación de los resultados de este trabajo (especialmente el capítulo 2), a continuación se hace una breve descripción de los aspectos más importantes de cada una de estas estructuras.

### ▪ La estructura HEU

Este tipo de estructura está presente en las fases zeolíticas heulandita y clinoptilolita. La Tabla 1-1 muestra los principales aspectos de esta estructura.

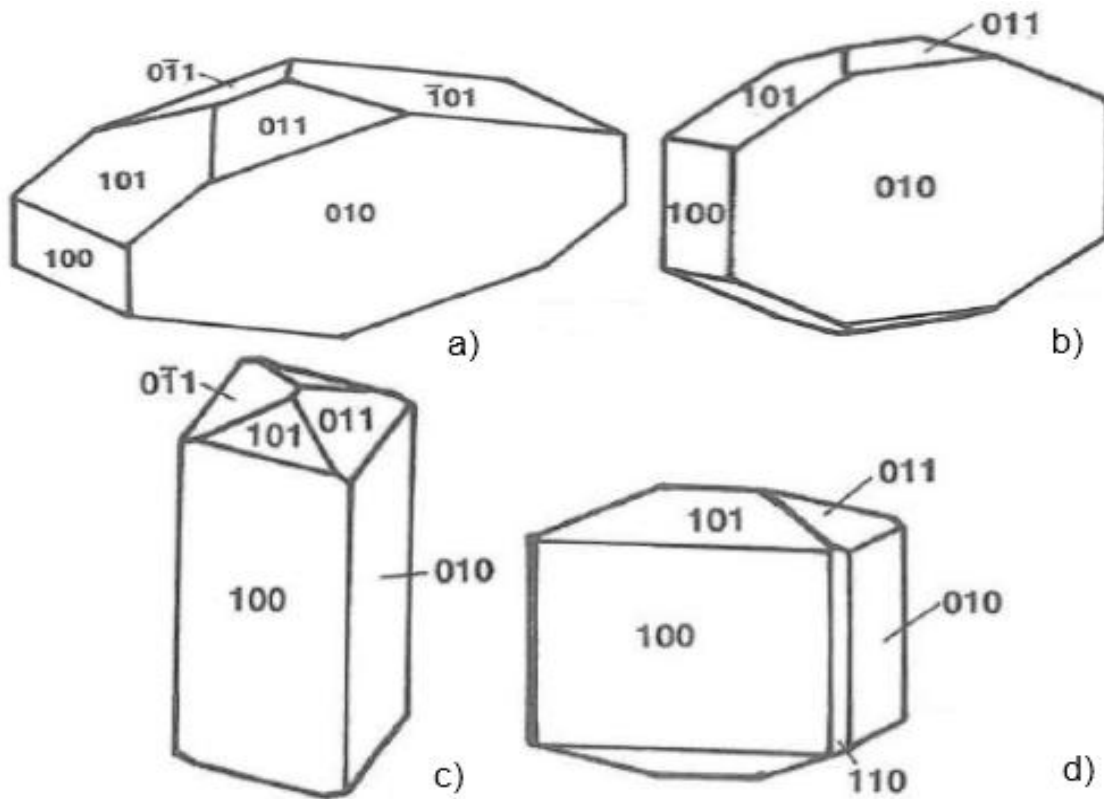
**Tabla 1-1:** Principales características de la estructura HEU

Parámetro descrito	Clasificación o medida obtenida
Sistema cristalino	Monoclínico, Cm, C2/m
Dimensione celda unitaria (Å)	$a = 17.718\text{Å}$ , $b = 17.897\text{Å}$ , $c = 7.428\text{Å}$ , $\beta = 116.42^\circ$
Unidad secundaria de construcción (SBU)	4-4=1
Unidad poliedro	Bre
Densidad del armazón en base a T ( Si,Al)	17.1 T/1000Å <sup>3</sup>
Cavidades presentes	No hay
Canales presentes	3, nombrados como A,B (paralelos al eje c) y C (paralelo al eje a)
Dimensiones canales (Å)	A:7,5*3,1; B:4,6*3,6; C: 4,7*2,8

Fuente: Elaborado a partir del trabajo de Baerlocher [21]

La morfología de las fases con estructura HEU es muy variada y depende de la particularidad del proceso de formación, las más comunes son las de tipo ataúd y tabular alargada en el eje “a” (Ver Figura 1-2).

Figura 1-2: Morfologías presentes en zeolitas naturales con estructura HEU

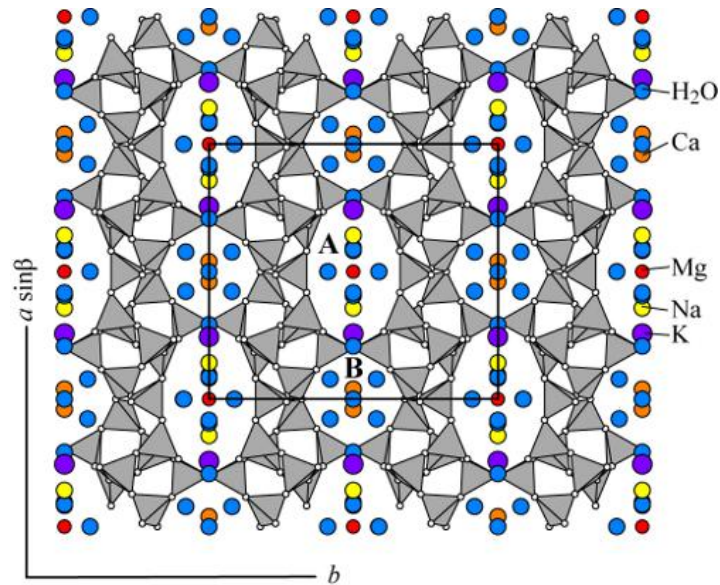


a: Habito Tipo ataúd, b: Habito tabular con un alto predominio del plano (010), c: prisma alargado en el eje "c", d: Habito de bloque alargado en el eje "b"  
Fuente: [2]

Los cationes de compensación ocupan sitios preferenciales al interior de los canales de la estructura HEU y juegan un papel importante en las propiedades tecnológicas del material [23]. En la Figura 1-3 se puede apreciar los sitios preferenciales. En el caso del sodio, este catión tiene como sitio preferencial el canal A, que es el de mayor tamaño, está coordinado con 2 oxígenos de la estructura y 4 moléculas de agua. El calcio tiene preferencia por el canal B y se encuentra coordinado con 3 oxígenos estructurales y 5 moléculas de agua. El potasio a su vez presenta una mayor preferencia por el canal C y está coordinado con 6 oxígenos estructurales. Finalmente el magnesio como catión común en zeolitas naturales se encuentra preferencialmente en el canal A y está coordinado con 6 moléculas de agua solamente [23]. Esta característica juega un papel muy importante en la formación de metaheulandita, fase que será descrita más adelante en los resultados de los capítulos 2,3 y 4.



**Figura 1-3:** Los cationes de compensación en la estructura HEU



Fuente: International Zeolite Association (IZA), En línea, consultado el 20 de marzo de 2016

▪ **La estructura CHA**

Es característica de la fase chabazita y de algunas estructuras sintéticas como los SAPO. La Tabla 1-2 muestra los principales aspectos de esta estructura.

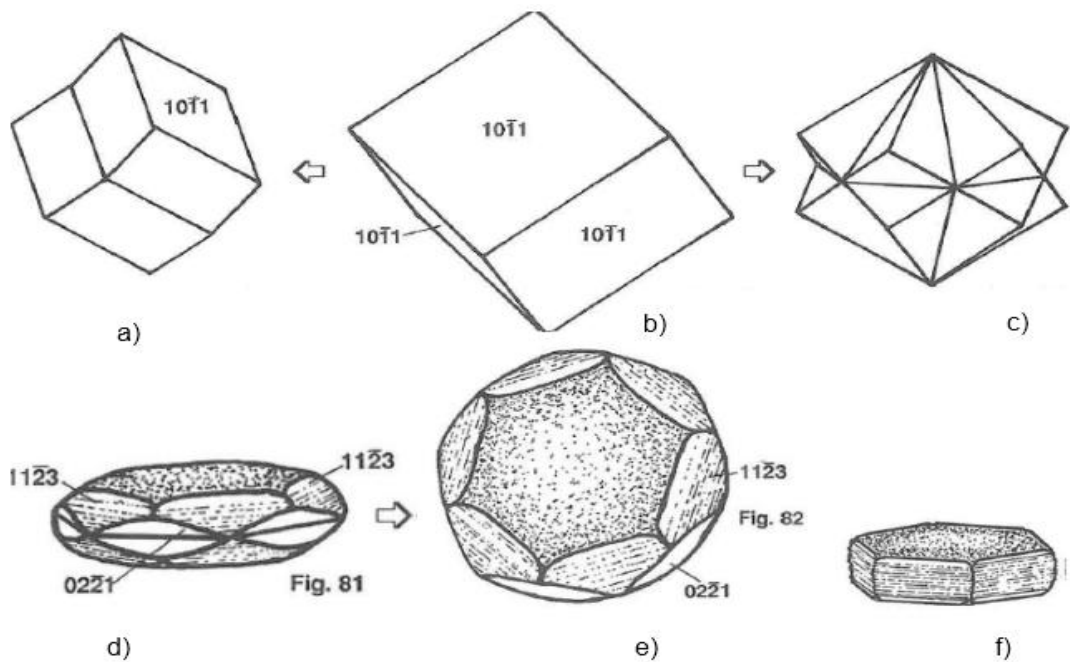
**Tabla 1-2:** Principales características de la estructura CHA

Parámetro descrito	Clasificación o medida obtenida
Sistema cristalino	Triclínico (pseudo-hexagonal), $P^-1$ (Triclínico), $R^-3m$ (Hexagonal)
Dimensione celda unitaria (Å)	<i>Triclínico</i> $a = 9.23, b = 9.21, c = 9.52$ $\alpha = 92.7, \beta = 92.4, \gamma = 90.10$
Unidad secundaria de construcción (SBU)	6-6 , 6 , 4-2 , 4
Unidad poliedro	d6r, cha
Densidad del armazón en base a T ( Si,Al)	14.5 T/1000Å <sup>3</sup>
Cavidades presentes	Cavidad chabazita
Canales presentes	1, de tamaño variable debido a la flexibilidad del armazón. Aprox 3.8*3.8 Å

Fuente: Elaborado a partir del trabajo de [2,21]

La morfología de las fases con estructura CHA se caracteriza por la presencia de maclas en los cristales. La forma más común en los cristales es la de tipo Romboedro pseudocubico, pero también se presentan otras variedades como las mostradas en la Figura 1-4 [2].

**Figura 1-4:** Morfologías presentes en zeolitas naturales con estructura CHA

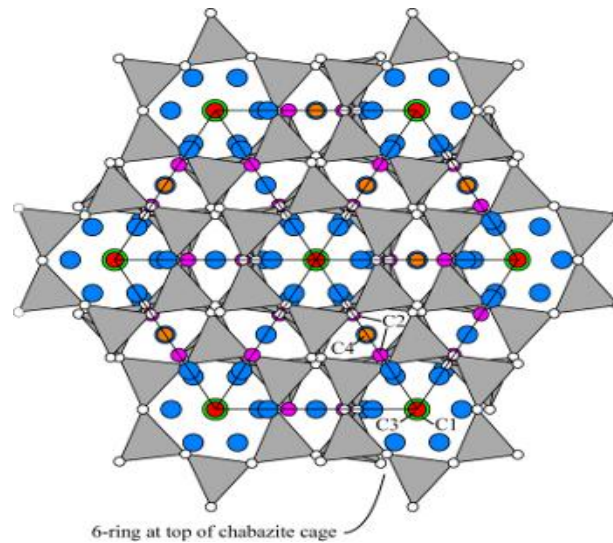


a: Macla de contacto, b: Romboedro pseudocubico ,c: Macla de penetración”, d,e y f: diferentes morfologías de la chabazita tipo pacolita.

Fuente: [2]

La estructura CHA presenta cuatro sitios donde se pueden alojar los cationes de compensación (C1,C2, C3 y C4), sin embargo no se evidencia en la literatura algún tipo de preferencia como en el caso de la estructura HEU. La Figura 1-5 muestra la ubicación de estos sitios. El agua es representada en color azul, el sitio C1 es representado en color verde y está fuera del volumen del doble anillo del armazón CHA, pero muy cerca de este, está coordinado con 3 oxígenos de este anillo. C2 está cerca de la ventana de ingreso a la cavidad, es decir del acceso formado por un anillo de 8 oxígenos es representado en color magenta, está coordinado con tres átomos de oxígeno. C3 en color rojo cerca al centro de la cavidad, no está enlazado al armazón. Finalmente C4 en naranja en el centro del anillo de 8 oxígenos. Sitios C1 y C3 contienen muchos de los cationes de compensación presentes en la Chabazita [72-73].

**Figura 1-5:** Los cationes de compensación en la estructura CHA



Fuente: International Zeolite Association (IZA), En línea, consultado el 20 de marzo de 2016

▪ **La estructura PHI**

Es característica de las fases phillipsita, harmotoma y algunas zeolitas sintéticas. La Tabla 1-3 muestra los principales aspectos de esta estructura.

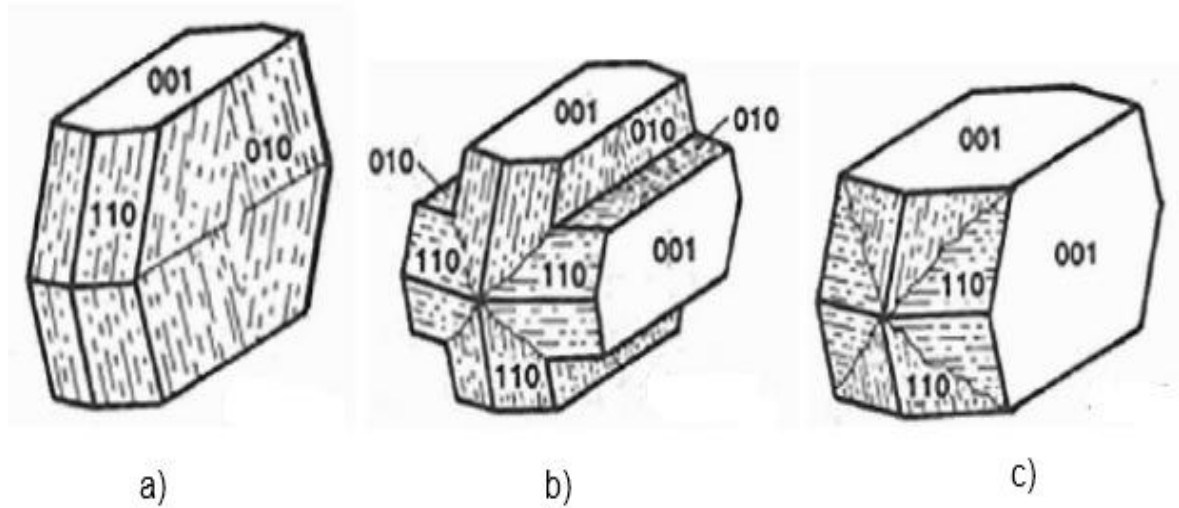
**Tabla 1-3:** Principales características de la estructura PHI

Parámetro descrito	Clasificación o medida obtenida
Sistema cristalino	monoclínico, $P21/m$
Dimensione celda unitaria	$a = 9.865\text{Å}$ , $b = 14.300\text{Å}$ , $c = 8.668\text{Å}$ , $\beta = 124.20^\circ$
Unidad secundaria de construcción (SBU)	8 o 4
Unidad poliedro	Cadena de doble cigüeñal- dcc
Densidad del armazón en base a T( Si,Al)	15.8 T/1000Å <sup>3</sup>
Cavidades presentes	No hay
Canales presentes	3, uno por cada dirección espacial
Dimensiones canales (Å)	(001): 3,8*3,8; (010):3,0*4,3; (011): 3,3*3,2

Fuente: Elaborado a partir del trabajo de [2,21]

La morfología de las fases con estructura PHI se caracteriza por la presencia de maclas en sus cristales en la mayoría de los casos maclas de penetración. La forma más común en los cristales es la de tipo Romboedro pseudocubico presentada en la Figura 1-6 [2].

**Figura 1-6:** Morfologías presentes en zeolitas naturales con estructura PHI

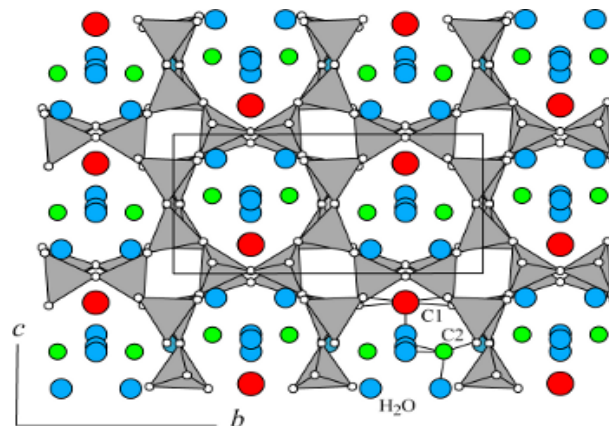


a: Habitado con macla común, b: Habito con macla cruciforme ,c: Habito con macla de Perier

Fuente: [2]

La estructura PHI presenta 2 sitios donde se pueden alojar los cationes de compensación (C1,C2). La Figura 1-7 muestra la ubicación de estos sitios. El agua es representada en color azul, el sitio C1 es representado en color rojo, está localizado sobre el plano de simetría y está coordinado en cada lado por 2 oxígenos de la red, es sitio preferente para el catión de Bario. C2 en color verde está coordinado con un oxígeno de la red y con varias moléculas de agua, está parcialmente ocupado por Ca y Na [74-76].

**Figura 1-7:** Los cationes de compensación en la estructura PHI



Fuente: International Zeolite Association (IZA), En línea, consultado el 20 de marzo de 2016

▪ **La estructura MOR**

Es característica de la fase mordenita. La Tabla 1-4 muestra los principales aspectos de esta estructura.

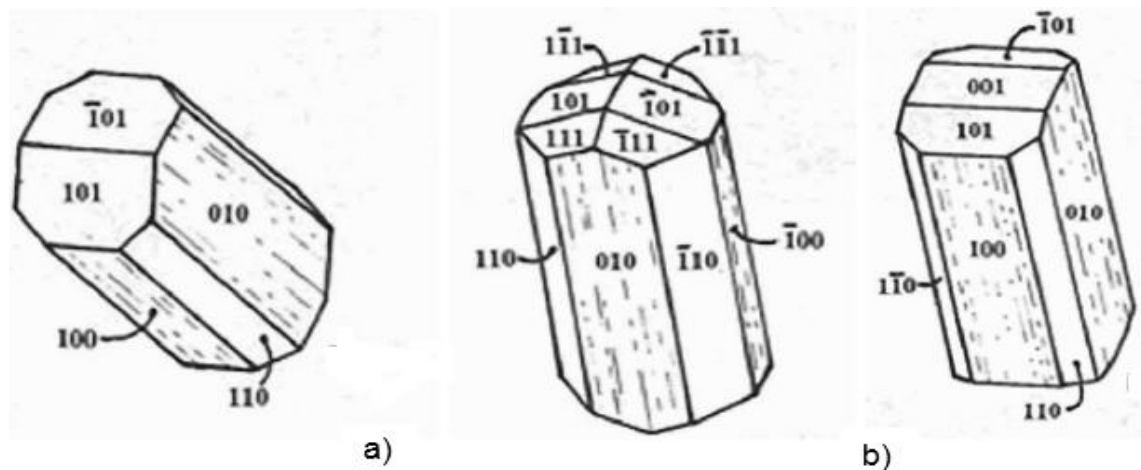
**Tabla 1-4:** Principales características de la estructura MOR

Parámetro descrito	Clasificación o medida obtenida
Sistema cristalino	ortorombico, <i>Cmcm</i>
Dimensione celda unitaria	$a = 18.1\text{\AA}$ , $b = 20.5\text{\AA}$ , $c = 7.5\text{\AA}$
Unidad secundaria de construcción (SBU)	5-1
Unidad poliedro	mor
Densidad del armazón en base a T( Si,Al)	17,2 T/1000 $\text{\AA}^3$
Cavidades presentes	No hay
Canales presentes	2, perpendiculares al plano (001)
Dimensiones canales ( $\text{\AA}$ )	A: $7.0*6,5$ ; B: $5,7*2,6$

Fuente: Elaborado a partir del trabajo de [2,21]

Mordenita a manera general presenta morfología prismática, con cristales muy delgados, se suele apreciar el hábito de agua de tipo radial en la fase de origen natural. La Figura 1-8 muestra las principales variaciones encontradas en los cristales de esta fase.

**Figura 1-8:** Morfologías presentes en zeolitas naturales con estructura MOR

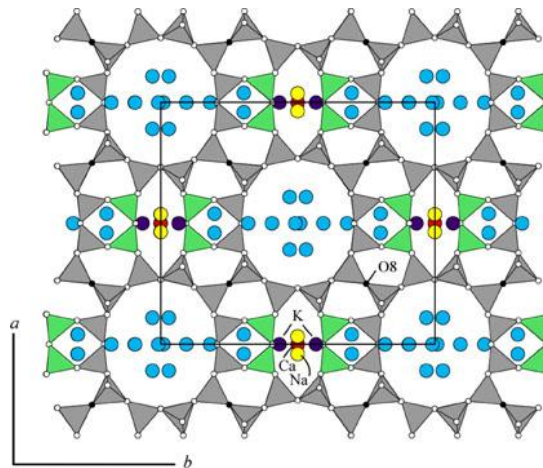


a: Habito común, b: Habito con surcos o de estrías ,

Fuente: [2]

Los cationes de compensación en la estructura MOR se ubican preferencialmente en el canal B, siendo el calcio y sodio los cationes con mayor afinidad para este sitio de compensación, con menor prioridad se encuentra el potasio. El canal principal es escaso en cationes de compensación, agua representada en color azul ocupa este espacio tal como se puede apreciar en la Figura 1-9 [77-79]. Debido al tamaño del canal principal de la mordenita, es un material muy apreciado como catalizador y como tamiz molecular.

**Figura 1-9:** Los cationes de compensación en la estructura MOR



Fuente: International Zeolite Association (IZA), En línea, consultado el 20 de marzo de 2016

## 1.2 Estado del arte sobre el uso de zeolitas naturales

Debido al amplio abanico de posibilidades de trabajo de las zeolitas naturales (ver anexo B), el desarrollo de este apartado se centrará en el área de la catálisis, puesto que es en este campo es donde se han enfocado las aplicaciones del presente trabajo de investigación. La descripción en este apartado se hace de manera generalizada, sin embargo en el capítulo de aplicaciones se hace una mayor profundización sobre las reacciones seleccionadas para evaluación catalítica.

El punto de partida de la investigación de las zeolitas naturales inicia con el reconocimiento de esta familia de minerales por parte de Cronstedt en 1756. Posteriormente Wey en 1845 descubre la capacidad de intercambio catiónico de estos minerales en un proceso de retención de sales de amonio en disoluciones acuosas. Mc Bain en 1932 evidenció que estos materiales una vez anhidros, podían adsorber selectivamente distintos compuestos dándoles el apelativo de malla molecular [12].

Ya en la década de los 30 las zeolitas naturales empezaron tener sus primeras aplicaciones en procesos de adsorción de agua u otros compuestos de tipo polar, sin embargo su uso en proceso de catálisis aun no era reconocido [11].

Al finalizar la década de los 30 empiezan a ser reconocido los trabajos de R. M. Barrer en el Imperial College de Londres, sobre la síntesis de nuevas estructuras tipo zeolita sin dar ningún enfoque aplicativo en su momento [11].

Investigadores de la Corporación Carbide mostraron interés en el trabajo de Barrer y en el desarrollo de este tipo de materiales y de posibles aplicaciones. En 1948 reportan el potencial de las zeolitas para separar los componentes del aire. R.M. Milton y D.W. Breck investigadores de la Corporación Carbide desarrollaron la hoy muy conocida zeolita Linde A [11].

Dentro de la misma organización fue desarrollada para la época la zeolita Linde X la cual fue considerada como la primera estructura usada comercialmente en procesos de catálisis al final de la década de los 50 [11].

En la década de los 50 empiezan a ser descubiertos grandes depósitos de zeolitas naturales de tipo sedimentario, lo cual dio un impulso al uso de las zeolitas en diferentes aplicaciones entre estas la catálisis heterogénea.

Posteriormente fue introducida la zeolita Linde Y. Para la década de los setenta fue introducida la zeolita Y ultra estable una de las más usadas hoy en día como catalizador [11].

Al final de la década de los 60 fue desarrollada en Londres la primera conferencia internacional sobre "Tamices moleculares" a cargo de la sociedad británica de química (La conferencia se ha seguido realizando, la última versión, fue la número 18 y se realizó en Junio de 2016 en Rio de Janeiro Brasil). A partir de esta conferencia internacional, en 1973 fue organizada la "International Zeolite Association (IZA)" vigente hoy en día.

Mobil company (Plank y Rosinski) desarrolló en la década de los 70 un nuevo grupo de estructuras de interés comercial denominado ZSM (Zeolite Socony Mobile). La fase ZSM-

5 hace parte de este grupo, y es también una de las zeolitas más empleadas hoy en día en procesos catalíticos. Con el desarrollo de este último grupo quedó plenamente establecido el potencial de las zeolitas en procesos de interés industrial, especialmente los asociados a la catálisis heterogénea.

Entrada la década de los 80 se evidenciaron cambios en la investigación de los materiales zeolíticos, dando comienzo a la creación de una nueva serie de materiales denominados “Zeotipos”. Dentro de este grupo se destacan hoy día en el campo de la catálisis, los aluminofosfatos y metalosilicatos [79].

En la séptima conferencia internacional de zeolitas realizada en 1986 en Tokyo se estableció la comisión de Catálisis de Zeolitas, la cual es direccionada hoy día por la IZA.

Además de la Asociación Internacional de Zeolitas con sus 5 comisiones (Catálisis, Estructuras de metal –orgánicos (2013), Zeolitas naturales (2001), Estructuras (1977) y Síntesis (1992)) existen otras organizaciones más pequeñas que contribuyen al estudio, divulgación y/o promoción de los materiales zeolíticos. Algunas de estas organizaciones son:

- Federation of European Zeolite Associations (FEZA)
- International Natural Zeolite Association (INZA)
- International Mesoporous Materials Association (IMMA)

De igual forma existen asociaciones en algunos países como por ejemplo en Francia, Alemania, España, Japón, Bulgaria, Georgia, Indonesia, Reino Unido, Rumania, Estados Unidos entre otras que apoyan el estudio de este tipo de materiales.

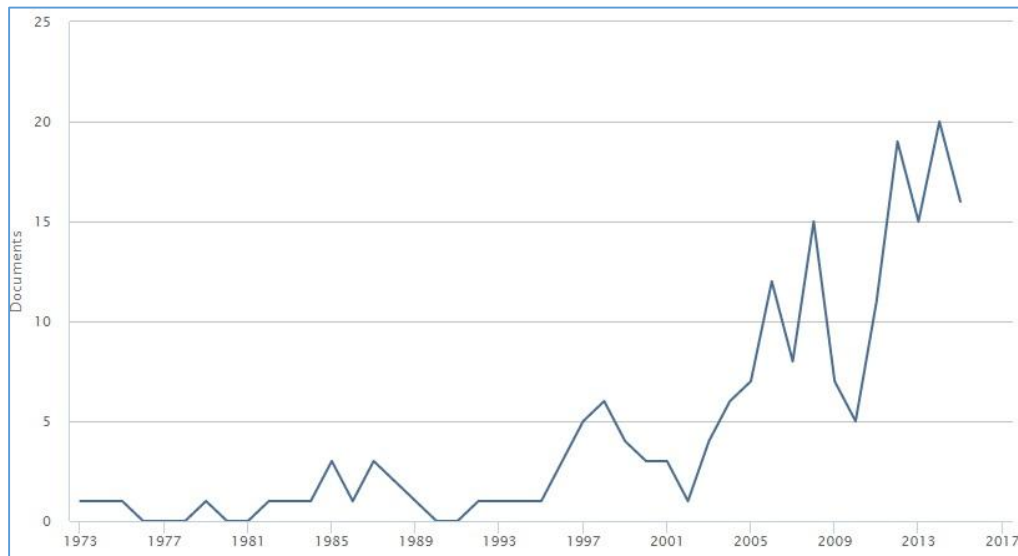
A nivel de Latinoamérica no hay mucha información publicada en la Internet que permita rastrear entidades dedicadas a la promoción y divulgación, sin embargo se evidencia en la literatura el desarrollo de actividades de tipo investigativo en países como Cuba, con su Laboratorio de Ingeniería de Zeolitas de la Universidad de la Habana, el Laboratorio de Investigación de Zeolitas de la Universidad Autónoma de Puebla en México y los trabajos de investigación realizados en la Escuela Superior Politécnica del Litoral en Ecuador.



En el entorno local, la investigación en el tema de las zeolitas es bastante limitada. La información encontrada en la literatura se especializa en el campo de los materiales sintéticos. La ausencia (actual) de depósitos de zeolitas naturales explotables en el territorio colombiano (tan solo se describe de manera somera la presencia de manifestaciones de los mismos en zonas ubicadas entre la cordillera central y occidental del país [13-17]), posiblemente ha jugado un papel importante en esta situación. Aun así se evidencian algunos trabajos con esta clase de minerales, en áreas de trabajo diferentes a la catálisis, los cuales se han elaborado a partir de materias primas provenientes de otros países, como Cuba o Ecuador [80-81]. En la revisión de la literatura realizada, solo un trabajo pudo ser asociado con zeolitas de origen colombiano. Este trabajo fue desarrollado en la Universidad de Antioquia [82] y fue llevado a cabo para recuperar iones de cromo en procesos de curtiembre, aprovechando las propiedades de intercambio catiónico de esta clase de materiales.

Después del reconocimiento de la historia de las zeolitas, se ha procedido a la descripción de los trabajos encontrados en la literatura (en las diferentes bases de datos) asociados al uso de las zeolitas naturales en procesos catalíticos. En la Figura 1-10 se presenta la tendencia de las publicaciones de tipo científico para las zeolitas naturales en procesos asociados a catálisis heterogénea (Búsqueda en la herramienta bibliográfica Scopus).

**Figura 1-10:** Tendencia sobre el uso de zeolitas naturales en catálisis



Fuente: Scopus

En la Figura 1-10 se puede apreciar que existe una tendencia creciente en el número de publicaciones asociadas al uso de zeolitas naturales en procesos catalíticos. Esta tendencia también se evidencia para las homologas las zeolitas sintéticas, sin embargo en este último caso el número de publicaciones por año (para la última década) es superior a 300 documentos acorde con el seguimiento realizado en la herramienta bibliográfica Scopus.

Respecto a las diferentes áreas de la ciencia que han contribuido a la investigación, el sector asociado a la ingeniería química y la química son los principales agentes encargados de la producción científica, seguidos por la ciencia de materiales, ingeniería en general, ambiental, energía, física, ciencias de la tierra, bioquímica y agricultura.

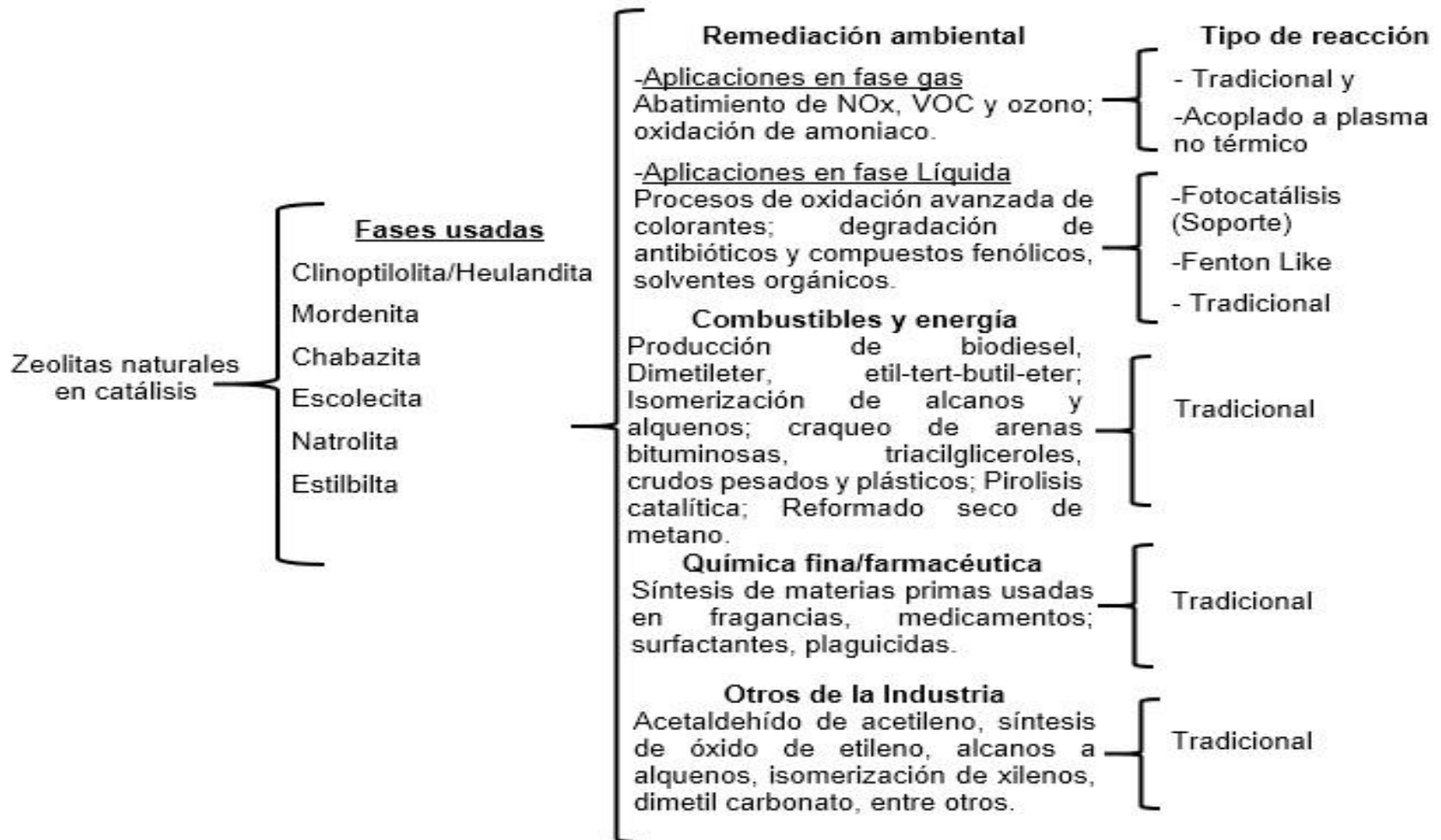
La investigación en catálisis usando zeolitas naturales, a manera general es liderada por los países donde hay depósitos de esta clase de minerales. Los resultados estadísticos de la herramienta Scopus muestran en primer lugar a Iran (Sahand University y Amirkabir University) con más de 20 publicaciones, seguidos por Corea del sur (Pohang University of science and technology, Pusan ), Turquía (Izmir Institute of Technology) y China. En menor medida se encuentran Indonesia, Rumania, Japón, Rusia, Alemania, Australia, Polonia y Ucrania.

En el caso latinoamericano, la tendencia es similar, las publicaciones provienen de los países donde hay depósitos del mineral, esto es Argentina, México, Chile, Cuba y Brasil. Siendo Argentina el país con mayor evidencia de publicaciones (3 trabajos).

### **1.2.1 Descripción de las aplicaciones encontradas en la literatura**

La revisión de la literatura ha permitido identificar que las principales fases zeolíticas naturales usadas como catalizadores (soporte o fase activa) han sido la mordenita, chabazita, esolecita, natrolita, estilbilita, heulandita y clinoptilolita. Siendo esta última fase la más empleada. El cuadro sinóptico presentado en la Figura 1-11 muestra una breve descripción de las aplicaciones de las zeolitas naturales usadas en procesos catalíticos.

Figura 1-11: Panorama de la investigación sobre el uso de zeolitas naturales en procesos catalíticos



Fuente: Elaborado a partir de la información disponible en la literatura

Una descripción más detallada de las aplicaciones se presenta a continuación:

- **Remediación ambiental**

Esta agrupación es la que presenta el mayor número de publicaciones acorde con la revisión realizada en las principales bases de datos.

Las aplicaciones con fases gaseosas más destacadas se enfocan en el abatimiento de óxidos de nitrógeno (NO, NO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O), especialmente la reducción catalítica selectiva con fases como amoniaco o hidrocarburos (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, CH<sub>4</sub>). Para esta aplicación destaca el uso de las zeolitas clinoptilolita/heulandita y mordenita, intercambiadas con cationes de Fe, Cu y V e incluso en su forma H-zeolita conocida como forma protónica [83-89]. Los resultados obtenidos han mostrado potencial, incluso en presencia de vapor de agua y altos contenidos de oxígeno. Con conversiones superiores al 80% en un rango variado de temperatura que van desde los 300°C a los 500°C.

Otra aplicación dentro del campo de la neutralización de las emisiones gaseosas nocivas es la oxidación total de hidrocarburos, especialmente las fases con 7 y 12 carbonos en su forma química. Se evidencia un gran interés por la oxidación del tolueno [90-92]. Al igual que para los NO<sub>x</sub>, las fases mordenita y clinoptilolita son las más empleadas, las cuales han sido intercambiadas o impregnadas con Mn, Co, Fe, Cu o Ni. Los resultados obtenidos con clinoptilolita intercambiadas con Mn mostraron los mejores resultados en la oxidación de tolueno, con conversiones hacia CO<sub>2</sub> superiores al 90% en temperaturas entre 250 y 500°C.

Abatimiento de ozono también se encuentra dentro de las aplicaciones catalíticas en fase gas usando zeolitas naturales [93]. La presencia de las fases clinoptilolita y mordenita intercambiada con cationes de amonio muestran buen comportamiento para esta reacción, lográndose conversiones superiores al 95% en 550°C.

Por otro lado se encuentran las aplicaciones en fase líquida. En esta área de trabajo se puede encontrar aplicaciones empleando catálisis heterogénea convencional y procesos fotocatalíticos. En este último caso las zeolitas hacen el papel de soporte de fases como el TiO<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub> modificado con nitrógeno, NiS, NiO, CuO, ZnO, MnO-Ag<sub>2</sub>O.

En el campo de la fotocatalisis se evidencia en la literatura el predominio de la fase clinoptilolita/heulandita. La principal aplicación es la degradación de colorantes (especialmente de la industria textil), como: el colorante amarillo azoico -125 y rojo ácido azoico- 114, tinte metil violeta 2B, azul de metileno, rodamina 6G, naranja de metilo [94-99]. Otras fases degradadas son p-aminofenol (síntesis de acetaminofén), 4-nitrofenol (presente en pesticidas y herbicidas), furfural (intermediario en la industria del plástico), cefuroxima (antibiótico), ácido húmico (formador de intermediarios cancerígenos) y compuestos de Cr VI en solución [100-105]. En todas las reacciones se observan conversiones de la fase contaminante entre 50% y 90%.

En relación a los procesos de catálisis heterogénea tradicional, resalta el uso de la reacción Fenton Like, cuyo proceso permite la degradación y mineralización de fases orgánicas. La reacción se lleva a cabo usando peróxido de hidrógeno y un catalizador cuya fase activa es el hierro. En el caso de las zeolitas naturales, el hierro puede estar presente en el mineral, o cargado por impregnación o intercambio catiónico. Clinoptilolita/heulandita es la fase más usada en esta aplicación. Las principales fases degradadas bajo esta técnica haciendo uso de zeolitas naturales son: 2,4,6-tribromofenol (retardante de llama en aparatos eléctricos) y el fenol (agroquímicos) con conversiones superiores al 80% [106-107].

De forma similar hay otro tipo de reacciones de oxidación avanzada con resultados análogos a los obtenidos en el proceso Fenton Like que fueron realizados con zeolitas naturales. Una de estas posibilidades utilizadas en la literatura es el cambio del peróxido de hidrógeno por ozono como agente oxidante. En este caso la zeolita natural solo fue sometida a un proceso de desaluminización y fue evaluada en la degradación de azul de metileno [108]. Otra posibilidad es el uso de la zeolita intercambiada con cobalto y oxidación con radicales sulfato, reacción que fue utilizada para la degradación de fenol [109]. Estos resultados muestran remociones del contaminante superior al 50%.

- **Combustibles y energía**

Al igual que sus homologas las sintéticas, las zeolitas naturales han mostrado ser efectivas en proceso de refino, petroquímicos, producción de biocombustibles, pirólisis catalítica entre otros. Debido a sus características estructurales y de estabilidad térmica la fase

natural mordenita es una de las más empleadas en este campo acorde con la revisión de la literatura, seguido por la clinoptilolita y en menor medida por la chabazita.

En el proceso de craqueo de arenas bituminosas han sido testeadas las zeolitas clinoptilolita y chabazita. Investigadores del Departamento de Química e Ingeniería de Materiales de la Universidad de Alberta en Canadá han realizado varias publicaciones donde han demostrado la efectividad de los tratamientos catalíticos. Adicionalmente se ha demostrado una reducción del contenido de azufre, nitrógeno, vanadio y níquel mediante proceso de adsorción. La forma protónica del material ha sido la que ha mostrado los mejores resultados, incluso superando a la zeolita sintética tipo Y muy común en procesos de craqueo [110-112].

De igual manera se han encontrado aplicaciones en la literatura para el craqueo de crudos pesados ( $C_{12}$ -  $C_{34}$ ) y de n-hexano. Mordenita desaluminizada en el caso del n-hexano y clinoptilolita cargadas con tierras raras (La,Pr,Nd) y zirconio fueron los catalizadores usados [113-114].

Por otro lado se han encontrado aplicaciones para el craqueo e hidrocraqueo de plásticos usando zeolitas naturales. Polietileno de baja y alta densidad, polipropileno y poliesterino y mezclas de ellos han sido testeados en procesos de degradación catalítica. Clinoptilolita en su forma acida y mordenita impregnada con Ni, Mo o Co. Los productos obtenidos muestran potencial para ser empleados en combustibles [115-117]. Las conversiones obtenidas superan el 90% en muchos casos, resaltando el potencial de la forma protónica para la obtención de productos en fase líquida.

La producción de biodiesel también se ha llevado a cabo empleando zeolitas naturales como catalizador, para este caso en particular, impregnadas con KOH. Las materias primas para el proceso de transesterificación empleadas han sido aceite de palma y aceite de jatrofa. En el primer caso fue empleado la fase mordenita y en la segunda clinoptilolita [118-119].

Los procesos de pirolisis catalítica también han incluido el uso de zeolitas naturales. En la literatura se ha realizado el proceso empleado como materia prima, semillas de algodón, la planta *Euphorbia rigida* y lignina de maderas duras. Clinoptilolita ha sido la fase

empleada para tal fin. La zeolita se ha empleado sola o intercambiada (posteriormente calcinada) para obtener nanopartículas de NiO, ZnO, y Cu<sub>2</sub>O. El proceso catalítico permitió un incremento de la fase líquida en comparación con el proceso sin catalizador, el cual presenta potencial para su uso como biocombustible [120-122].

La producción de Dimetileter (DME) de forma directa e indirecta (combustible), Metil tert-butil éter (MTBE), la isomerización de n-hexano y de n-buteno para mejorar el octanaje de gasolinas son procesos en los que se han empleado zeolitas naturales como catalizadores [123-128]. Clinoptilolita ha sido usada en su forma ácida, desalumizada o mezclada con CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para la producción de DME, con resultados alentadores. Estilbita y clinoptilolita fueron utilizadas en su forma protonada en los procesos de isomerización de n-buteno, teniendo ambas un buen comportamiento en conversión y selectividad. Mordenita y clinoptilolita en sus formas protónicas, fueron impregnadas con paladio y empleadas para la isomerización de n-hexano, la fase mordenita muestra un mejor desempeño para esta reacción. MTBE fue producido por una mezcla de mordenita/clinoptilolita, aunque hay producción de la fase, los resultados presentados son de tipo exploratorio.

Finalmente, se encuentran dentro de este grupo los procesos de refinado asociados a la eliminación de azufre, es decir hidrotratamiento y desmercaptanización. En el primer caso fue usada una zeolita tipo clinoptilolita impregnada con Ni-Mo-W, con resultados no muy alentadores. En el segundo caso clinoptilolita soportando a Mn-Fe o Co-Fe mostraron resultados alentadores en reacción [129-130].

- Química fina/farmacéutica

Zeolitas naturales fueron usadas como catalizadores para la obtención de una serie de compuestos usados en la industria farmacéutica. Entre estos compuestos están: la piperazina con la ayuda de catalizadores a base mordenita y clinoptilolita en su forma protónica;  $\alpha$ -aminofosfonatos y formamidas fueron obtenidos usando la fase natrolita como catalizador; di-hidropirimidinonas fueron obtenidas con el uso de zeolita heulandita; Benzimidazoles fueron obtenidos usando la zeolita esolecita, la cual no sufrió modificaciones químicas importantes para la obtención del geocatalizador; derivados de benzofenona (4-PBP) fueron sintetizados usando la fase clinoptilolita la cual fue activada a varias temperaturas en atmósfera oxidante. [131-137].

Por otro lado se encuentra algunas aplicaciones asociadas a la química fina. Estas aplicaciones están asociadas a la industria de perfumería, sabores y fragancias artificiales. Clinoptilolita impregnada con Pd fue usada en la reacción de hidrogenación de citral (geranial) para la obtención de intermediarios como el citronelal; Clinoptilolita calcinada fue usada como catalizador en la isomerización de  $\alpha$ -pineno, obteniéndose los productos limoneno y canfeno. Mordenita impregnada con níquel fue usada como catalizador para la obtención del intermediario isopulegol a partir de citronelal de la planta *Cymbopogon nardus* [138-140].

- Otras aplicaciones de la industria

En este grupo se presentan las aplicaciones que no se han podido vincular a los grupos anteriormente descritos. A continuación se describen las zeolitas y reacciones donde han sido empleadas como catalizadores.

Clinoptilolita en su forma natural y protónica fueron usadas como catalizadores en la Deshidrogenación de propano a propileno (uno de los mayores intermediarios usados en la industria química a nivel mundial). Los resultados obtenidos han sido considerados por los autores como similares a los obtenidos con fases zeolíticas sintéticas [141].

Clinoptilolita y mordenita en su forma protónica fueron testeados en el proceso de isomerización de m-xileno a orto y para-xileno. El mejor comportamiento fue obtenido con la fase clinoptilolita [142].

Clinoptilolita intercambiada con Zn y Cd fueron testeadas como catalizador en la síntesis de acetaldehído a partir de la hidratación de acetileno. La fase con presencia de cadmio presentó los mejores resultados [143].

Clinoptilolita desaluminizada fue usada como catalizador para obtención del surfactante mono-oleato de glicerol a partir de la esterificación del ácido oleico con glicerol. El resultado obtenido muestra un buen desempeño del catalizador [144].

Etileno fue producido a partir de la deshidrogenación oxidativa de etano con dióxido de carbono. El catalizador empleado fue una clinoptilolita desaluminizada, en su forma protónica e impregnada con Cr [145].



Clinoptilolita en su forma protónica y desaluminizada fue empleada como catalizador para la síntesis del solvente acetato de etilo a partir de ácido acético y alcohol etílico [146].

Acroleína (plaguicida e intermediario químico) fue sintetizada a través de la reacción de condensación aldólica en fase gas, a partir de acetaldehído y formaldehído. Clinoptilolita en sus formas ácida y básica fueron empleados como catalizadores. La forma básica (cálcica) mostró un mejor desempeño en la reacción [147].

Chabazitas y mordenitas impregnadas con Ag, fueron usadas como catalizadores en la producción de óxido de etileno a partir de etano [148].

Mordenitas en su forma protónica e intercambiadas con iones de Ni, Cu, Co, Sn y Fe, fueron empleadas en el proceso de oxidación parcial de metano con miras de producir etileno. Los autores reportan resultados poco satisfactorios [149].

Clinoptilolita intercambiada e impregnada con cobre fue testeada para la síntesis de dimetil carbonato (solvente, intermediario químico) a partir de metanol, monóxido de carbono y oxígeno. Los resultados no mostraron buena selectividad hacia este compuesto [150].

Clinoptilolita fue usada en la reacción de esterificación de anhídrido ftálico y 2-etilhexanol para producir ftalato de dioctilo (plastificante en la industria de polímeros). La zeolita fue usada después de un proceso desaluminización. Los resultados mostraron potencial para la reacción [151].

### **1.3 Planteamiento del problema**

El estudio de los materiales naturales en aplicaciones catalíticas perdió interés durante muchos años debido al auge de los catalizadores de tipo sintético [152-153]. Sin embargo, desde inicios de la década de los noventa los materiales naturales empezaron a tomar un nuevo impulso, con la aparición de nuevos campos de aplicación, en especial aquellos relacionados con la protección y remediación ambiental [39,153,154]. De forma complementaria dicho impulso se ha debido al aumento de los costos de fabricación de los catalizadores sintéticos, hecho que ha conllevado a la búsqueda de catalizadores más económicos [152].

Debido al receso de las investigaciones en el campo de la geocatálisis (aplicación de materiales de origen mineral en procesos catalíticos), hoy día se tiene un atraso en el conocimiento de las propiedades catalíticas de los materiales naturales respecto a los catalizadores de tipo sintético. Este hecho ha limitado la aplicabilidad de los materiales de origen natural, trayendo como consecuencia la sub valorización de muchos minerales con potencial demostrado, como en el caso de las zeolitas naturales [3,39].

A partir de la revisión de la literatura referente al uso de zeolitas naturales en procesos catalíticos y de su relación con el presente trabajo de investigación se ha podido establecer el siguiente problema:

Las condiciones únicas de formación de cada depósito mineral alrededor del mundo, la limitada homogeneidad y pureza del material concentrado, son variables que deben ser abordadas de forma independiente en cada aplicación ya sea catalítica o de cualquier otro tipo. Por tanto para el caso de las zeolitas naturales usadas en este proyecto (Cantos rodados del cauce de la quebrada La sucia, formación geológica Combia, municipio La Pintada, departamento de Antioquia), el conocimiento existente es aún insuficiente para poder afirmar que el material tiene potencial para ser empleado como geocatalizador (fase activa, soporte o promotor catalítico) en alguna aplicación catalítica de interés actual [155].

## **1.4 Hipótesis**

El hecho de ser Colombia poseedora de una gran diversidad de ambientes geológicos, le ha permitido contar con una alta diversidad de minerales. Es posible que en algunos de estos minerales se puedan encontrar los precursores necesarios para la obtención de las fases activas requeridas en los procesos catalíticos sin necesidad de tratamientos complejos, con lo cual se podría pensar en llegar a reducir los costos de producción, así como la cantidad de residuos obtenidos en los procesos de síntesis. Para el caso particular de las zeolitas naturales del municipio de la pintada, se considera posible con base en su composición mineralógica y a los antecedentes de la literatura de las zeolitas naturales, que este material puede tener actividad catalítica para aplicaciones de interés científico o tecnológico.

## 1.5 Objetivos

### Objetivo general

Estudiar las propiedades fisicoquímicas de la zeolita natural colombiana (formación Combia, municipio de la Pintada) para su uso en procesos de interés científico y/o tecnológico.

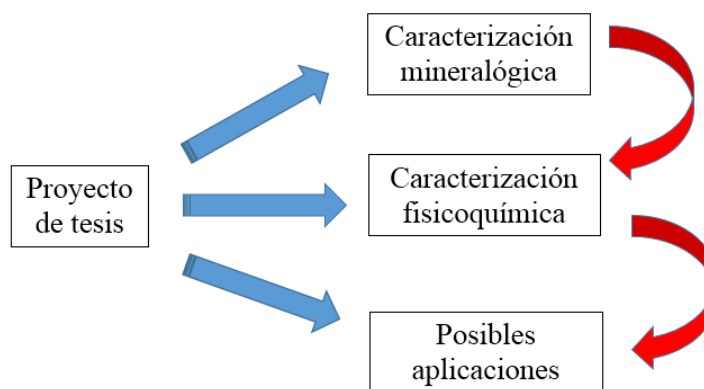
### Objetivos específicos

- Realizar la caracterización mineralógica de las familias de zeolitas presentes en el material recolectado.
- Realizar una caracterización de las propiedades fisicoquímicas del material concentrado.
- Realizar la selección de los procesos de interés científico y tecnológico en los cuales se aplicará la zeolita natural basado en sus propiedades fisicoquímicas
- Encontrar las condiciones adecuadas de operación de cada uno de los procesos donde se aplicara la zeolita natural.
- Establecer correlaciones entre la actividad de las zeolitas y sus propiedades fisicoquímicas para esclarecer los aspectos fundamentales de la manera como esta actúa en los procesos escogidos.

## 1.6 Metodología general

El proyecto fue desarrollado siguiendo el modelo presentado en la Figura 1-12.

**Figura 1-12:** Esquema del desarrollo de la investigación



La descripción de la metodología empleada es presentada a continuación.

▪ **Recolección del material del afloramiento**

Las muestras recolectadas fueron cantos rodados presentes en el cauce de la quebrada “La sucia”. La recolección y selección de las muestras se realizó a través de la inspección visual de muestras resaltando aspectos como variabilidad de tonos, tamaño y cantidad de vesículas así como de variaciones en los cristales de zeolitas (aspecto traslucido a blanco). La selección del afloramiento fue establecida con base en la experticia del talento humano del grupo de investigación en mineralogía aplicada y bioprocesos (GMAB) y a los sugerencias plasmadas en la literatura (territorio comprendido entre la cordillera central y occidental) [13-17]. El tipo de muestreo fue establecido a partir de las características de la zona de recolección (dificultades para establecer las características del afloramiento) y a restricciones de acceso al terreno (orden público).

▪ **Caracterización del material recolectado**

El material recolectado (17 muestras) se caracterizó por las técnicas clásicas:

1. Microscopía óptica de luz plana polarizada (MOLPP): Con el fin de definir texturas y propiedades ópticas que permitan identificar las fases presentes en las rocas recolectadas.
2. Difracción de rayos X (DRX): Con el fin de identificar las fases presentes, variaciones en la estructura cristalina, grado de cristalinidad, etc.
3. Espectroscopia de infrarrojos con transformada de Fourier (FTIR): Corroborar el tipo de mineral zeolítico presente mediante las variaciones en la absorción de luz infrarroja.
4. Microscopía electrónica de barrido con analizador de estado sólido (SEM/EDX): Con el fin de reconocer morfologías, la microquímica de los minerales a estudiar y sus variaciones, etc.
5. Fluorescencia de rayos X: A fin de establecer la composición química de las rocas, y a partir de allí establecer correlaciones sobre el proceso de formación del mineral(es) de interés (Clasificación TAS).
6. Análisis termogravimétrico/diferencial (ATG/ATD). Junto con la microscopía electrónica clarificar el tipo de fases zeolíticas presentes y el establecimiento de la fórmula mineral.

▪ **Proceso de concentración de las zeolitas (usando las 17 muestras)**

1. Revisión de la literatura sobre técnicas de concentración aplicadas a zeolitas.

2. Establecimiento de las técnicas más favorable (evitar contaminación de la zeolita concentrada) acorde con los resultados de la caracterización mineralógica.
3. Recopilación de datos técnicos de los minerales (datos de dureza, fragilidad, densidad, tipo de molienda, afinidad química, ferromagnetismo, etc) necesarios para llevar a cabo el proceso de concentración.
4. Ajuste y puesta a punto del proceso de concentración del mineral objeto de estudio.

▪ **Caracterización fisicoquímica del material concentrado para su posible uso en catálisis.** Para esta etapa se requiere del uso de las siguientes técnicas:

1. Difracción de rayos X: A fin de establecer con claridad el tipo de familias de zeolitas presentes y su diferencia con respecto a las presentadas en la literatura, de igual forma establecer el tipo de fases residuales presentes en el material concentrado y su proporción másica en la muestra mediante refinamiento Rietveld.
2. Fluorescencia de rayos X: A fin de establecer la composición química del material concentrado y su correlación con la composición mineralógica.
3. Microscopía electrónica de barrido con analizador de estado sólido (SEM/EDX): Cuya finalidad es establecer con claridad la morfología de los cristales de las fases presentes, así como su microquímica.
4. Medida de propiedades superficiales: Estableciendo el área superficial y clasificación de poros.
5. Difracción de rayos X in situ, análisis termogravimétrico/diferencial (ATG/ATD): Estas técnicas permiten establecer los cambios de fase que se forman al incrementar la temperatura en presencia de una atmosfera determinada, información sobre la estabilidad térmica del material y de formación de fases metálicas.
6. Establecimiento de las propiedades acidas y básicas del material concentrado: Este proceso se llevará a cabo mediante desorción a temperatura programada (TPD) empleado moléculas sonda de amoniaco para los sitios ácidos y dióxido de carbono para los sitios básicos. La diferenciación de sitios ácidos se hará mediante adsorción de piridina y su posterior análisis por espectroscopia de infrarrojos (FTIR). Permite establecer posibles aplicaciones catalíticas para el material.
7. Medida de reducción a temperatura programa (TPR): Permitirá evaluar la posibilidad (también las condiciones) de reducción de elementos químicos metálicos presentes en el material concentrado y su posible aplicación como fase activa en procesos catalíticos.

8. Microscopía electrónica de transmisión (TEM): Cuyo objetivo es establecer el grado de dispersión de posibles fases metálicas presentes en el material sometido a un proceso de reducción, de igual forma estimar el tamaño de los cristalitos de dichas fases formados en la zeolita.

9. La espectroscopia Mössbauer. Brinda información sobre el entorno del hierro presente en el material concentrado (estado de oxidación y coordinación especialmente), ya sea en forma natural o después de modificaciones.

▪ **Selección de los procesos de interés a estudiar**

Esta etapa se desarrolló con base en los resultados de la caracterización fisicoquímica, la revisión de la literatura y las restricciones de equipamiento disponible. Se establecieron dos aplicaciones catalíticas las cuales son presentadas (y justificadas) en el capítulo 4.

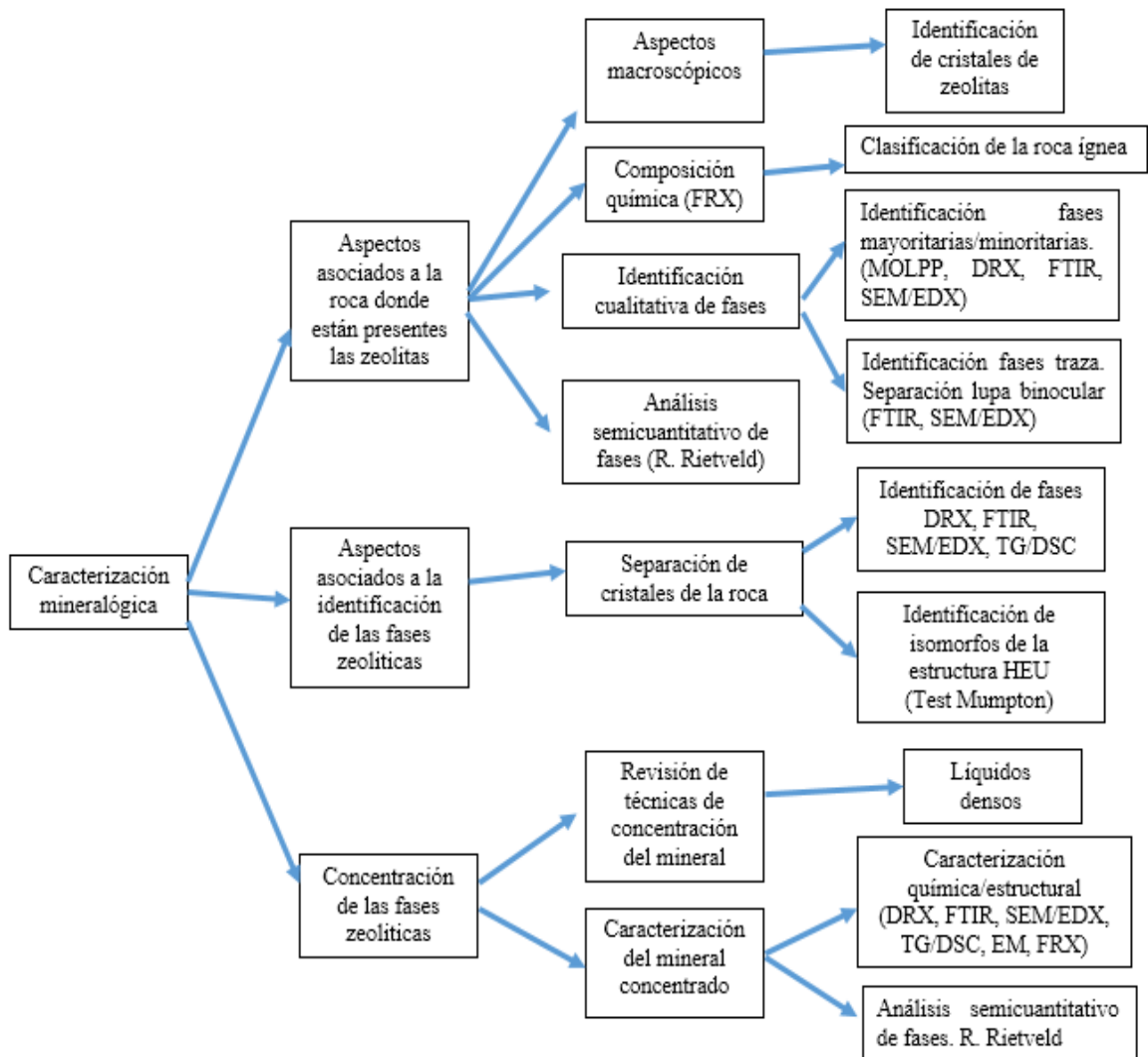
▪ **Encontrar las condiciones adecuadas de operación**

Para las dos aplicaciones establecidas (reducción catalítica de óxido nítrico y la síntesis de compuestos oxigenados a partir de dióxido de carbono y metano empleando catálisis heterogénea asistida por plasma no térmico) se establecieron algunas de las variables fundamentales asociadas a cada aplicación para ser evaluadas y correlacionadas con las propiedades fisicoquímicas. La descripción de infraestructura y metodología es presentada en el capítulo 4 para cada aplicación.

## Capítulo 2. Caracterización mineralógica

Esta primera etapa está enfocada al reconocimiento de los minerales zeolíticos presentes en el material de origen natural seleccionado como objeto de estudio y a la caracterización del material concentrado. La Figura 2-1 resume el contenido del trabajo realizado.

Figura 2-1: Esquema del trabajo de caracterización mineralógica realizado



## 2.1 Recolección del material

Las muestras estudiadas (rocas) en el presente trabajo fueron recolectadas del cauce de la quebrada “La Sucia”, situada al Norte del municipio de la Pintada, en las cercanías de la troncal de occidente que conecta a esta localidad con la ciudad de Medellín, en las coordenadas geográficas angulares longitud  $-75^{\circ}36'7''$  y latitud  $5^{\circ}47'38''$  (ver Figura 2-2). Geológicamente (ver Figura 2-3) la zona hace parte del miembro volcánico de la formación Combia [156-157]. El sector se caracteriza por estar ubicado en la base occidental de la cordillera central cerca de la desembocadura de la quebrada La Sucia al río Poblano. En la zona predomina el clima seco ( $27^{\circ}\text{C}$  en promedio en la zona). En la Figura 2-4 se puede apreciar las principales características del entorno, como lo son la vegetación, las rocas presentes en la zona circundante a la quebrada donde se resalta unos de los cantos rodados de donde fue recolectada una de las muestras de estudio.

**Figura 2-2:** Ubicación de la zona de muestreo

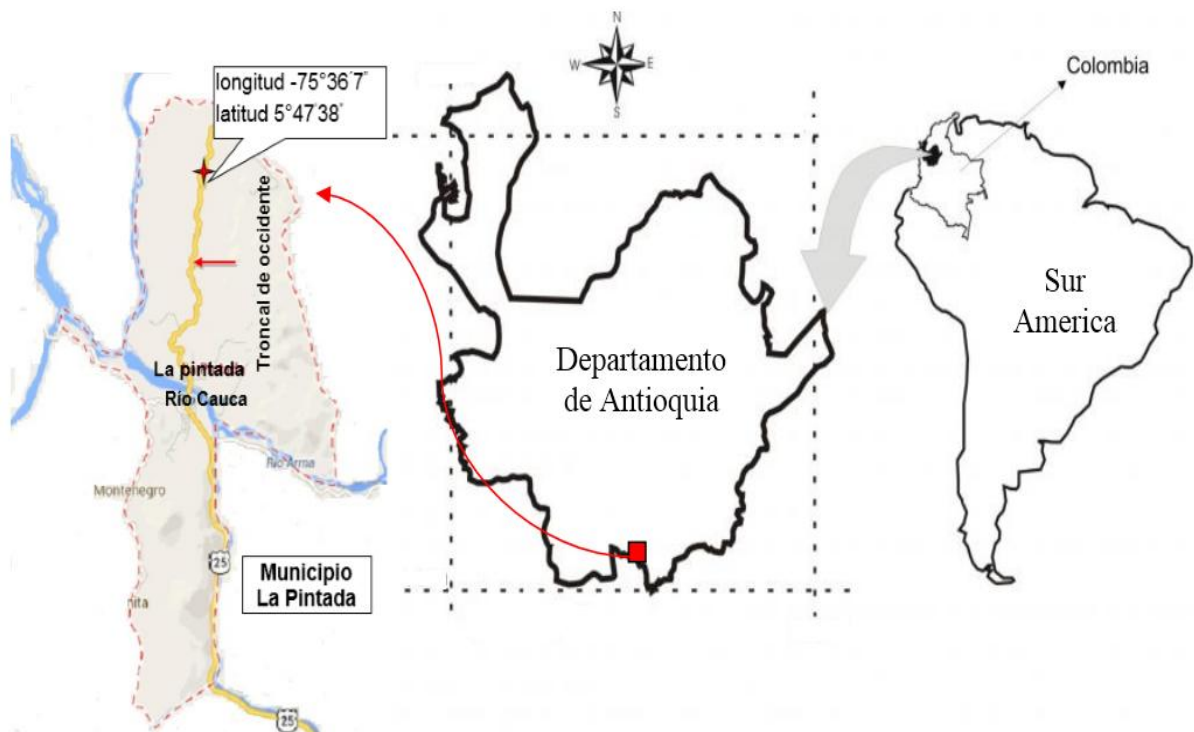
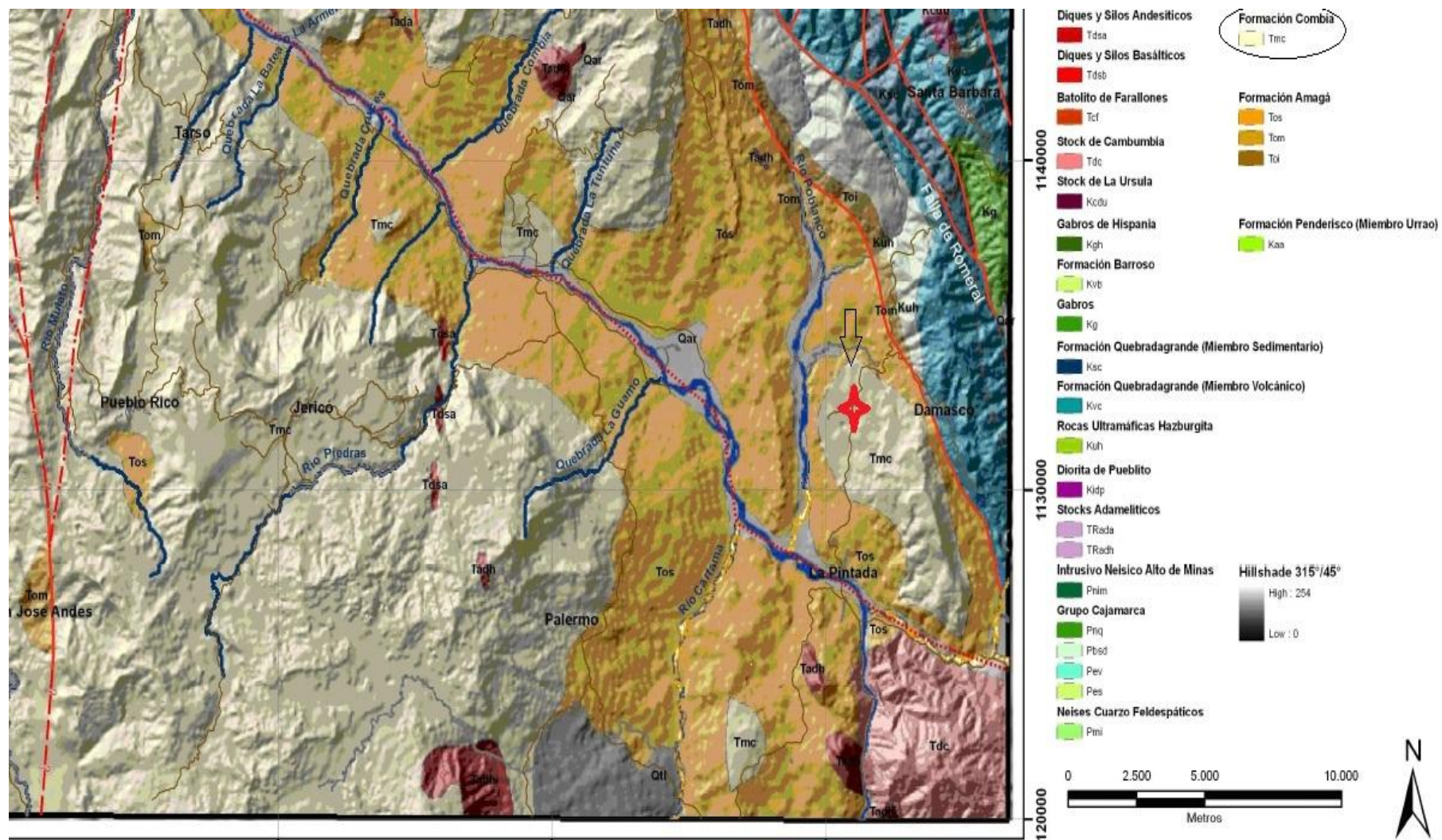




Figura 2-3: Geología de la región



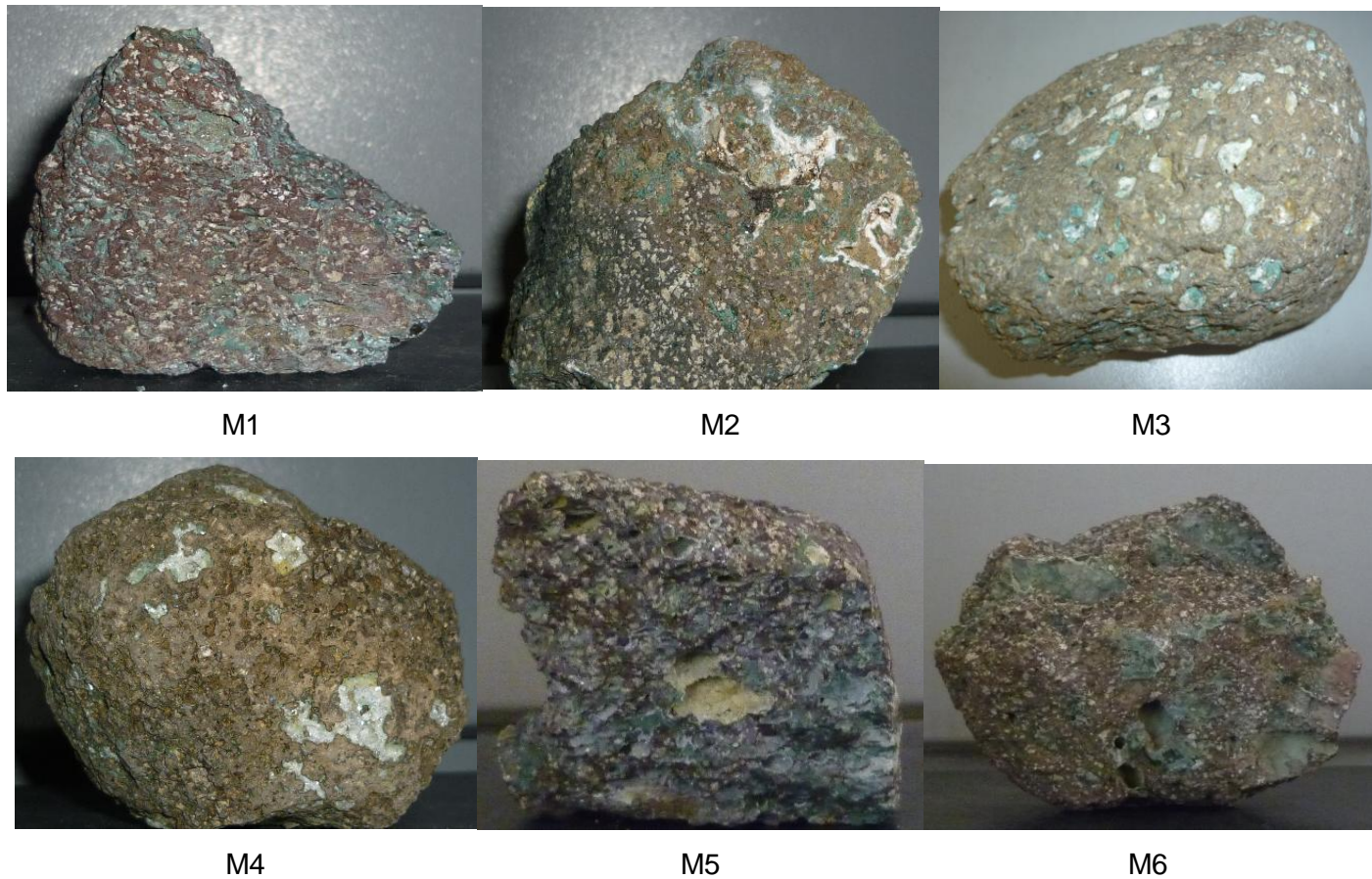
Fuente: Tomado y modificado de [158]

**Figura 2-4:** Registro fotográfico de la zona de muestreo

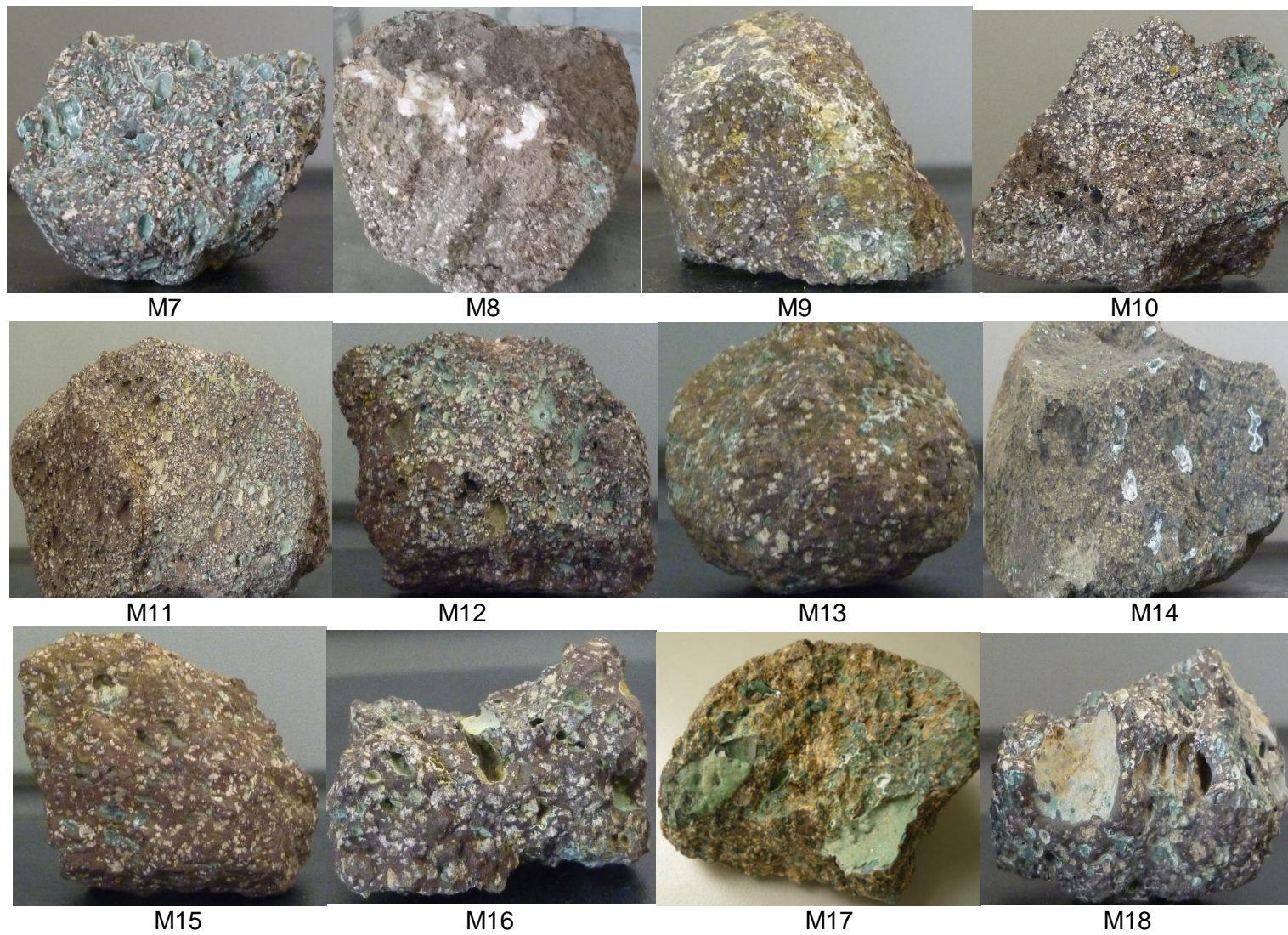


Como ya se mencionó, se hizo un muestreo de cantos rodados activos sobre el cauce de la quebrada, que permitió la obtención de material representativo, constituido por 17 muestras, escogidas de acuerdo a sus características macroscópicas y particularmente por la presencia de zeolitas, tal como se puede apreciar en la Figura 2-5.

**Figura 2-5:** Registro fotográfico de las muestras recolectadas



**Figura 2-5:** Registro fotográfico de las muestras recolectadas (continuación)



De la Figura 2-5 se puede apreciar muestras con características diferenciadas que serán descritas más adelante.

## **2.2 Descripción metodológica**

### **2.2.1 Preparación de muestras**

Material representativo de cada muestra se trituró a un diámetro inferior a 2 mm; Posteriormente, alícuotas representativas de cada muestra fueron tomadas por cuarteo de la muestra original. A partir de las alícuotas obtenidas, se separaron las partículas con características similares en morfología y color, ayudados por la observación de los granos mediante lupa binocular usando aumentos entre 10-30X (fenocristales tabulares de color crema, película mineral de color verde, estuvieron presentes en todas las muestras; cristales de color verde oscuro, cristales de color amarillos metálico, cristales grises, cristales de color marrón rojizo y otros cristales blancos e incoloros se recogieron como minerales traza). Cristales de zeolita se separaron de la región vesicular para su respectiva caracterización por FTIR, DRX, SEM/EDX (el análisis mediante microscopía óptica de secciones delgadas reveló que estos minerales solo están presentes en ésta región de las rocas).

Las diferentes alícuotas se molieron a mano en un mortero de ágata, hasta obtener un pasante malla 200 y 400 Tyler, con el fin de realizar los análisis de difracción de rayos X (DRX) y fluorescencia de rayos X (FRX) respectivamente.

Cristales separados con la ayuda de la lupa binocular incluido las zeolitas, fueron analizados mediante espectroscopia de infrarrojos con transformada de Fourier (FTIR). Para este propósito, se tomó 1,0 mg de muestra y se mezcla con 100,0 mg de KBr (previamente secado en un horno a 120 ° C). Posterior a la homogenización en un mortero de ágata, la muestra se colocó en un pastillador y se sometió a una presión de 10 toneladas métricas en una prensa manual con el fin de obtener los pellets para el análisis.

Muestras representativas de fragmentos de las rocas recolectadas, fueron cortadas mediante disco de diamante para la elaboración de secciones pulidas y láminas delgadas, a fin de ser analizadas en el microscopio óptico de luz plana polarizada (MOLPP) y en el

microscopio electrónico de barrido con detector de energía dispersiva de rayos X (SEM/EDX).

Laminas delgadas fueron hechas al soportar la muestra (una porción cortada de la roca) sobre un portaobjetos destinado para tal fin, el material fue desbastado con lijas de carburo de silicio, hasta obtener un espesor final patrón de 30  $\mu\text{m}$  para el análisis por microscopía óptica. Para la preparación de las secciones pulidas, estas fueron inicialmente desbastadas usando lijas de carburo de silicio, de 200, 400, 600 y 1000 mallas Tyler. Posteriormente, las secciones fueron pulidas mediante la aplicación de suspensión de diamante de 9, 6,3 y 1  $\mu\text{m}$ , sobre paño microcloth.

Para el análisis por SEM/EDX, las muestras de los cristales separados mediante lupa binocular fueron montadas en soportes de aluminio, con cinta adhesiva de carbono y metalizadas con oro. Proceso similar fue realizado con las secciones pulidas anteriormente descritas.

### **2.2.2 Técnicas analíticas**

Para la caracterización de las rocas y zeolitas presentes en los basaltos vesiculares se empleó la competencia complementaria de varias técnicas analíticas.

La composición química de las muestras se realizó utilizando un espectrómetro de fluorescencia de rayos X modelo Axios, marca PANalytical, utilizando el software de análisis WROXI. Para llevar a cabo el análisis de FRX, fracciones de cada muestra (alícuotas) fueron compactadas a una presión de 20 toneladas, y luego se llevaron al equipo de fluorescencia. Difracción de rayos X por el método de polvos, se realizó en un difractómetro Rigaku Miniflex II, con monocromador de grafito, utilizando la radiación  $\text{Cu K}\alpha$ ; el barrido se realizó mediante el método de pasos, con un paso de  $0,02^\circ$  y un tiempo de recuento por paso de 2 s, usando 30 kV y 15 mA. El software utilizado para el análisis cualitativo y semicuantitativo (refinamiento Rietveld) fue PANalytical Xpert Record Plus. Los patrones usados en el proceso de refinamiento son parte de la base de datos de la American Mineralogist Crystal Structure Database.

Para los análisis por FTIR se empleó un equipo marca Shimadzu, modelo FTIR 8400S y una prensa manual, para el conformado de las pastillas, marca Carver modelo 4350L,

aplicando una presión de 10 t. Las condiciones de trabajo fueron: modo transmitancia, rango de barrido entre  $400\text{cm}^{-1}$  y  $4000\text{cm}^{-1}$ , resolución de  $4\text{ cm}^{-1}$  y número de escaneos igual a 48. El software de trabajo fue el IR Solution versión 1.4.

El análisis de MOLPP se realizó con la ayuda de un microscopio Axio vert.A1, marca Zeiss, utilizando objetivos de 10X y 20X. El software Zen 2012, se utilizó para la captura del material fotográfico.

El estudio de la morfología (cristales de zeolita) se realizó utilizando un microscopio electrónico de barrido marca JEOL, modelo JSM-5910LV. El microanálisis químico (secciones pulidas y cristales separados con lupa binocular) fue realizado con un EDX INCA de la marca Oxford; el voltaje utilizado fue 15 kV, con un tiempo de conteo de 80 s y una distancia de trabajo de 10 mm.

Análisis DSC/TG se llevó a cabo en dos equipos diferentes. La caracterización de los cristales de zeolita se realizó en un equipo marca Netzsch STA 409 CD, empleando atmosfera de nitrógeno, un gradiente de calentamiento de  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  y un rango de barrido entre  $25^{\circ}\text{C}$  y  $1000^{\circ}\text{C}$ . Crisoles de alúmina fueron empleados para albergar la muestra y también como material de referencia. El material concentrado se caracterizó en un equipo Q600 de TA Instruments, empleando atmosfera de aire ( $100\text{ml}/\text{min}$ ), un gradiente de calentamiento de  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  y un rango de barrido entre  $50^{\circ}\text{C}$  y  $1000^{\circ}\text{C}$ . Crisoles de alúmina fueron empleados para albergar la muestra y también como material de referencia.

La prueba de calcinación (test de Mumpton) se llevó a cabo en un horno mufla (calentamiento a través de resistencia eléctrica) en una atmósfera oxidante, la velocidad de calentamiento fue  $10^{\circ}\text{C} / \text{min}$ , utilizando 2,0 g de material. La muestra se calcino a una temperatura de  $450^{\circ}\text{C}$  y se mantuvo allí durante un periodo de 12 h acorde a lo establecido en la metodología de Mumpton [159], utilizada para diferenciar las fases heulandita y clinoptilolita.

Las configuraciones locales de iones de hierro de las muestras de zeolitas se exploraron mediante espectroscopia Mössbauer (EM). Los espectros Mössbauer se recogieron en geometría de transmisión a temperatura ambiente, usando un espectrómetro Mössbauer convencional equipado con un motor WisselTM (MA260S), unidades de accionamiento

Mössbauer (MR260), transductor, un colimador de plomo y una fuente de  $^{57}\text{Co}$  (Rh), trabajando en aceleración constante. Los espectros Mössbauer  $^{57}\text{Fe}$  fueron calibrados por  $\alpha\text{-Fe}$  como amortiguadores estándar. Estos espectros se ajustaron y se analizaron utilizando el programa Recoil para obtener los parámetros hiperfinos (campo hiperfino, cuadrupolo y cambio isomérico).

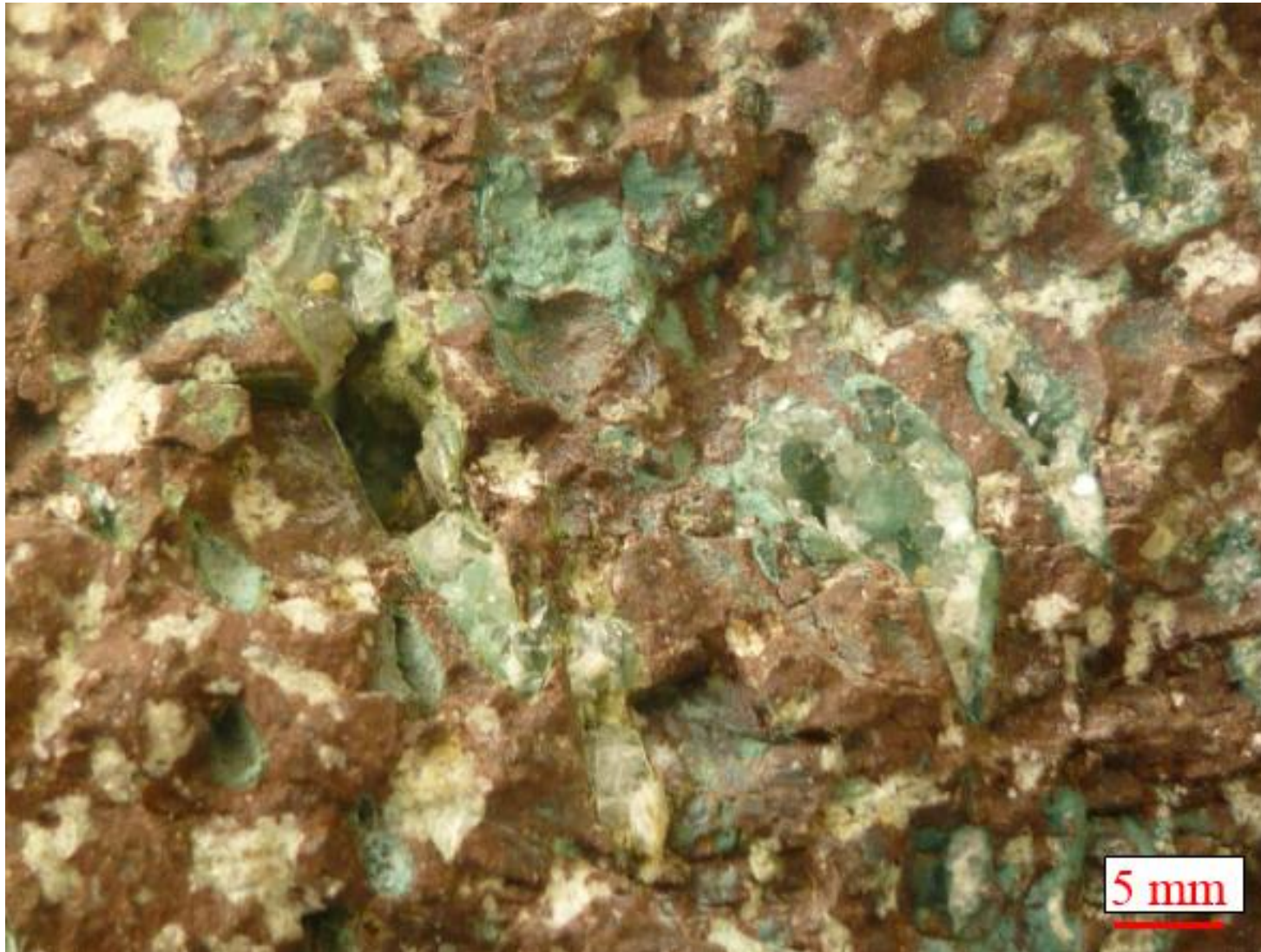
## **2.3 Resultados**

### **2.3.1 Descripción macroscópica de las rocas**

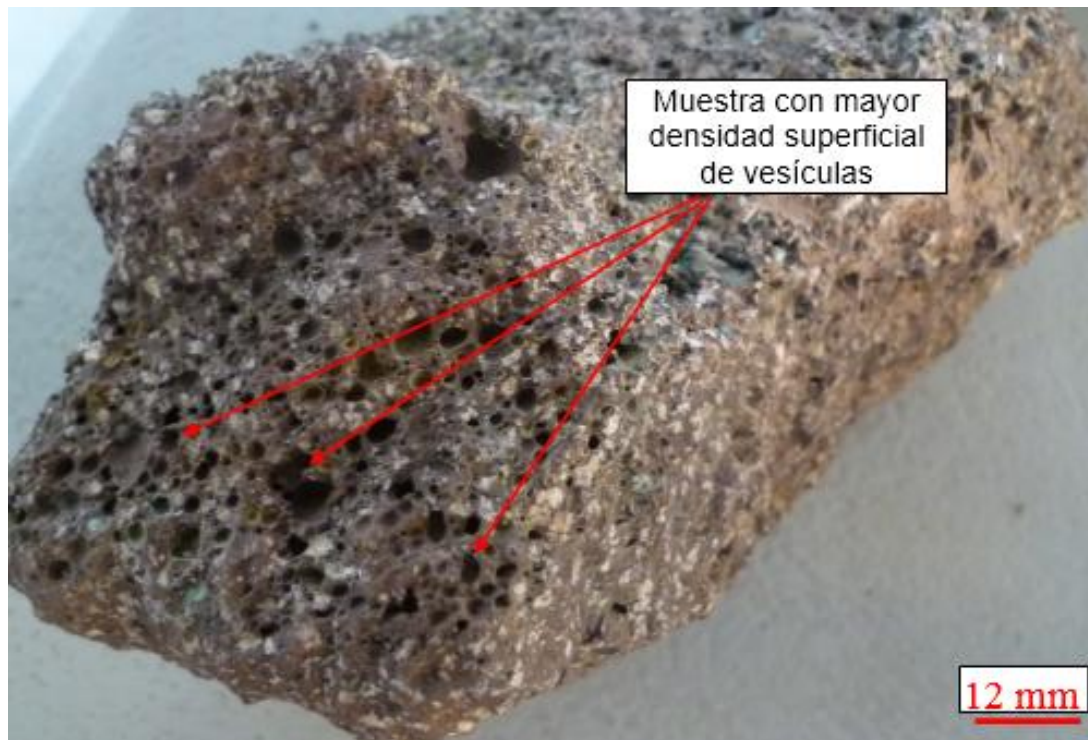
Las rocas recolectadas del lecho de la quebrada “La sucia” presentan una textura porfiritica como se evidencia en la Figura 2-6, se caracterizan por la presencia de vesículas, de aspecto circular o elipsoidal (ver Figura 2-7). El diámetro de las mismas se encuentra mayoritariamente entre 0,5 mm y 30 mm. Se evidencia dos tipos de materiales en función de la densidad de vesículas en la superficie, siendo el grupo de menor concentración el conformado por las muestras M2, M3, M4, M8, M13 (ver también Figura 2-5). La matriz de las rocas varía entre el tono café y la tonalidad vino tinto tal como se aprecia en la Figura 2-8. Fenocristales de color crema de tipo euhedral y subhedral están presentes en todas las muestras, con un tamaño de grano que varía entre los 0,5 mm and 3,0 mm (ver Figura 2-9). Dentro de las vesículas se observa la presencia de una película de un material de color verde (Figura 2-9), sobre la cual están dispuestos cristales frágiles y traslucidos (Figura 2-10); de igual forma se evidenció cristales de tono blanco de habito de aguja (Figura 2-11) en la muestra M2 los cuales no son observables a simple vista. En las muestras M2 y M17 se evidenció junto a la misma película de material verde la presencia de un mineral de aspecto lechoso y de mayor dureza (Figura 2-12) el cual fue analizado mediante FTIR. Un mineral de aspecto blanco que se encuentra esporádicamente rellenando vesículas (Figura 2-13) fue recolectado y analizado también por FTIR.



**Figura 2-6:** Textura porfiritica de las rocas recolectadas (Captura con cámara Panasonic Lumix DMC-FS12)



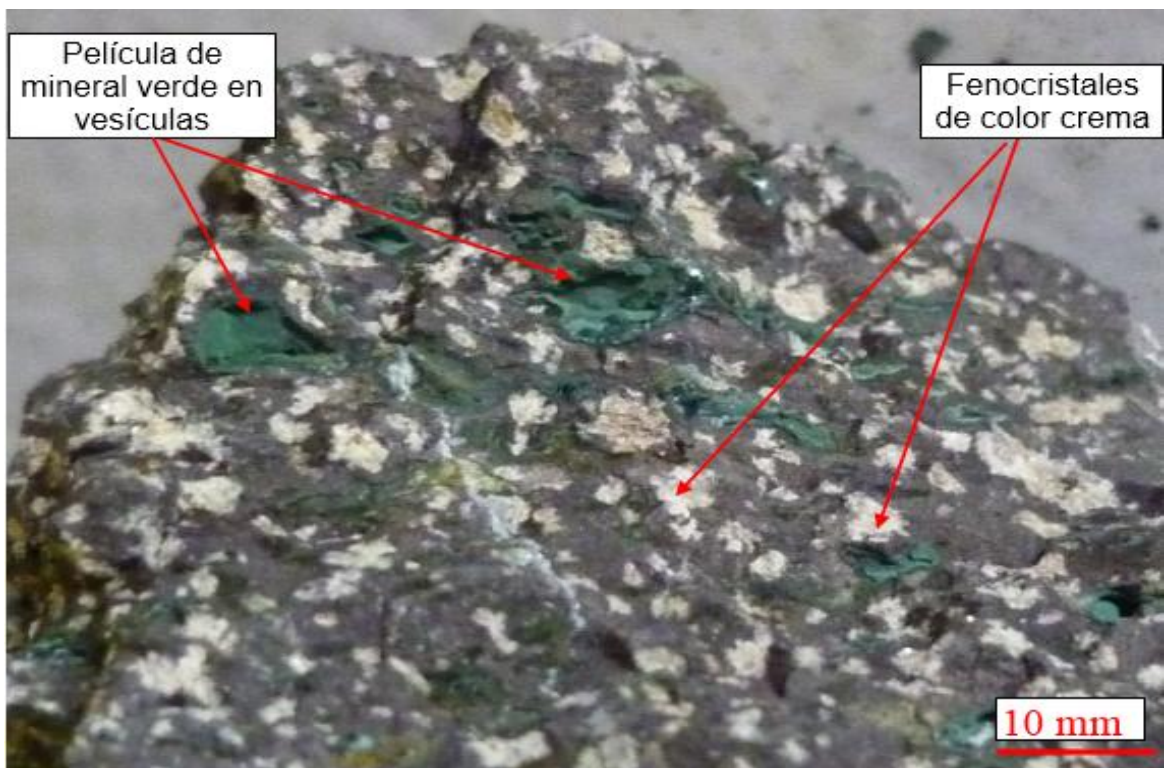
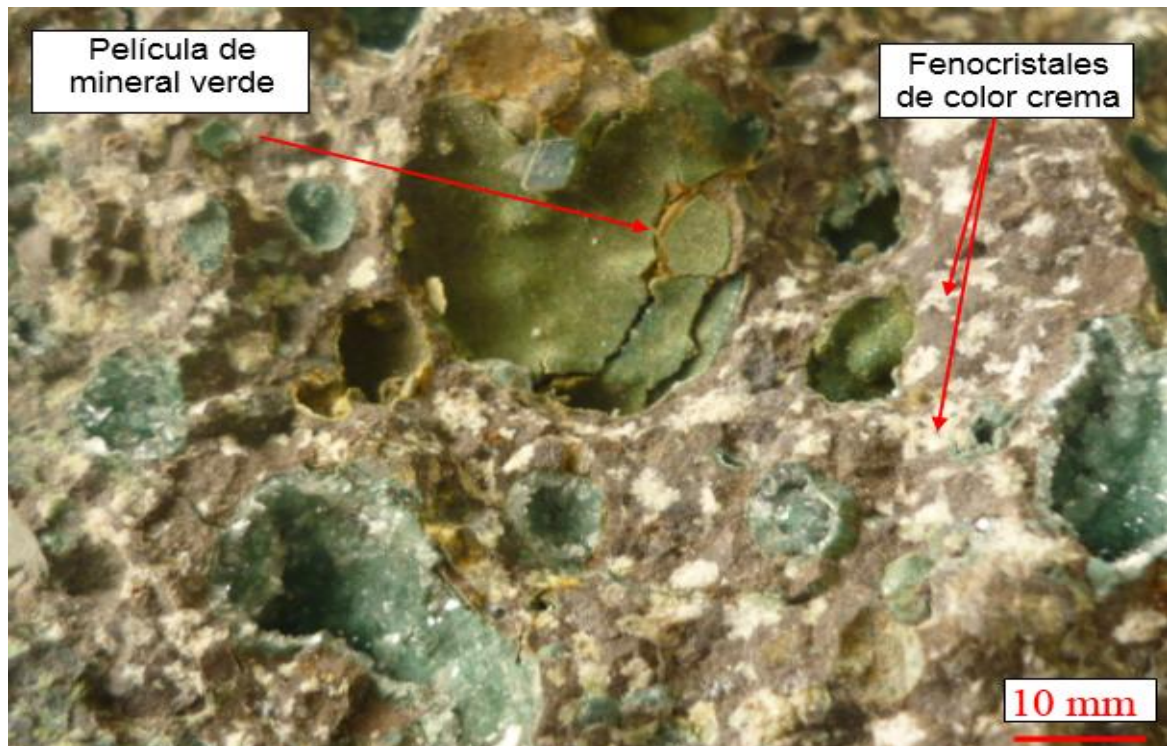
**Figura 2-7:** Registro fotográfico de vesículas presentes en las muestras (Captura con cámara Panasonic Lumix DMC-FS12)



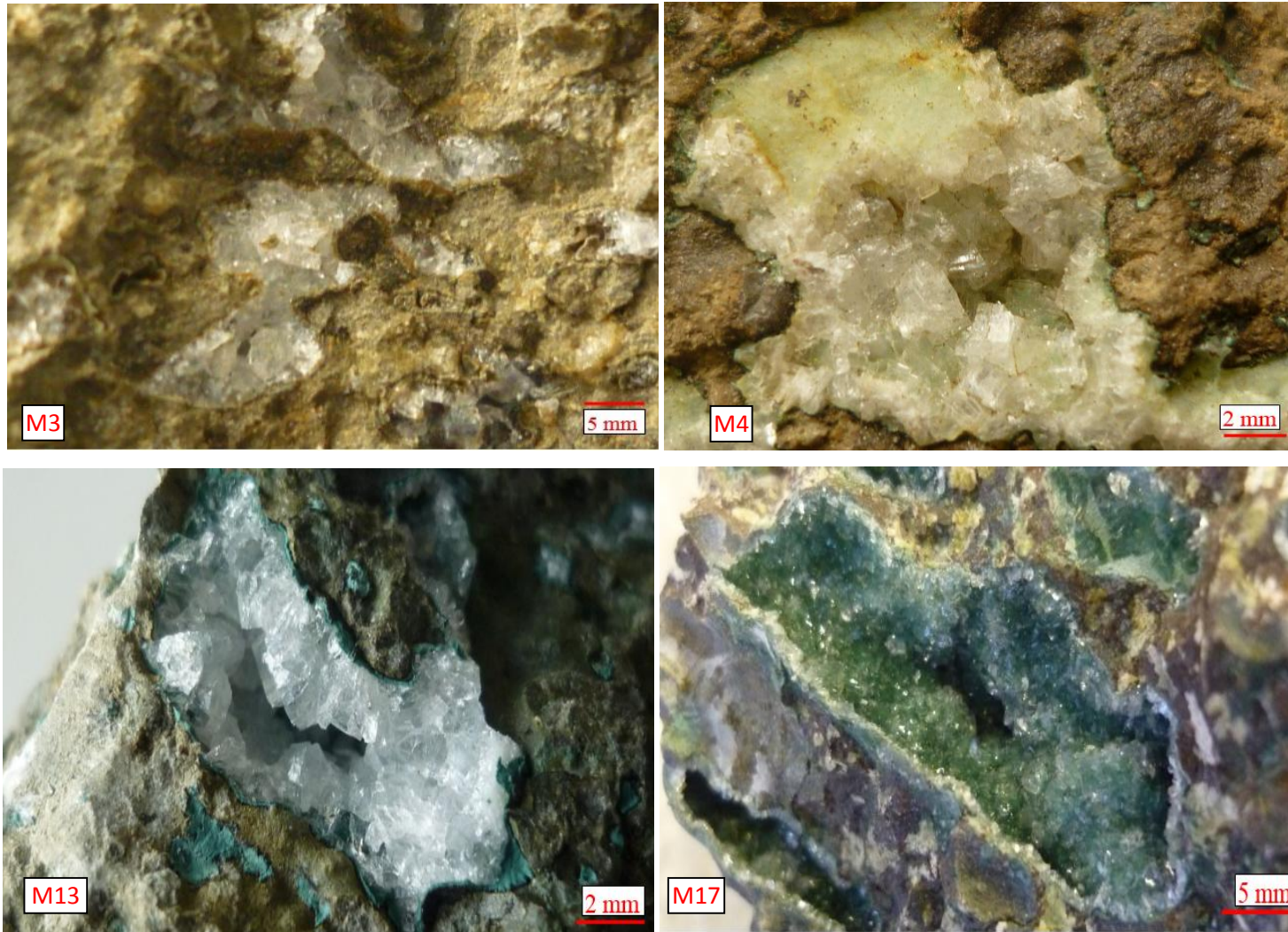
**Figura 2-8:** Color de la Matriz (Captura con cámara Panasonic Lumix DMC-FS12)



**Figura 2-9:** Registro fotográfico de fenocristales de color crema y película de mineral verde (Captura con cámara Panasonic Lumix DMC-FS12)



**Figura 2-10:** Cristales traslucidos y frágiles relleno vesículas (cámara Panasonic Lumix DMC-FS12)



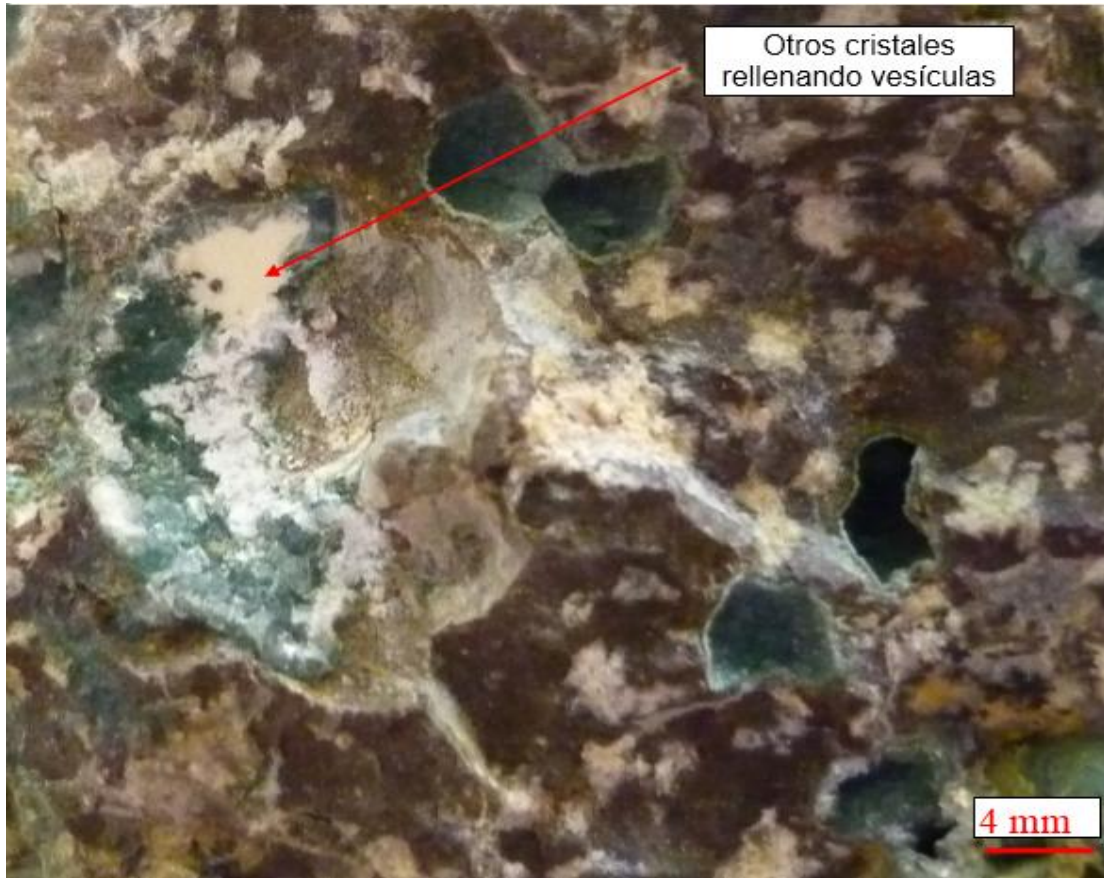
**Figura 2-11:** Cristales blancos con hábito de agua relleno vesículas (*Captura con cámara Panasonic Lumix DMC-FS12*)



**Figura 2-12:** Cristales de aspecto lechoso y de mayor dureza presente en algunas vesículas (*Captura con cámara Panasonic Lumix DMC-FS12*)



**Figura 2-13:** Cristales de color blanco presente esporádicamente en algunas vesículas (Captura con cámara Panasonic Lumix DMC-FS12)



### **2.3.2 Composición química de las rocas**

Los resultados del análisis químico empleando la técnica de fluorescencia de rayos X expresados en forma de óxidos se presentan en la Tabla 2-1.

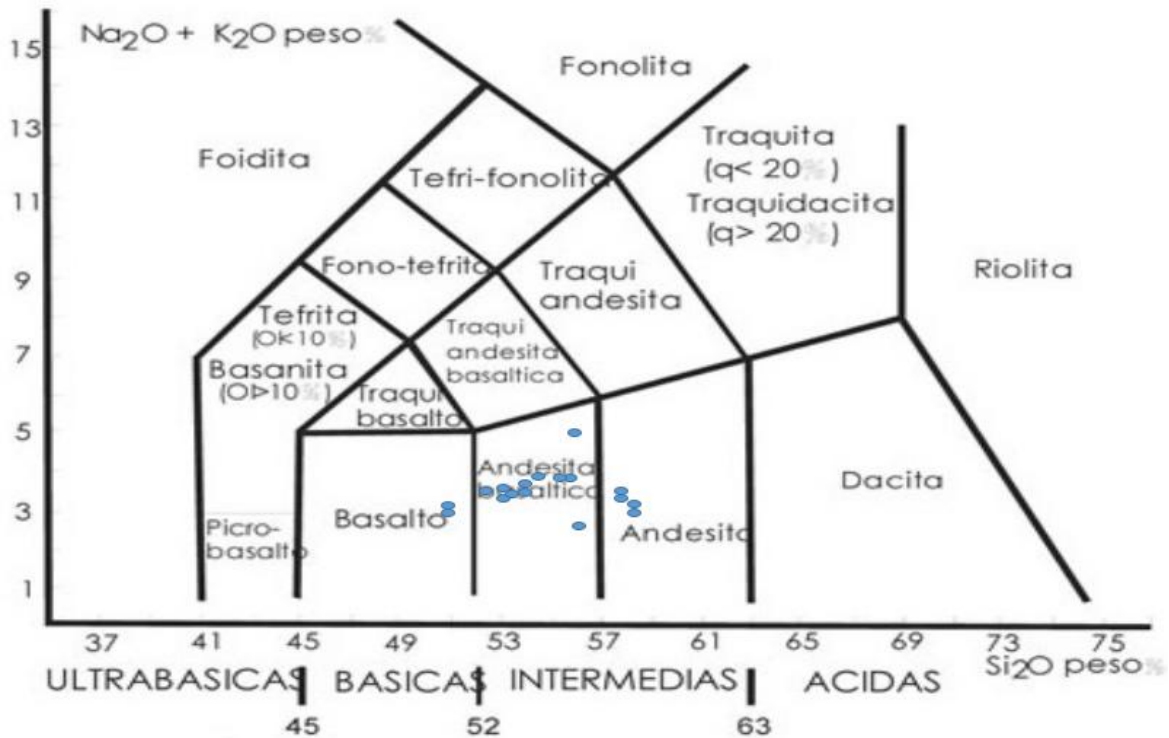
**Tabla 2-1:** Composición química de las muestras recolectadas (FRX)

Muestra	M1	M2	M3	M4	M5	M6	M7	M8	M9	M10	M11	M12	M13	M14	M15	M16	M17	$\bar{X}$	$\pm$
Óxido	% Peso																		
	<b>SiO<sub>2</sub></b>	55,70	58,08	50,25	55,96	58,21	55,99	58,09	52,87	52,85	52,44	54,28	53,92	50,99	53,88	53,01	55,53	58,72	<b>54,75</b>
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	17,49	15,54	19,03	17,68	17,15	17,71	16,94	17,47	18,27	18,24	18,12	18,26	19,29	18,47	18,51	17,73	16,62	<b>17,79</b>	<b>0,91</b>
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	11,70	11,38	13,07	11,86	11,91	10,60	11,16	13,00	13,39	13,61	12,55	12,55	12,42	12,23	12,81	11,57	10,75	<b>12,15</b>	<b>0,89</b>
<b>CaO</b>	7,65	8,44	9,49	7,82	7,95	7,08	7,07	8,54	7,97	8,36	7,92	8,09	9,45	8,03	8,56	7,58	7,61	<b>8,09</b>	<b>0,68</b>
<b>K<sub>2</sub>O</b>	2,45	1,53	1,73	1,82	1,92	2,98	2,00	1,61	1,93	1,81	1,78	1,84	1,82	2,17	1,86	2,35	1,74	<b>1,96</b>	<b>0,35</b>
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	1,78	1,44	1,63	0,79	1,50	2,11	1,47	2,11	1,46	1,73	1,66	1,66	1,41	1,96	1,62	1,60	1,69	<b>1,63</b>	<b>0,30</b>
<b>MgO</b>	1,72	1,83	2,68	2,40	1,70	1,86	1,67	2,54	2,24	1,93	1,82	2,02	2,64	1,69	1,83	1,88	1,51	<b>1,99</b>	<b>0,36</b>
<b>TiO<sub>2</sub></b>	0,90	0,88	1,09	0,92	0,92	0,93	0,85	0,99	1,01	1,00	0,94	0,94	1,03	0,93	0,98	0,89	0,83	<b>0,94</b>	<b>0,07</b>
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	0,21	0,37	0,52	0,29	0,39	0,36	0,19	0,43	0,44	0,41	0,48	0,27	0,49	0,18	0,39	0,41	0,20	<b>0,36</b>	<b>0,11</b>
<b>MnO</b>	0,16	0,27	0,22	0,15	0,21	0,11	0,20	0,19	0,28	0,20	0,21	0,22	0,18	0,17	0,19	0,18	0,15	<b>0,19</b>	<b>0,04</b>
<b>BaO</b>	0,09	0,08	0,10	0,11	0,08	0,07	0,10	0,06	0,08	0,09	0,08	0,09	0,06	0,08	0,07	0,12	0,07	<b>0,09</b>	<b>0,02</b>
<b>Total álcalis (K<sub>2</sub>O + Na<sub>2</sub>O)</b>	4,23	2,97	3,36	2,61	3,42	5,09	3,47	3,72	3,39	3,54	3,44	3,50	3,23	4,13	3,48	3,95	3,43	<b>3,59</b>	<b>0,55</b>

El sistema TAS (total alcalies Vs silica) es ampliamente utilizado para la clasificación de las rocas volcánicas [160]. El posicionamiento de los valores químicos obtenidos por FRX en el sistema TAS (ver Figura 2-14) deja ver que las muestras recolectadas se ubican principalmente en la región asociada a rocas andesitas basálticas, donde prevalecen las series mineralógicas, plagioclasa y piroxenos [160]. Estas características de las rocas analizadas podrían sugerir que las zeolitas podrían haberse formado por un proceso hidrotermal del tipo de colada volcánica, acorde con lo expresado en la Figura 1-1.



Figura 2-14: Clasificación en el sistema TAS de las rocas analizadas



Fuente: Imagen tomada y adaptada de [http://www.insugeo.org.ar/libros/misc\\_18/02.htm](http://www.insugeo.org.ar/libros/misc_18/02.htm)

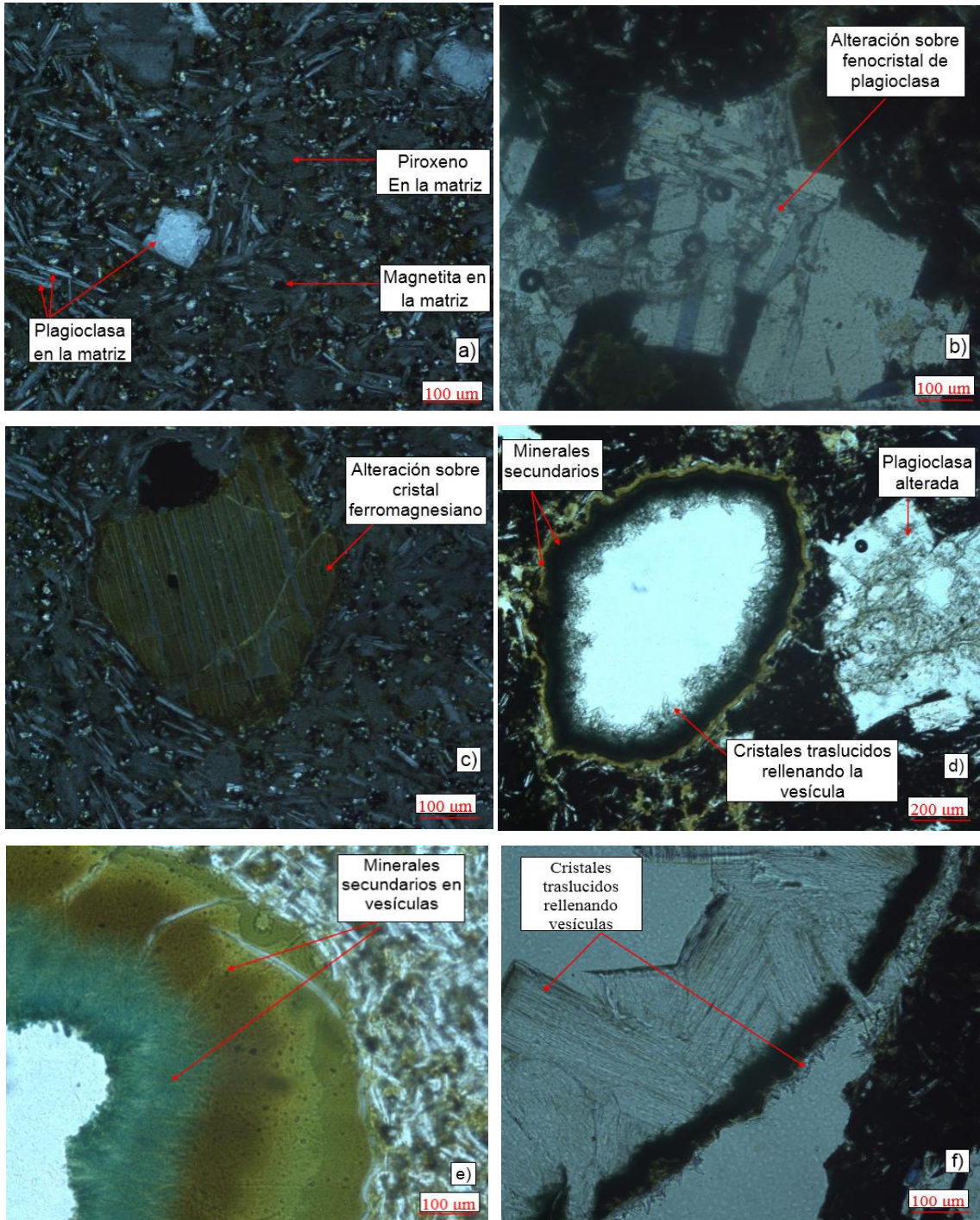
Los aumentos en la presencia de  $\text{SiO}_2$  en las muestras M2, M5 y M17 pueden ser explicados por la mayor presencia de cuarzo en estas rocas, tal como se podrá evidenciar más adelante en el consolidado de fases (Tabla 2-4) elaborado mediante refinamiento Rietveld (véase también el patrón de difracción de la muestra M17 en la Figura 2-17).

Por otra parte, en las muestras M2 y M13, el contenido de  $\text{SiO}_2$  se encuentra por debajo de valor límite establecido para las rocas de tipo basalto andesítico. Esta característica puede estar asociada a cambios en la concentración de las fases que se encuentran en solución sólida como en el caso de las plagioclasas. Como se podrá ver más adelante, los resultados de refinamiento Rietveld muestran que para estas dos rocas existe una mayor concentración de la fase anortita. Esta fase es la que presenta el menor contenido de silicio por celda unidad dentro de la serie de las plagioclasas, por tanto un mayor contenido de anortita implicará menos presencia de silicio en la composición química de la muestra. Del mismo modo este hecho podría estar asociado con el mayor grado de alteración de estas muestras. El refinamiento Rietveld revela una mayor concentración de fases arcillosas tal como se podrá apreciar en la Tabla 2-4 y en los patrones de difracción de la Figura 2-17.

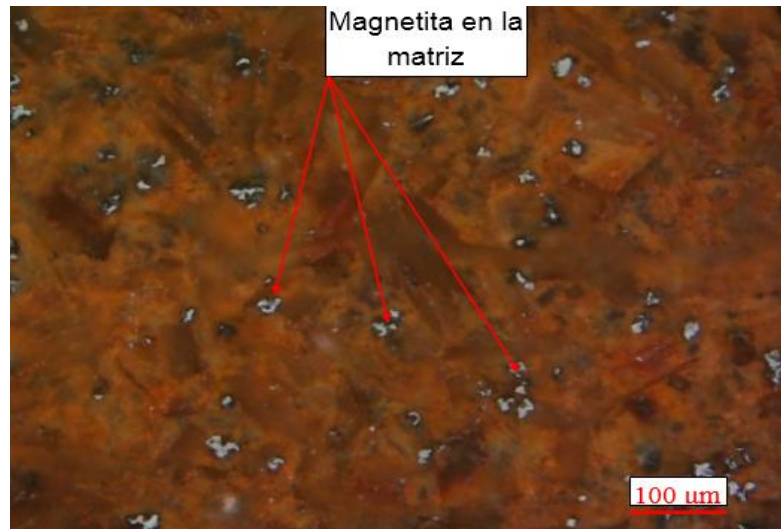
### 2.3.3 Caracterización con microscopía de luz plana polarizada

Microfotografías de los minerales mediante la aplicación de luz plana polarizada sobre secciones pulidas y láminas delgadas [161] se puede apreciar en la Figura 2-15 y 2-16.

Figura 2-15: Microfotografías con luz plana polarizada en láminas delgadas



**Figura 2-16:** Microfotografía con luz plana polarizada en sección pulida



Mediante la observación de las secciones pulidas se estableció que el mineral opaco presente en la Figura 2-15a se trata de magnetita [161]. Se evidencia que este mineral está distribuido uniformemente por toda la matriz (Figura 2-16). El diámetro aproximado de estos cristales está entre 2 y 10 µm.

Plagioclasa fue identificada mediante MOLP (presencia de maclas). Microcristales y fenocristales (Figura 2-15a) fueron identificados mediante luz transmitida. Los primeros (en la matriz) presentan forma prismática euhedral, con longitudes entre 15 y 100µm, mientras los segundos (cristales de color crema evidenciados en la caracterización macroscópica) tienen aspecto tabular y presentan alteración en su superficie (Figura 2-15b).

Piroxeno fue identificado en intercrecimiento con los cristales de plagioclasa de la matriz (Figura 2-15a), muestran un hábito tabular subhedral, con un diámetro de cristales inferior a 50 micras.

Se evidencia cristales con diámetro no mayor a 300 µm (Figura 2-15c), posiblemente de tipo ferro magnésico (Olivinos, piroxenos) con presencia de alteración. Esta alteración se da en forma de halos tal como se aprecia en la Figura (Figura 2-15d). Reportes en la literatura [2,162-164] ponen de manifiesto esta clase de alteración en minerales ferromagnesianos dando origen a una serie de minerales secundarios como goethita, celadonita, esmectitas y zeolitas. La Figura 2-15e muestra la posible secuencia de

formación de los minerales secundarios. Se evidencia en el borde del cristal una serie de capas de tono marrón, el cual podría tratarse de iddingsita (compuesto formado por esmectita, clorita y óxidos de hierro). Esmectita (saponita) y clorita (clinocloro) fueron identificados mediante DRX tal como se podrá ver en la Figura 2-17. El mineral de tono verde se trata de celadonita el cual también fue corroborado mediante DRX y FTIR, tal como se mostrará más adelante. Los cristales presentados en la Figura 2-15f se tratan de las fases zeolíticas presentes en el material.

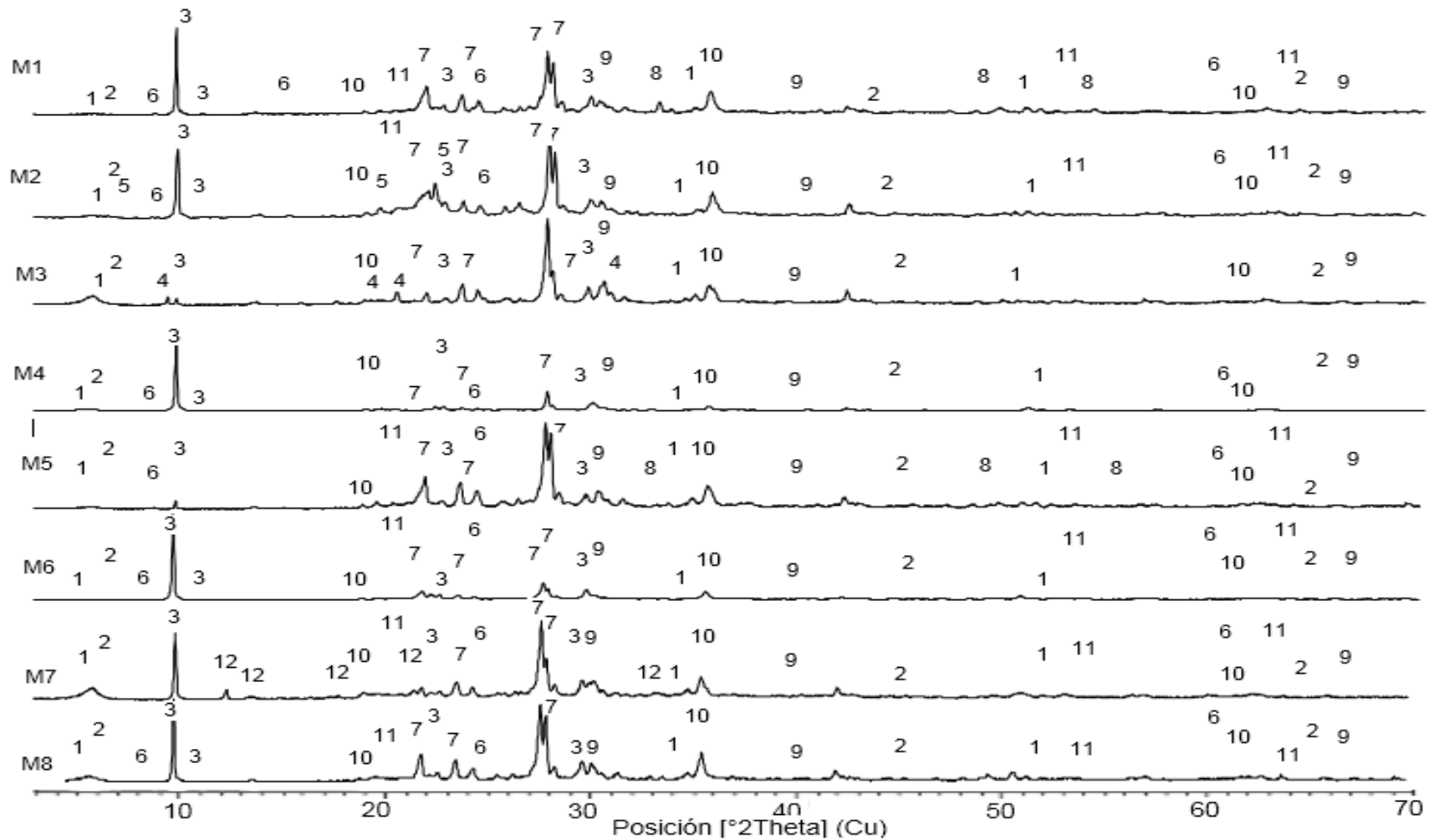
La presencia de halos de alteración alrededor de las vesículas de la roca y la presencia de la fase zeolítica en el interior de la misma, permite direccionar la génesis de estos últimos minerales hacia el modelo descrito por Robert et al. [164]. Ese modelo sugiere que debido a la presencia de fluidos calientes en contacto con el mineral primario, en la zona que rodea la cavidad, es posible que con el transcurso del tiempo, cierta cantidad de los elementos químicos presentes en estos minerales (especialmente sodio, potasio, calcio, magnesio y silicio) puede disolverse y migrar dentro de la cavidad para formar las arcillas y zeolitas.

Los resultados mostrados anteriormente, proporcionan un enfoque inicial acerca del proceso de génesis de las zeolitas de la formación Combia, estos resultados podrán ser de interés para el desarrollo de otros estudios, donde el proceso de formación geológica sea más rigurosamente tratado. Del mismo modo, la información proporcionada por el análisis MOLPP puede servir como una guía para la selección de técnicas de separación/concentración del material zeolítico presente en estas rocas andesíticas.

### **2.3.4 Identificación de fases minerales presentes en las rocas mediante DRX, FTIR y EDX**

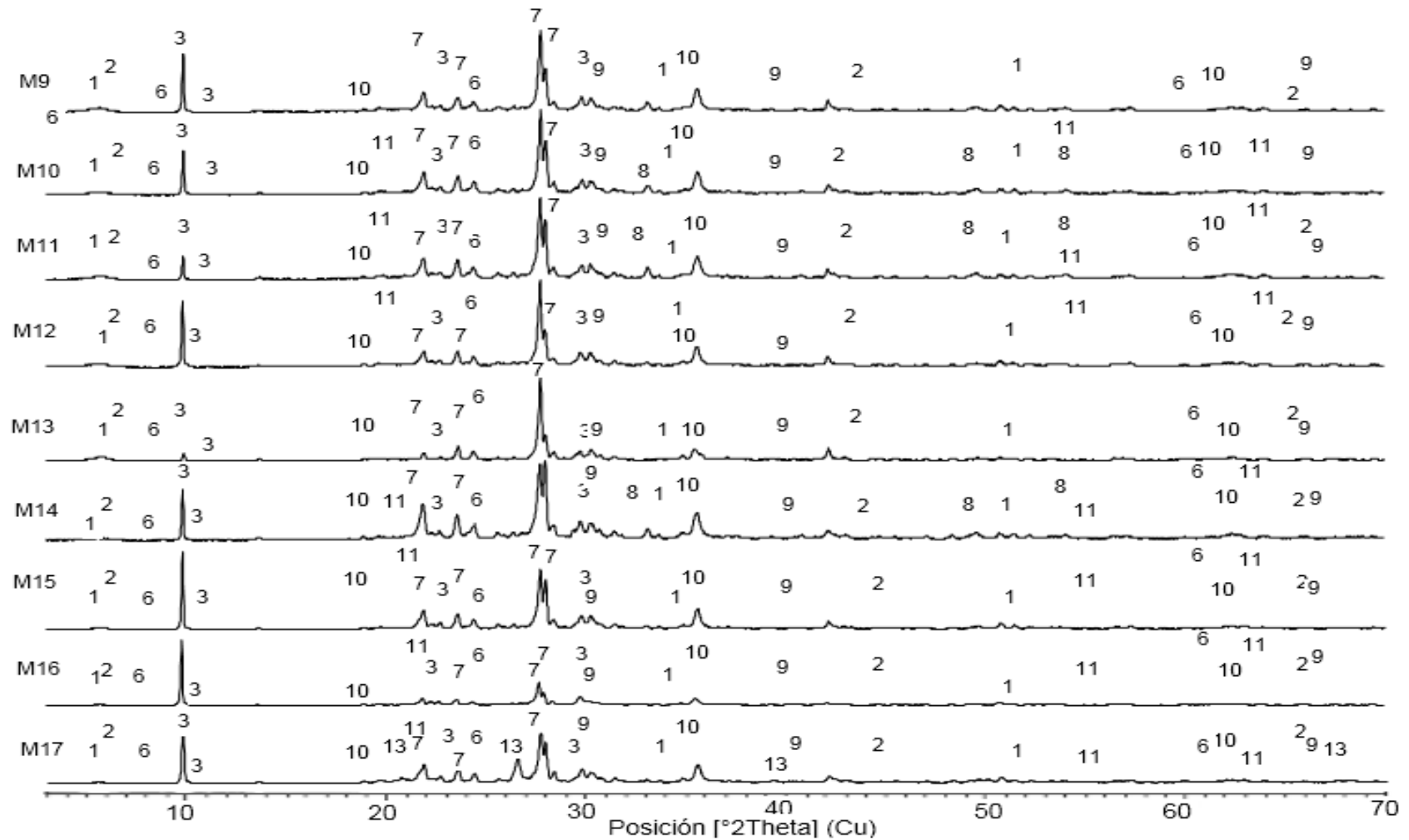
Difracción de rayos X fue realizada a las 17 muestras recolectadas, siguiendo el procedimiento descrito en la metodología del apartado 2.2. En la Figura 2-17 se presentan los patrones de difracción de las muestras. De igual forma en la Figura 2-18 son presentados los espectros FTIR de los cristales que fueron separados mediante lupa binocular (ver imágenes en Figuras 2-9, 2-12 y 2-13) y que fue posible de analizar en la región del infrarrojo intermedio. Complementariamente en la Tabla 2-2 se presenta los resultados de caracterización microquímica por EDX de cristales presentes en las rocas.

Figura 2-17: Patrones de difracción de rayos X de las rocas analizadas



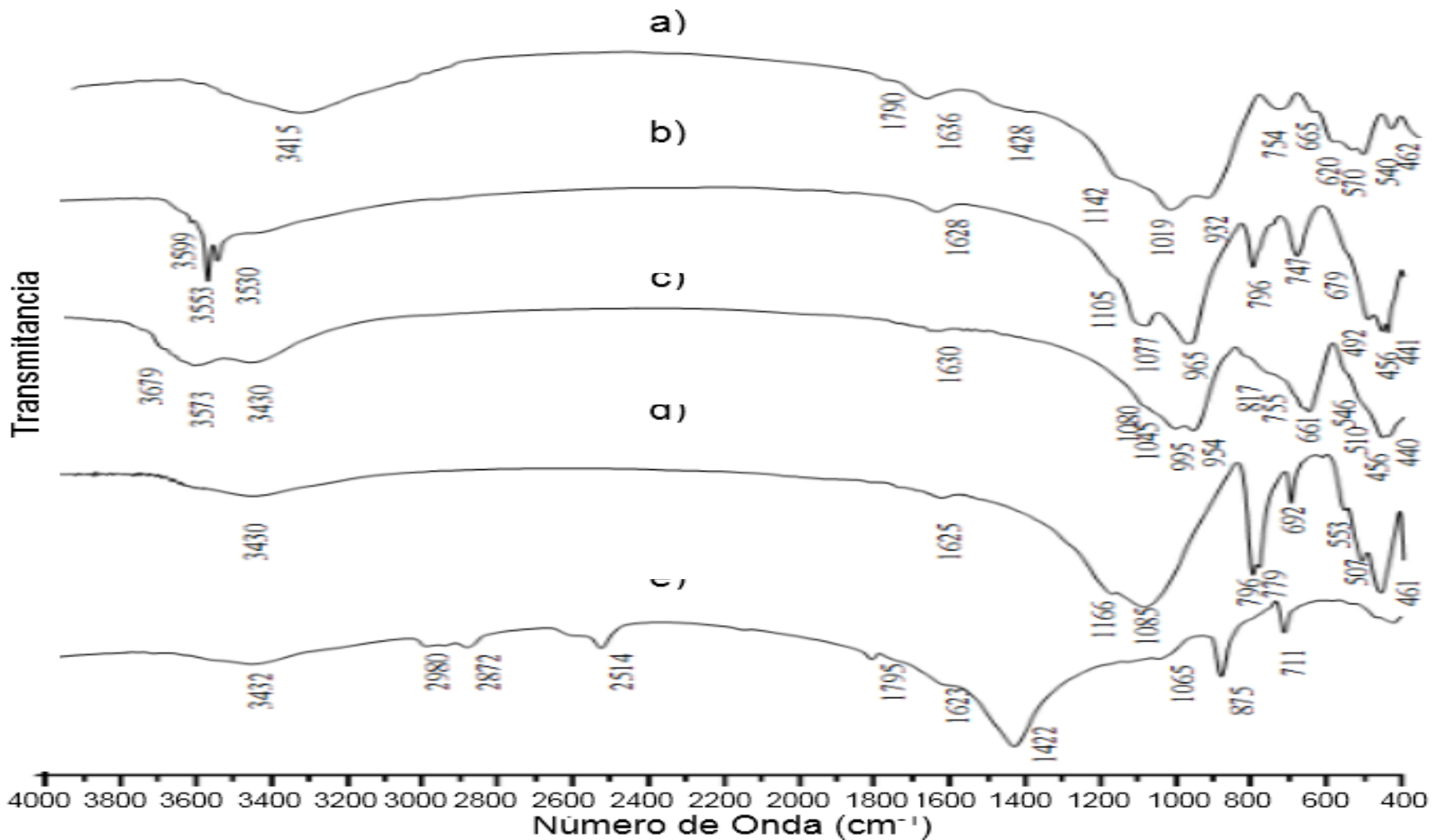
1:saponita; 2:clinocloro; 3: heulandita; 4:chabazita; 5:mordenita; 6:celadonita; 7:plagioclasa; 8:hematita; 9:piroxeno; 10:magnetita; 11:cristobalita; 12:phillipsita; 13: cuarzo

Figura 2-17: Patrones de difracción de rayos X de las rocas analizadas (continuación)



1:saponita; 2:clinocloro; 3: heulandita; 4:chabazita; 5:mordenita; 6:celadonita; 7:plagioclasa; 8:hematita; 9:piroxeno; 10:magnetita; 11:cristobalita; 12:phillipsita; 13: cuarzo

Figura 2-18: Espectros FTIR de los minerales seleccionados mediante lupa binocular



a) anortita; b) celadonita; c) clinocloro; d) cuarzo; e) calcita

Tabla 2-2: Microquímica de minerales presentes en la matriz de las rocas (EDX)

Mineral	plagioclasa fenocristales	plagioclasa microcristales	Feldespatos potásico	magnetita	augita	celadonita	monacita*	pirita**	galena***
Elemento	% atómico								
O	51,58	50,83	55,58	44,00	51,93	52,84	25,16	---	---
Si	22,16	25,46	27,36	0,30	23,27	26,06	---	---	---
Al	15,92	13,53	8,15	2,08	1,16	5,47	---	---	---
Ca	8,41	5,44	0,61	0,30	8,24	0,84	---	---	---
Na	1,53	3,56	2,61	---	---	---	---	---	---
K	---	0,44	4,58	---	---	2,16	---	---	---
Mg	---	---	---	1,05	9,09	4,88	---	---	---
Fe	0,39	0,73	0,77	45,17	6,32	7,77	11,98	37,20	---
Ti	---	---	0,34	7,10	---	---	---	---	---
S	---	---	---	---	---	---	---	62,80	49,55
Pb	---	---	---	---	---	---	---	---	50,45
P	---	---	---	---	---	---	18,91	---	---
La	---	---	---	---	---	---	10,39	---	---
Ce	---	---	---	---	---	---	19,09	---	---
Nd	---	---	---	---	---	---	10,67	---	---
Th	---	---	---	---	---	---	3,80	---	---

\* Cristal marrón rojizo; \*\*Cristal amarillo metálico; \*\*\*Cristal gris (cristales separados de la matriz y descritos en la metodología)



Al igual que por MOLPP (Figura 2-15), plagioclasas fueron identificadas mediante DRX (Figura 2-17). Mediante el apoyo de las técnicas complementarias de FTIR (Figura 2-18) y EDX (Tabla 2-2) se estableció la presencia de las fases anortita y labradorita dentro de la serie de las plagioclasas. La primera fase está presente como fenocristales en la roca (cristales de color crema). El espectro de la Figura 2-18a, muestra las vibraciones de estiramiento asimétrico del conjunto Al-O-Si y Si-O en  $932\text{ cm}^{-1}$  y  $1142\text{ cm}^{-1}$  respectivamente. Estas bandas tienen el mayor desplazamiento hacia frecuencias más bajas, entre todo el conjunto de las plagioclasas. Este hecho es causado por la mayor presencia de aluminio en la estructura; siendo este aspecto característico de la fórmula mineral de la fase anortita [165]. La microquímica de la anortita (EDX) se presenta en la Tabla 2-2. De acuerdo a su composición se trata de un anortita sódica, que se encuentra cerca de la zona de transición con la bytownita [166]. La fórmula mineral ajustada para esta fase es  $(\text{Ca}_{0,888-0,844}\text{Na}_{0,173-0,140})(\text{Fe}_{0,047-0,032}\text{Al}_{1,641-1,623}\text{Si}_{2,302-2,247})_2\text{O}_8$ . Labradorita está presente en la matriz como se evidenció en la Figura 2-15a, su identificación se realizó utilizando EDX (véase la Tabla 2-2). La composición microquímica revela una mayor relación Si/Al en comparación con el valor presentado para la anortita sódica. Del mismo modo, se evidenció un incremento en la relación Na/Ca. La fórmula mineral ajustada para esta fase es  $(\text{Ca}_{0,561-0,557}\text{Na}_{0,353-0,339}\text{K}_{0,050-0,033})(\text{Fe}_{0,087-0,063}\text{Al}_{1,364-1,357}\text{Si}_{2,558-2,536})_2\text{O}_8$ , la cual se ajusta a los valores establecidos para la labradorita, acorde con la clasificación establecida para el grupo de las plagioclasas [166-167].

Augita es la fase predominante dentro de la serie de solución sólida del piroxeno, acorde con el ajuste obtenido mediante el análisis de difracción de rayos X (Figura 2-17). La caracterización microquímica por EDX (Tabla 2-2) muestra un alto contenido de hierro en este material (12 a 17% en peso). La fórmula mineral establecida para este mineral es  $\text{Ca}_{0,732-0,635}\text{Mg}_{0,773-0,741}\text{Fe}^{2+}_{0,577-0,490}(\text{Al}_{0,104-0,088}\text{Si}_{1,985-1,897})\text{O}_6$ .

La presencia de celadonita no es muy clara en el análisis volumétrico mediante difracción de rayos X. Su existencia fue corroborada mediante FTIR y EDX. Las bandas presentes en el espectro presentado en la Figura 2-18b presenta un buen ajuste a los presentados en la literatura [165,168], especialmente por la presencia de las bandas de estiramiento simétrico de los grupos de Al-OH-Si en  $3599\text{ cm}^{-1}$ ,  $3553\text{ cm}^{-1}$  y  $3530\text{ cm}^{-1}$ . Del mismo modo por la presencia de las bandas de estiramiento asimétricas del conjunto Al-O-Si en  $1077\text{ cm}^{-1}$  y  $995\text{ cm}^{-1}$  características de la celadonita. De los resultados de EDX obtenidos sobre

las secciones pulidas, se logró establecer para la celadonita la fórmula mineral  $(K_{0,453-0,169})(Ca_{0,139-0,100}Mg_{1,910-0,962}Fe^{3+}_{0,173-0,099}Al_{0,908-0,649})(Fe^{3+}_{0,658-0,001}Si_{3,999-3,342})O_{10} \cdot (OH)_2$ . En el caso del hierro presente en la fórmula mineral, se realizó el ajuste (estados de oxidación) basado en los resultados de espectroscopia Mössbauer, los cuales serán presentados en el siguiente apartado. El valor promedio del microanálisis químico de la celadonita se puede apreciar en la Tabla 2-2.

La presencia de clinocloro se evidenció mediante DRX y FTIR. La fase es identificada en los patrones de difracción de rayos X de la Figura 2-17, siendo notorio el plano de reflexión (002) en la posición  $2\theta$  cercana a  $5.9^\circ$ , especialmente en las muestras M3, M4 y M13. En el espectro de la Figura 2-18c (cristal verde oscuro separado con lupa binocular), se evidencia la banda de estiramiento simétrico de (Fe,Mg)-OH en  $3679\text{cm}^{-1}$  y vibraciones del Fe-OH en  $3573\text{cm}^{-1}$ . De igual forma, se evidencia las bandas de estiramiento asimétrico del conjunto Si-O-Al en  $995\text{cm}^{-1}$  y del grupo Si-O-Mg en  $661\text{cm}^{-1}$  características del Clinocloro [165].

La presencia de magnetita identificada por MOLPP en la Figura 2-16, fue corroborada en el análisis de difracción de rayos X tal como se aprecia en la Figura 2-17. Cristales de esta fase, fueron analizados por EDX (secciones pulidas) cuyo resultado es presentado en la Tabla 2-2. Como se puede apreciar en dicha tabla este material se caracteriza por ser una fase rica en titanio (7,1% atómico).

Mediante el análisis de las secciones pulidas en SEM/EDX se identificó la presencia de feldespato potásico, adicional de la presencia de plagioclasas. Esta clase de feldespato está presente en la matriz y puede ser discriminado como sanidina acorde con la información presentada en la Tabla 2-2. La fórmula mineral para esta fase es  $(K_{0,521-0,477}Na_{0,310-0,257}Ca_{0,121-0,020})(Ti_{0,055-0,053}Fe_{0,113-0,051}Al_{0,906-0,857}Si_{3,036-2,950})_2O_8$ . La existencia de titanio en esta fase así como en la magnetita, puede explicar la presencia de este elemento en los resultados obtenidos utilizando la técnica de fluorescencia de rayos X (véase la Tabla 2-1)

Fases traza fueron identificados por EDX (ver Tabla 2-2) a partir de los cristales separados usando el microscopio binocular. En la matriz se identificó mediante la técnica, la presencia de pirita (cristal amarillo metálico), galena (cristal de color gris) y monacita (cristal de color

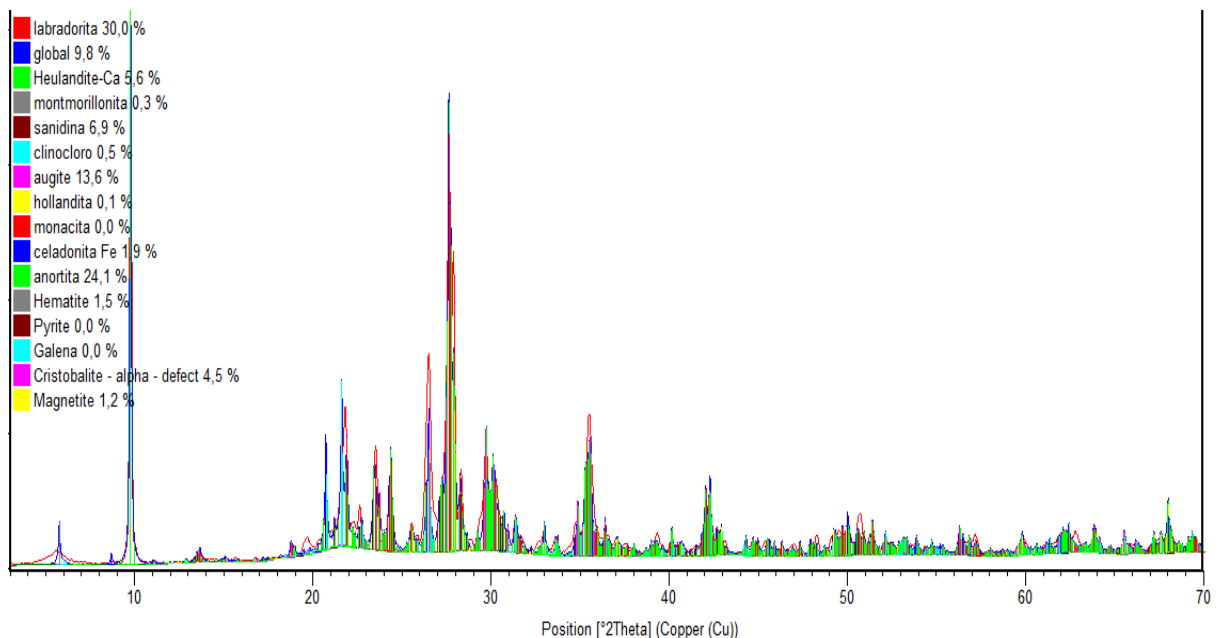
marrón rojizo). Cuarzo (cristal lechoso relleno de vesículas mostrado en la Figura 2-12) y calcita (cristal blanco presente de forma esporádica en vesículas en Figura 2-13) fueron identificados por FTIR, como se evidencia en los espectros de las Figuras 2-18d y 2-18e. En el cuarzo, se evidencian las bandas de vibración asimétricas del conjunto Si-O-Si y conjunto Si-O en  $1085\text{ cm}^{-1}$  y  $1166\text{ cm}^{-1}$  respectivamente, muy características de este mineral. Un caso similar se produce con la calcita, en relación a las vibraciones del grupo  $\text{CO}_3$ , especialmente la vibración de tensión asimétrica en  $1422\text{ cm}^{-1}$  y las vibraciones de flexión en  $875\text{ cm}^{-1}$  y  $711\text{ cm}^{-1}$  [165].

Cristobalita y hematita fueron identificados como fases minoritarias mediante los análisis de DRX tal como se aprecia en la Figura 2-17.

### 2.3.5 Representatividad de minerales en las muestras analizadas

Se procedió a realizar un análisis semicuantitativo, mediante el empleo del método Rietveld (ver ejemplo Figura 2-19), para ello se empleó el software Xpert Highscore Plus de Panalytical. Los patrones utilizados en el proceso hacen parte de la base de datos de la American Mineralogist Crystal Structure Database. La Tabla 2-3 muestra el consolidado de minerales presentes en las rocas, la proporción másica promedio así como su desviación estándar.

**Figura 2-19:** Modelo ajustado para la muestra M17 usando refinamiento Rietveld



**Tabla 2-3:** Análisis semicuantitativo de las rocas analizadas mediante el método Rietveld (% peso)

Mineral	M1	M2	M3	M4	M5	M6	M7	M8	M9	M10	M11	M12	M13	M14	M15	M16	M17	Promedio
anortita	23,5	17,1	27,7	11,9	22,7	27,7	16,2	30,4	20,2	25,1	27,4	28,5	33,9	27,6	27,9	21,0	24,1	<b>24,3</b>
labradorita	29,2	35,1	24,2	17,5	33,9	38,1	27,3	33,5	19,6	36,2	33,4	31,0	28,7	35,9	34,7	26,4	29,9	<b>30,3</b>
sanidina	10,6	2,4	4,7	2,3	4,4	7,6	5,4	4,1	8,1	3,9	5,3	4,9	2,7	6,9	4,3	11,0	6,9	<b>5,6</b>
augita	12,5	13,1	17,2	16,9	13,2	6,9	15,5	15,7	17,9	13,0	13,9	15,9	16,6	12,6	15,7	17,6	13,6	<b>14,6</b>
magnetita	1,2	2,1	1,9	2,5	1,7	1,1	1,9	1,1	1,9	1,1	1,1	1,4	2,9	1,1	1,2	1,5	1,2	<b>1,6</b>
hematita	4,4	0,4	0,6	0,0	2,4	0,8	2,0	1,7	0,4	5,5	6,2	2,9	0,4	3,8	2,0	1,3	1,5	<b>2,1</b>
celadonita	3,9	3,7	2,6	3,3	1,5	6,6	1,8	1,9	2,4	1,8	1,7	2,0	3,1	2,5	1,3	2,4	1,9	<b>2,6</b>
saponita	0,2	0,4	1,8	1,1	0,2	0,3	0,2	0,9	1,9	0,6	0,7	0,8	1,4	0,4	0,5	0,6	0,3	<b>0,7</b>
clinocloro	0,7	1,1	2,2	2,0	0,1	1,8	0,9	1,9	3,3	1,2	1,2	1,3	2,5	0,6	0,7	0,9	0,5	<b>1,3</b>
heulandita	5,2	12,0	4,8	36,0	9,4	3,4	21,9	5,4	8,6	6,3	3,5	7,1	5,8	2,4	6,4	13,0	5,6	<b>9,2</b>
chabazita	0,0	0,0	10,1	4,6	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	<b>0,9</b>
phillipsita	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	12,8	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	<b>0,8</b>
mordenita	0,0	0,9	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	<b>0,1</b>
crystalita	7,0	6,0	0,9	0,3	6,7	5,1	6,2	3,0	0,7	4,4	4,0	3,3	0,8	5,6	4,2	3,1	4,5	<b>3,9</b>
cuarzo	1,5	5,5	0,0	0,8	3,7	0,7	0,6	0,4	1,2	0,7	1,0	0,7	0,3	0,2	0,4	0,9	9,8	<b>1,7</b>
calcita	0,9	0,5	1,4	0,9	1,1	0,3	1,2	0,4	0,7	0,9	1,0	0,6	0,9	1,3	0,7	0,8	0,2	<b>0,8</b>
pirita	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	<b>0,0</b>
galena	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	0,1	0,1	0,0	<b>0,0</b>
monacita	0,0	0,0	0,9	0,9	0,0	0,0	0,0	0,0	0,8	0,0	0,4	0,0	0,8	0,0	0,0	0,0	0,0	<b>0,2</b>

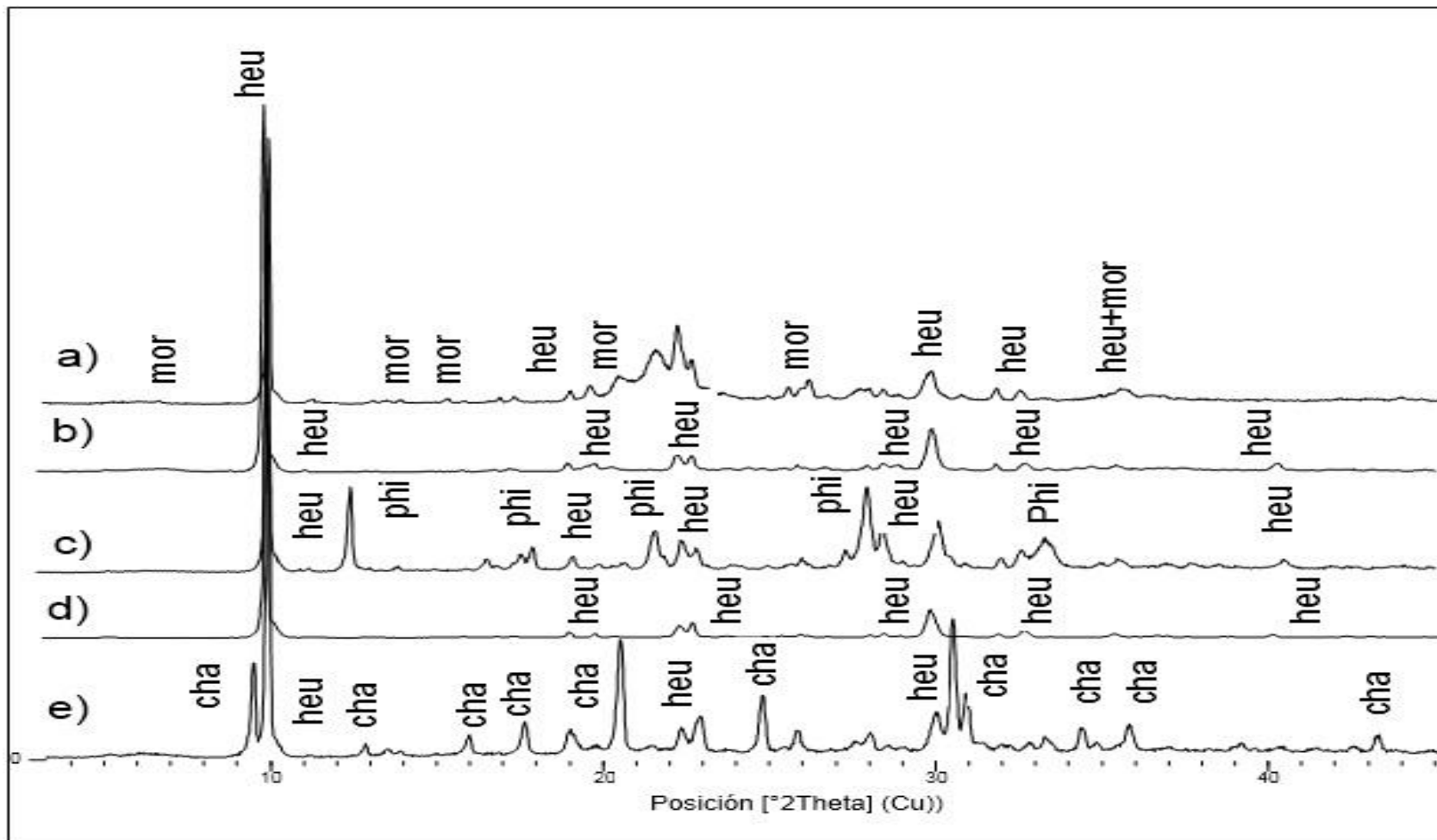
Heulandita es el único tipo de zeolita que está presente en todas las muestras, su participación promedio es del 9,2%, sin embargo se encontró mucha variabilidad entre una muestra y otra (valores cercanos al 3% en el límite inferior y valores cercanos al 40% en el límite superior). Chabazita, phillipsita y mordenita se evidenciaron en una o dos de las muestras, tal como se puede apreciar en la Tabla 2-3, su participación es similar o inferior a la presentada para la heulandita. La concentración másica de zeolita puede ser considerada como baja, si se compara con los tenores encontrados en la literatura para yacimientos de origen sedimentarios [3,169] donde la concentración de zeolita es superior al 70%.

El consolidado de la cuantificación (Tabla 2-3) deja ver que los minerales del tipo aluminosilicato predominan en las muestras analizadas: Plagioclasas son las fases más representativas en el material, con aproximadamente el 55% de la masa de la muestra, seguido del piroxeno, con el predominio de la fase augita. De interés son la presencia de cuarzo, cristobalita y sanidina, ya que corrobora la clasificación de las rocas analizadas como basaltos andesíticos y no como basaltos [160].

### **2.3.6 Caracterización de las fases zeolíticas**

Cristales de zeolita separados de las vesículas de las muestras (solo aquellos que mostraron variabilidad en los análisis de DRX de la Figura 2-17), se analizaron mediante DRX, FTIR, SEM/EDX y ATG/DSC. Los resultados se presentan en las Figuras 2-20 a 2-26 y la Tabla 2-5 la cual muestra el resultado del microanálisis químico medido por EDX. La Figura 2-22 es el resultado de la aplicación del test de Mumpton el cual permite discriminar cuál de los dos isomorfos de la estructura HEU está presente en el material objeto de estudio.

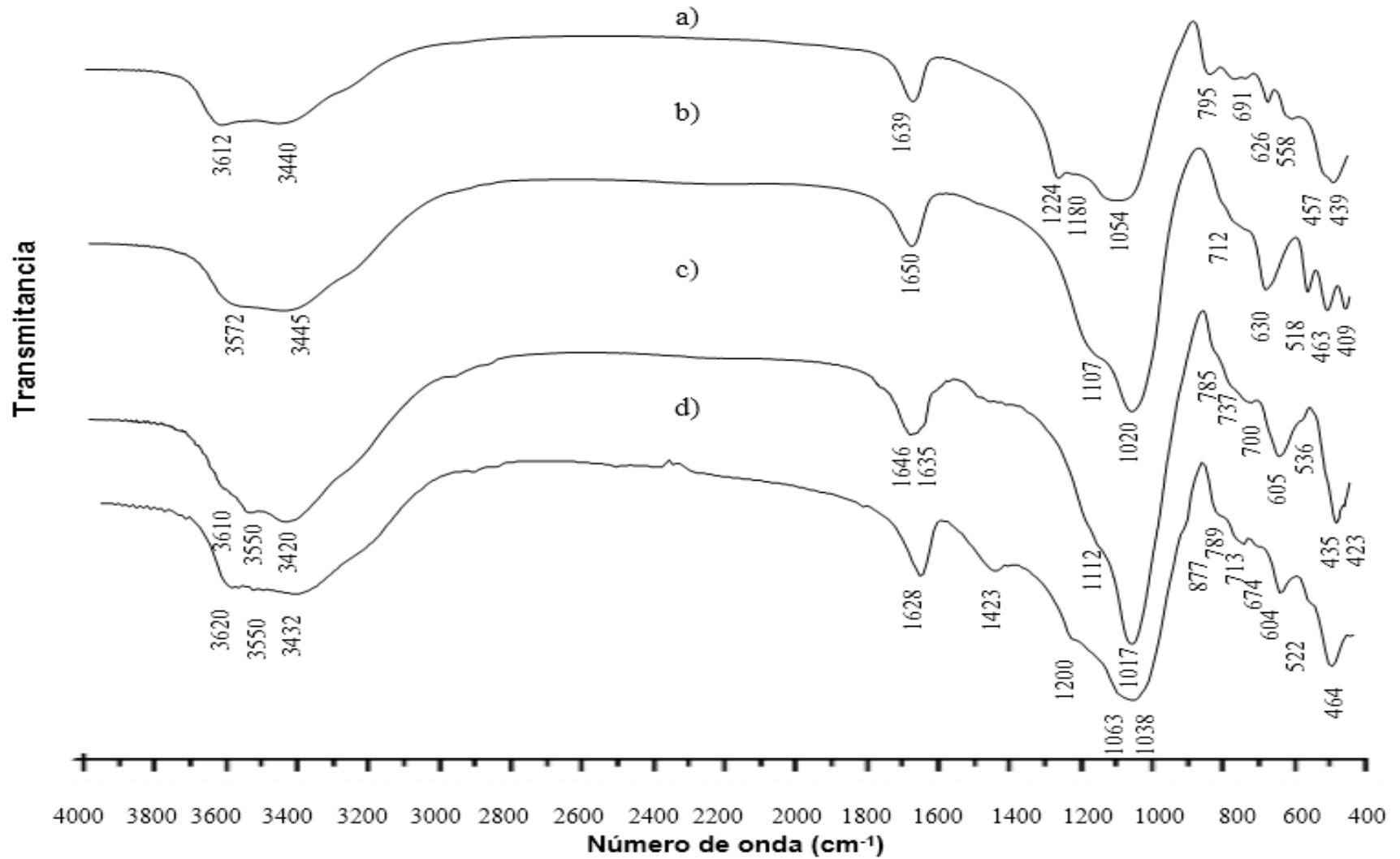
Figura 2-20: Patrones de difracción de rayos X de los cristales de zeolita



mor:mordenita (PDF 00006039); heu: heulandita (PDF 010732448); phi: phillipsita (PDF 000391375); cha: chabazita (PDF 000190208)

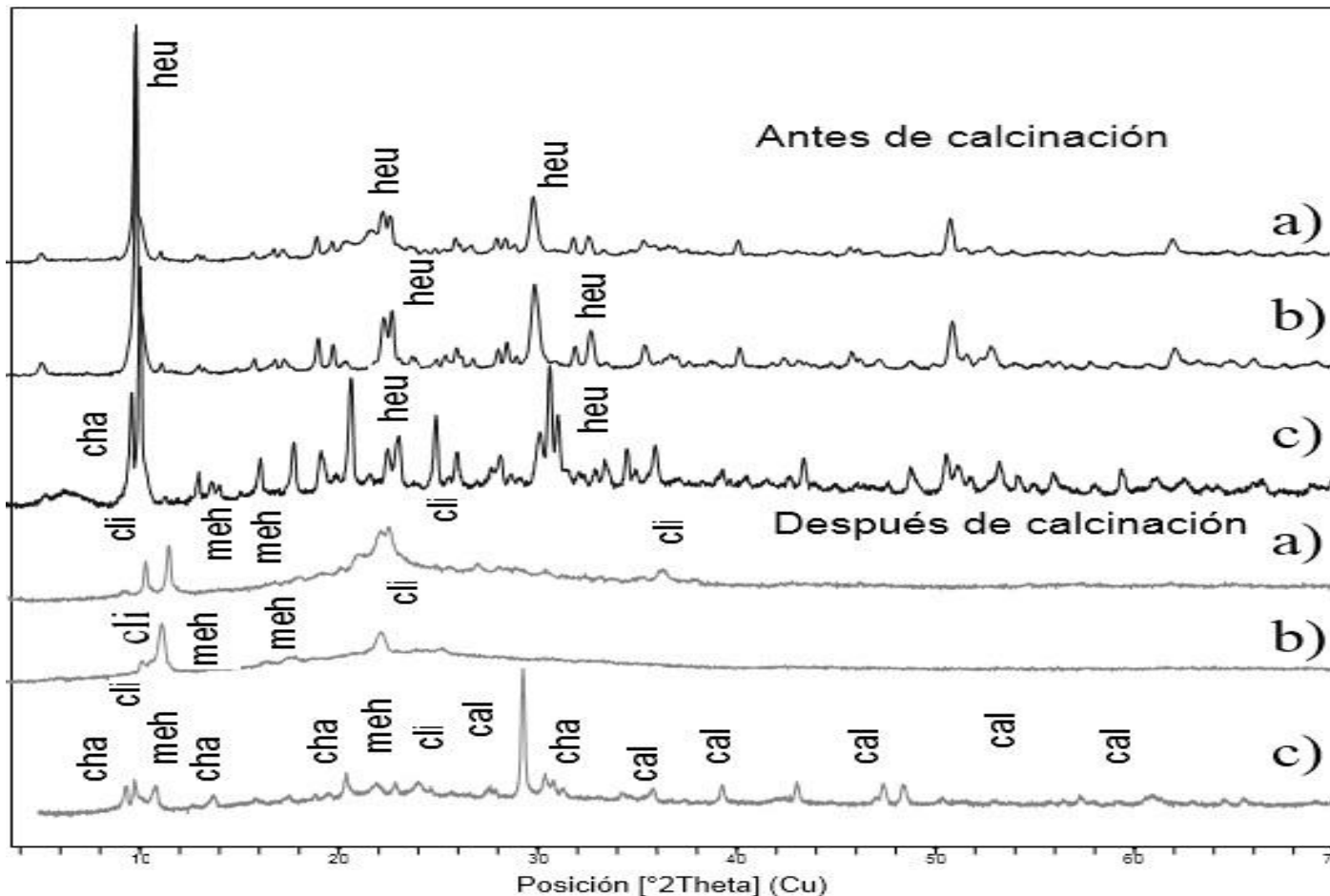
La muestra proviene de: a) M2; b) M4; c) M7; d) M13 y e) M3

Figura 2-21: Espectros FTIR de cristales de zeolita obtenidos de las vesículas



a) mordenita; b) chabazita; c) phillipsita- heulandita; d) heulandita-clinoptilolita

**Figura 2-22:** Patrones de difracción de rayos X de zeolitas después de calcinación en aire por 12 horas y 450 °C (Test de Mumpton).

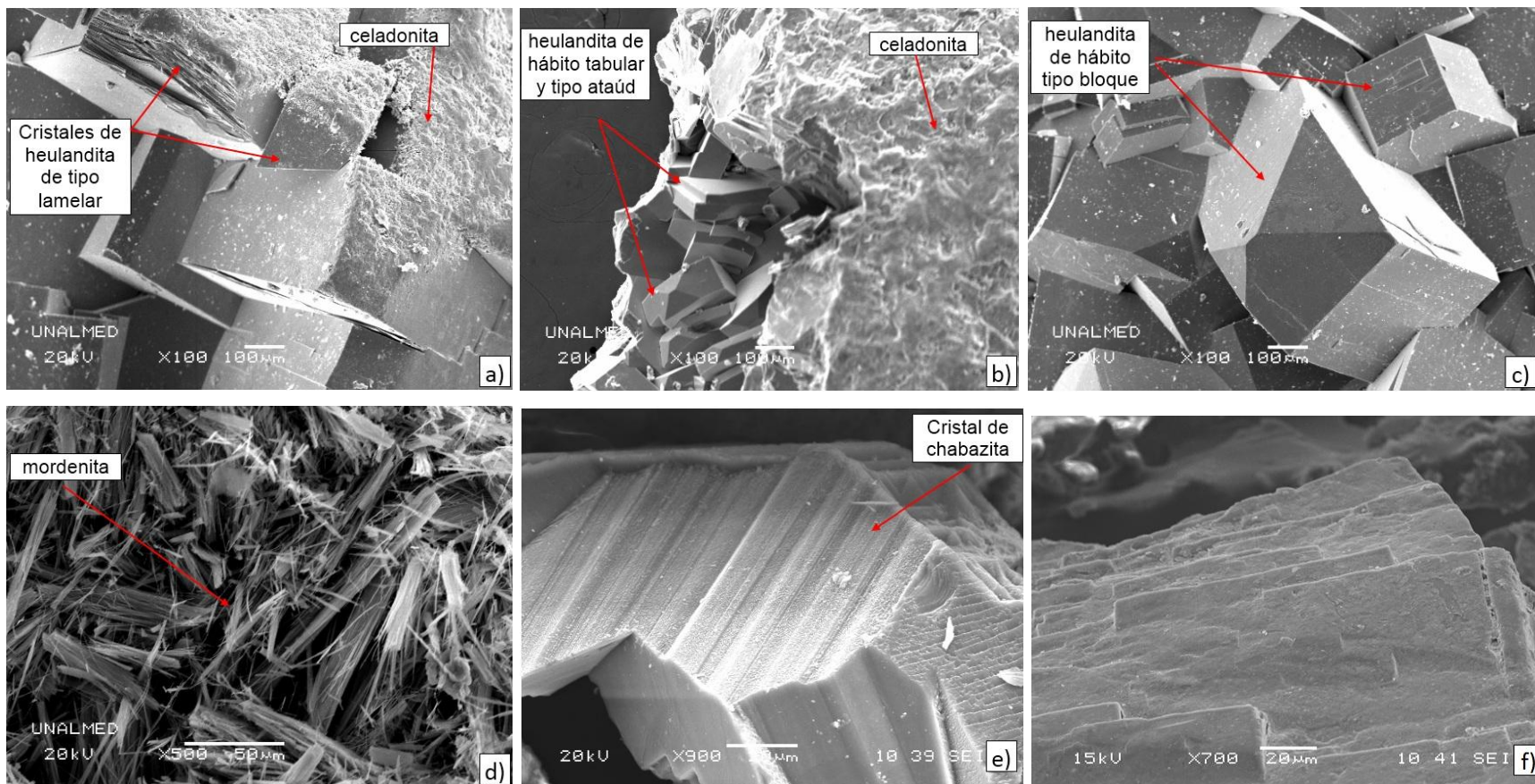


heu: heulandita grupo; cha: chabazita; cli:clinoptilolita; meh:metaheulandita; cal: calcita

La muestra proviene de: a) M13; b) M4; c) M3



Figura 2-23: Fotomicrográficas de cristales de zeolitas observadas por SEM



a) heulandita con hábito lamelar, acompañado por celadonita; b) forma tabular y de ataúd de heulandita; c) heulandita con hábito de bloque (M13); d) mordenita; e) chabazita tipo pacolita (M3); f) morfología de un grano con presencia de heulandita y phillipsita (M7) acorde con el análisis de DRX.

Figura 2-24: Termograma gravimétrico de los cristales de zeolitas

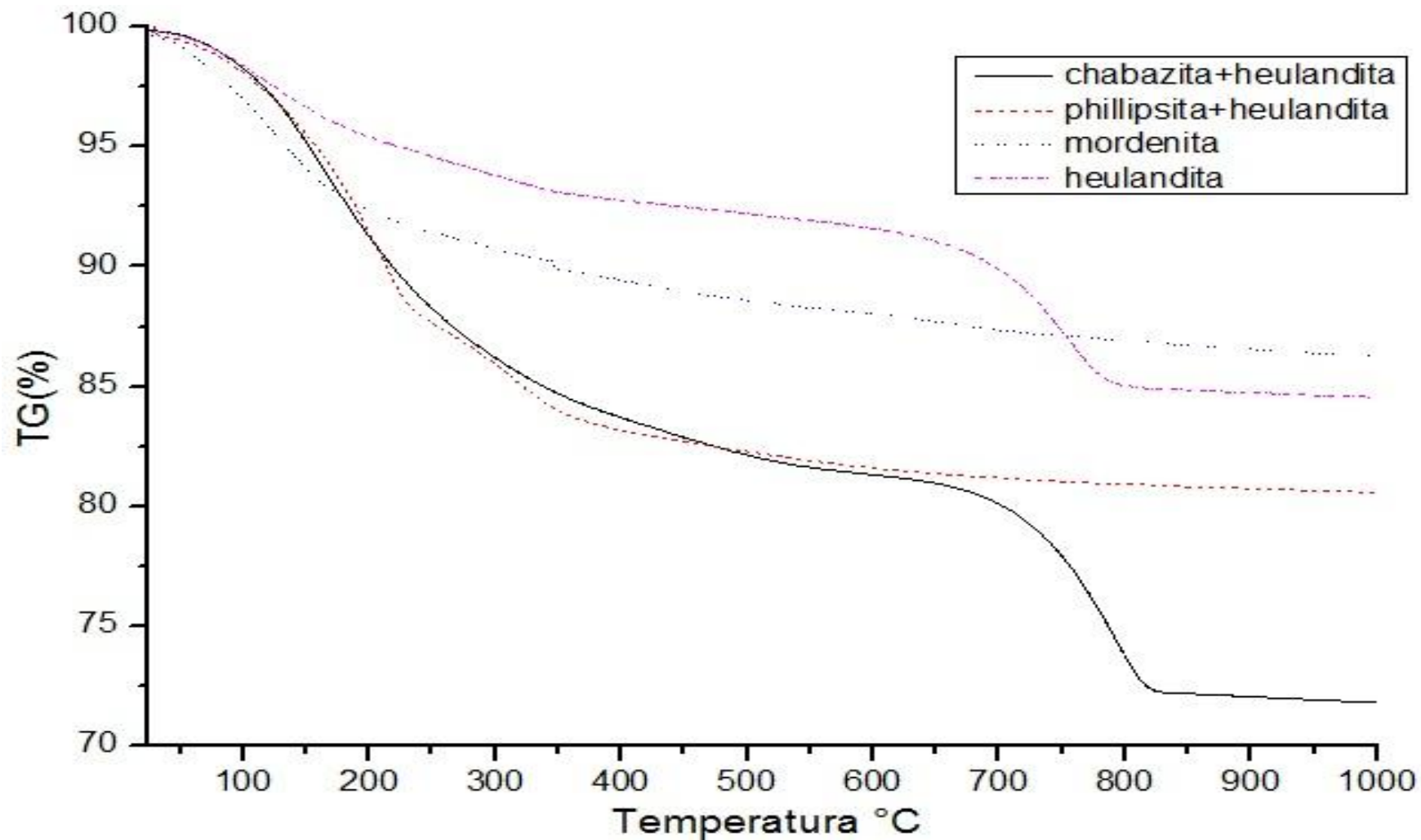
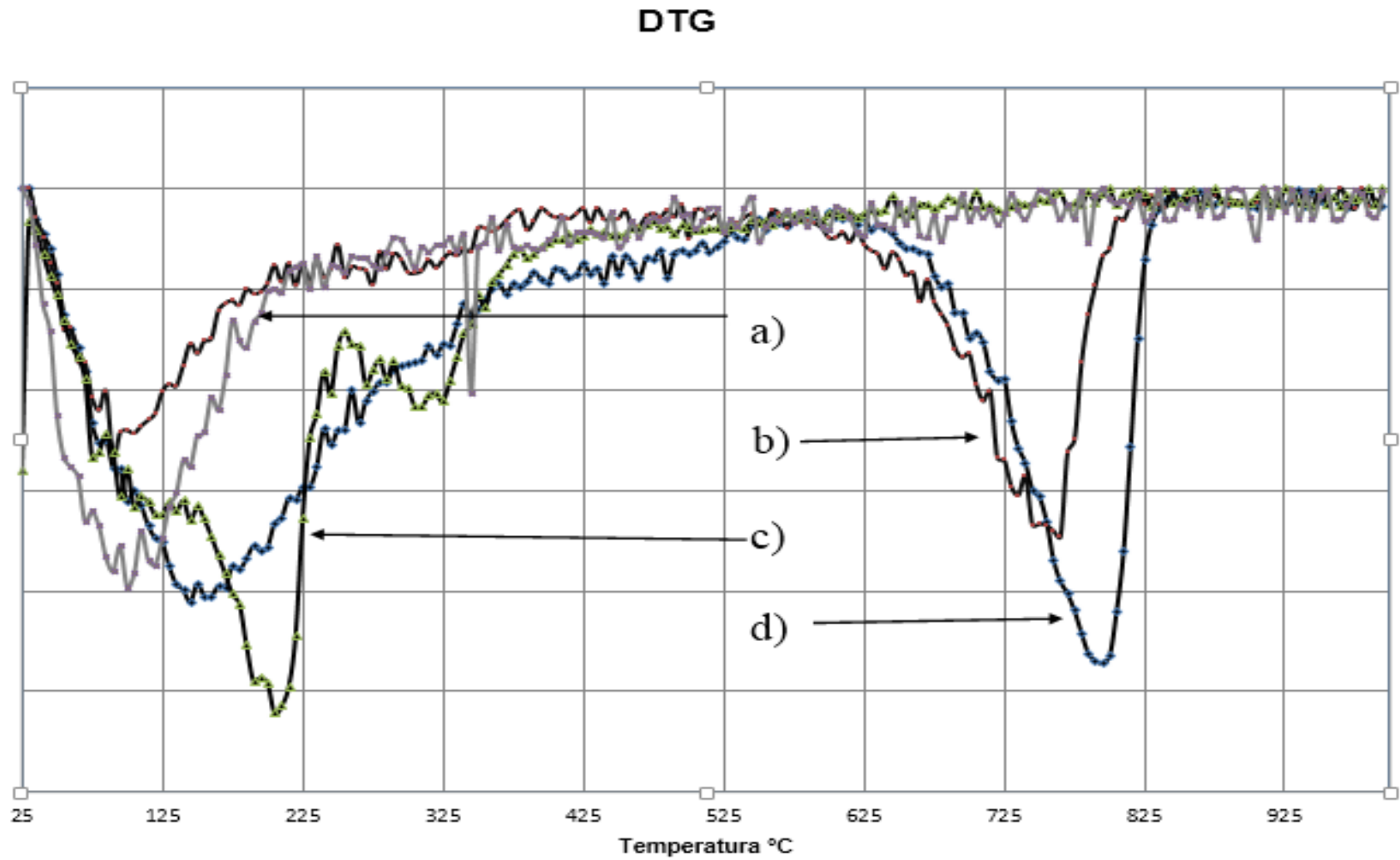
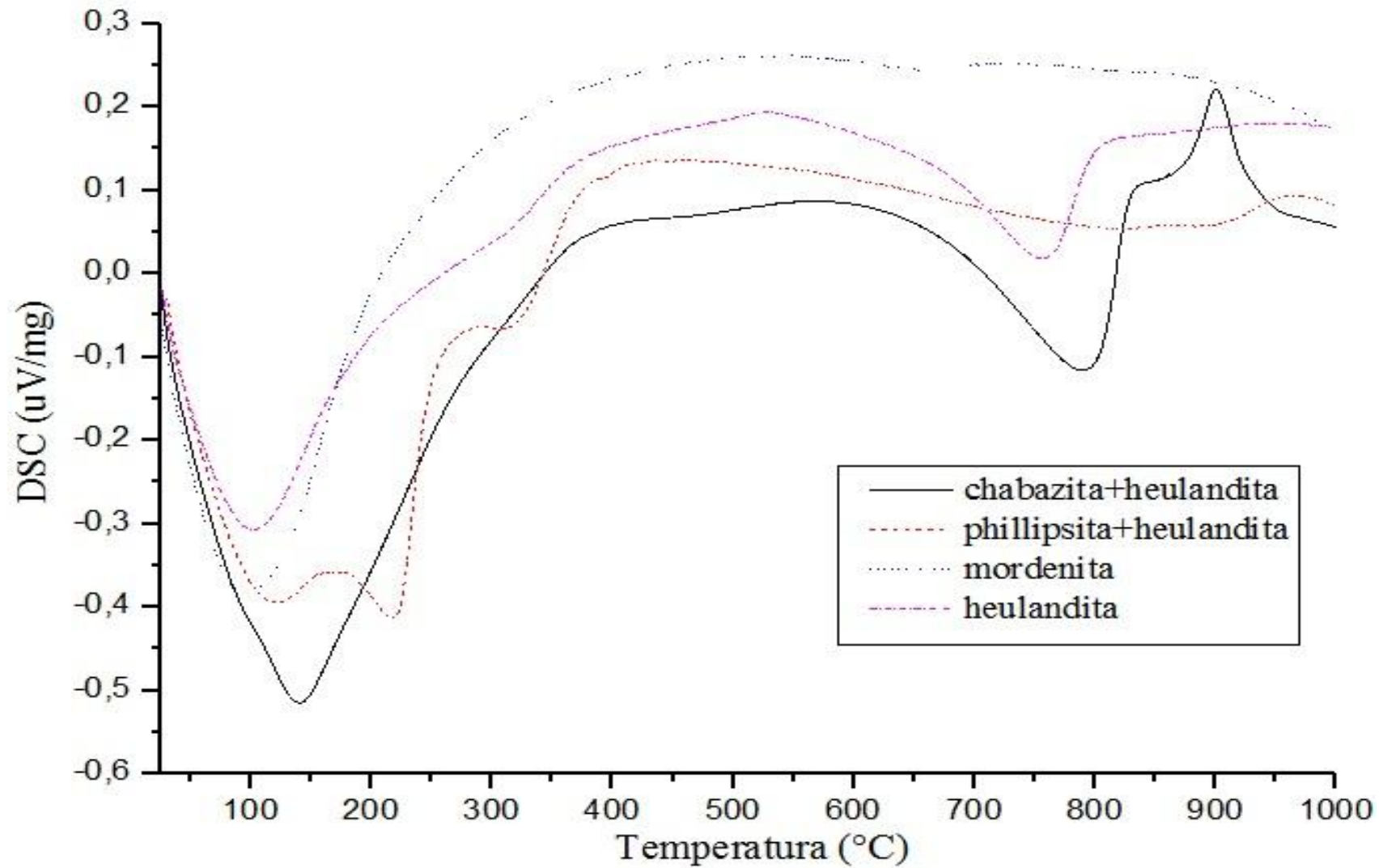


Figura 2-25: Derivada del perfil gravimétrico de los cristales de zeolitas



a) mordenita; b) heulandita; c) phillipsita + heulandita; d) chabazita + heulandita.

Figura 2-26: Calorimetría diferencial de barrido de los cristales de zeolita



**Tabla 2-4:** Valor promedio para el microanálisis químico de los cristales de zeolita obtenido por SEM/EDX

Fase	Rango de concentración (% atómico)						
	O	Si	Al	Ca	K	Mg	Na
heulandita tipo 1 (Hábitos lamelar, tabular y ataúd)	52,15-57,03	32,00-35,54	7,14-7,80	2,82-3,34	0,76-1,14	0,00-0,43	0,00
heulandita tipo 2 /habito tipo bloque)	55,29-58,77	29,16-32,06	7,69-8,29	3,30-3,72	0,56-0,92	0,00-0,39	0,00
mordenita	59,50-62,10	28,53-31,33	4,95-5,25	1,38-2,02	0,29-0,87	0,00	1,68-2,10
chabazita	60,40-62,76	20,92-21,35	10,03-11,18	5,38-5,68	0,90-1,39	0,00	0,00
heulandita+ phillipsita	57,00-60,30	24,40-28,20	9,15-9,89	4,24-4,84	0,71-1,07	0,00	0,00

**Grupo de la heulandita.** El análisis de difracción de rayos X (Figura 2-20) mostró un buen ajuste para la estructura zeolítica HEU. Mediante la técnica, se puede apreciar con claridad el plano de reflexión (020) en la posición  $2\theta$  igual a  $9.9^\circ$ , característico de este material cristalino. El espectro FTIR presentado en la Figura 2-21d confirma la presencia de las fases del grupo heulandita [170]. La vibración de anillos en  $605\text{ cm}^{-1}$ , vibración de estiramiento asimétrico del grupo T-O (T: Silicio o Aluminio, O: Oxígeno)  $1197\text{ cm}^{-1}$  y estiramiento simétrico de los grupos OH en  $3620\text{ cm}^{-1}$  y  $3432\text{ cm}^{-1}$  de esta estructura fueron observados [165,170]. Las bandas de estiramiento asimétrico en  $1038\text{ cm}^{-1}$  y  $1063\text{ cm}^{-1}$  del grupo TO4 sugieren la existencia de variaciones en el contenido de silicio y aluminio en la fórmula estructural de la zeolita la zeolita [169-172], hecho puede ser causado por la presencia de los dos isomorfos de la estructura HEU, es decir las fases heulandita y clinoptilolita ( $<1030\text{ cm}^{-1}$  para heulandita y  $> 1.050\text{ cm}^{-1}$  para clinoptilolita). Otra posible explicación es la existencia de variaciones en la relación Si/Al en las morfologías de la heulandita encontrados. Complementariamente, en los espectros de FTIR se identificó algunas pequeñas bandas de absorción en  $1430\text{ cm}^{-1}$  y  $1790\text{ cm}^{-1}$ , que pueden estar asociados a las vibraciones del grupo  $\text{CO}_3$  de la calcita, fase que fue identificada en el apartado anterior rellenando algunas vesículas.

Mumpton estableció que la fase clinoptilolita conserva su estructura cristalina después de ser sometido a la prueba de la calcinación por 12 horas (véase metodología), mientras que la heulandita tiende a desaparecer. Esta apreciación fue evidenciada en los tres difractogramas presentados en la Figura 2-22. Allí se evidencia una fuerte reducción del plano de reflexión (020), pero no una desaparición completa del mismo, lo que sugiere que la muestra efectivamente se compone de las dos fases (heulandita y clinoptilolita), en

concordancia con el análisis de infrarrojo de la Figura 2-21. Siendo en este caso la fase heulandita la de mayor representatividad. Complementariamente, en el patrón de difracción mostrado en la Figura 2-22c, se evidencia la presencia de la fase calcita, corroborando la hipótesis propuesta en el análisis de FTIR.

Como aspecto adicional a resaltar, está el hecho de la presencia de la fase metaheulandita en los resultados de la Figura 2-22. Esta estructura es un heulandita que ha experimentado una contracción en volumen causada por el efecto de deshidratación del material (producto de la coordinación de la molécula de agua con los cationes de intercambio). Este hecho demuestra que la cristalinidad de la heulandita no se pierde del todo, sin embargo esta variación conlleva a una disminución en el tamaño de las ventanas de acceso del material (de 3,7 Å a 2,0 Å en el canal principal), lo cual podría afectar la difusión dentro de los canales de zeolita, siendo este último aspecto de gran importancia en procesos catalíticos heterogéneos. [173].

Los resultados de microscopía electrónica de barrido dejan ver la existencia de tres tipos de morfología para los de cristales de la fase heulandita. Cristales lamelares pueden ser observados en la Figura 2-23a acompañados por celadonita. El hábito tipo tabular y tipo ataúd (el más común para la clinoptilolita) pueden ser apreciados en la Figura 2-23b rellenando una vesícula, junto con celadonita. El tercer y último tipo de morfología (especialmente en la muestra M13), son cristales de tipo bloque (ver Figura 2-23c), es decir un cristal que presenta alargamiento en el eje b, tal como se detalló en la Figura 1-2. Los microanálisis realizadas por EDX (Tabla 2-4) para estas fases, revelan el predominio de calcio como catión de compensación, con pequeñas cantidades de potasio y, a veces con contenidos menores de Mg, especialmente en las zonas cercanas a la frontera con la celadonita. Los cristales de tipo lamelar, ataúd y tabular (cristales tipo 1) presentan una relación silicio/aluminio igual a 4,52, que es mayor a la obtenida por los cristales de tipo bloque (tipo 2) que fue de 3,83. Estos resultados permiten corroborar la apreciación expuesta en el análisis FTIR en relación a las variaciones en la banda de estiramiento asimétrico del grupo TO<sub>4</sub>, que se desplaza a la derecha o la izquierda dependiendo de la contenido de aluminio en la estructura [170]. Descripciones detalladas de la posible influencia de la morfología y del tipo de catión presente son descritas en el capítulo 3.

En relación a los resultados de calorimetría diferencial de barrido (DSC) presentados en la Figura 2-26, se evidenció la formación de un pequeño pico endotérmico alrededor de 340 °C (especialmente los perfiles etiquetados como heulandita y phillipsita + heulandita), el cual es documentado en la literatura [11,171,172] como el punto donde hay un transformación estructural de la fase heulandita. Complementariamente, la formación de un pico endotérmico puede ser visto en alrededor de 800 °C (ver también el perfil DTG de la Figura 2-25), el cual posiblemente es causado por la descomposición de la fase calcita, cuya presencia ya ha sido confirmada en el análisis FTIR y test de Mumpton. La pérdida de masa por deshidratación para la fase heulandita (Figura 2-25) fue menor que 10%, hecho que permite que se la considere como una fase de baja estequiometría de humedad, lo cual resulta coherente con el patrón de difracción que fue seleccionado en el análisis de DRX. La fórmula mineral calculada con base en el análisis de EDX fue  $(Ca_{2,790-2,578}K_{0,960-0,687}Mg_{0,328-0,022})(Al_{6,575-6,443}Si_{29,597-29,368})_2O_{72} \cdot 14,97H_2O$  para la heulandita tipo 1 y  $(Ca_{3,294-3,238}K_{0,821-0,537}Mg_{0,355-0,046})(Al_{7,439-7,431}Si_{28,645-28,396})_2O_{72} \cdot 15,08H_2O$  para la heulandita tipo 2. Se estimaron las moléculas de agua basado en el resultado del perfil termogravimétrico de la Figura 2-25.

**Mordenita.** El análisis por DRX de los cristales blancos mostrados en la Figura 2-11 mostró un buen ajuste para la fase mordenita (Figura 2-20a). Caracterización por FTIR permitió corroborar la presencia de esta fase (véase la Figura 2-21a). Los valores obtenidos para las bandas de estiramiento asimétrico del grupo TO4 en  $1054\text{ cm}^{-1}$ , estiramiento asimétrico de TO en  $1224\text{ cm}^{-1}$  y estiramiento simétrico de los grupos OH en  $3440\text{ cm}^{-1}$  y  $3612\text{ cm}^{-1}$  corresponden a los registrados en la literatura para la fase mordenita [165].

Imágenes de SEM (Figura 2-23d), mostraron la presencia de aglomeraciones de cristales tipo aguja, muy típico de la fase mordenita (Figura 1-8). Microanálisis químico (Tabla 2-4) muestra que la mordenita es la única fase que tiene zeolita de sodio dentro de sus cationes de compensación. La mordenita es una fase ligeramente hidratada, de acuerdo con el resultado presentado en la Figura 2-24 y 2-25. Termogramas TG/DSC para este mineral son muy similares a los presentados en la literatura [174]. La fórmula mineral establecida para esta fase es  $(Ca_{2,323-1,855}Na_{2,580-2,244}K_{0,784-0,775})(Al_{6,929-6,573}Si_{41,387-40,800})_2 O_{96} \cdot 23,02H_2O$ .

La mayor estabilidad térmica de la zeolita, su baja contenido de agua, el tamaño de su canal de acceso principal y la ausencia de cationes en el mismo (ver Tabla 1-4 y Figura 1-

9), hacen de esta zeolita un material promisorio para uso en catálisis. Lamentablemente su concentración en las muestras analizadas es muy bajo, como para tener una influencia importante, en un material enriquecido en zeolita obtenido a partir del basalto andesítico estudiado.

**Chabazita.** Esta fase fue identificada por DRX en intercrecimiento con heulandita (Figura 2-20e), su presencia fue muy notoria en la muestra M3. Caracterización por FTIR permitió la identificación de las bandas de absorción características de esta fase. En la Figura 2-21b se evidencia la banda de absorción de estiramiento simétrico del grupo Si-O-Si en  $630\text{ cm}^{-1}$ , característica de las zeolitas del grupo D6R (doble anillos de seis miembros) como en el caso de la chabazita [165]. También se puede apreciar la vibración de flexión del conjunto H-O-H en  $1650\text{ cm}^{-1}$  y la vibración de tensión asimétrica del grupo TO4 en  $1020\text{ cm}^{-1}$ , típicas en un espectro de chabazita. Complementariamente, en el difractograma de la Figura 2-22c (después de la calcinación), es posible evidenciar los planos de reflexión de la zeolita tipo chabazita.

La morfología de la chabazita fue establecida por SEM (Figura 2-23e). El aspecto de los cristales presenta similitud con la variedad tipo pacolita, tal como se muestra en la Figura 1-4f del capítulo 1. La microquímica de esta fase (Tabla 2-4) se caracteriza por que tiene una relación Si/Al de 2,03, inferior a la de la heulandita, que está en el rango de 3,0-4,0 [171,175]. Este hecho también se puede corroborar por el desplazamiento de la banda de tensión asimétrica del grupo TO4 hacia frecuencias más bajas ( $1020\text{ cm}^{-1}$  para la chabazita y  $1030\text{ cm}^{-1}$  o más para los isomorfos de la heulandita identificados).

En relación al análisis termogravimétrico, una mayor pérdida de masa por deshidratación fue observada en la muestra con presencia de chabazita, en comparación con el observado para el perfil con solo presencia de heulandita (Figura 2-24). Este hecho muy probablemente se debe a las características estructurales de la chabazita como por ejemplo la presencia de cavidades en la estructura y/o su mayor hidrofiliidad a causa de su baja relación Si/Al (ver Tabla 1-2 y Tabla B-3 de anexos), lo cual le permite tener una mayor adsorción de moléculas de agua. De igual forma la revisión de la primera derivada del perfil termogravimétrico, muestra un incremento de la temperatura para los eventos de evaporación del agua adsorbida en la chabazita, lo cual puede estar directamente asociado



al tipo de coordinación de los cationes con las moléculas de agua, tal como se describió en la Figura 1-5.

El análisis DSC para este material (Figura 2-26), muestra la presencia de tres cambios de energía, uno baja y dos a alta temperatura. El evento de baja temperatura está asociado a la energía requerida para la evaporación del agua. En relación a los eventos de alta temperatura, el primero se trata de pico endotérmico alrededor de 800 ° C, el cual puede ser correlacionado a la presencia de calcita (confirmado por DRX, en la Figura 2-22c, después de la calcinación a 450 ° C). Por otra parte, el pico exotérmico alrededor de 900 ° C, podría ser causado por el cambio de fase de la chabazita a plagioclasa tal como se ha reportado en la literatura [174-175]. La fórmula mineral establecida para la zeolita chabazita es  $(Ca_{2,067-2,059}K_{0,507-0,345})(Al_{4,072-3,832}Si_{8,009-7,786})_2O_{24} \cdot 10,9H_2O$ .

Chabazita muestra mayor estabilidad térmica comparada con la heulandita que es la fase mayoritaria. Acorde con la revisión de la literatura esta fase parece ser promisoría para el craqueo de arenas bituminosas y para la reducción de óxidos de nitrógeno a pesar del pequeño tamaño de sus accesos (ver Tabla 1-2) [2,110-112]. Sin embargo su posible influencia en el material concentrado no será alta ya que solo se evidenció en dos de las muestras analizadas.

**Phillipsita.** Esta fase zeolítica se encuentra acompañada de heulandita, tal como se evidencia en los patrones de difracción DRX de la Figura 2-20c. La identificación mediante FTIR (Figura 2-21c) no es muy clara, debido a la sobreposición de bandas de absorción. Sin embargo, la vibración de flexión de las moléculas de agua (H-O-H) en 1646  $cm^{-1}$ , la banda de estiramiento asimétrico del grupo Si-O en 1112  $cm^{-1}$  y la banda de estiramiento asimétrico del grupo TO4 en 700  $cm^{-1}$ , están lo suficientemente definidas en el espectro del material y corresponden con los datos reportados en la literatura para esta fase [165]. Las morfologías típicas de phillipsita presentadas en la Figura 1-6, no se evidenciaron mediante microscopía electrónica de barrido. En la imagen de la Figura 2-23f, se aprecian cristales de aspecto lamelar, sin embargo mediante la técnica no se pudo discriminar si estos corresponden a phillipsita, heulandita o una posible solución sólida.

La Microquímica de este material (Tabla 2-4) se caracteriza por tener una relación Si/Al de 2,76, la cual es más baja que la obtenida para la heulandita (ver Tabla B-1 de anexos).

Este último hecho permite soportar la existencia de la phillipsita en el material, ya que esta fase se caracteriza por tener un menor contenido de silicio (ver Tabla B-3 anexos).

Phillipsita es una fase más hidratada que la heulandita, puesto que ésta tiene un mayor volumen vacío y mayor capacidad de intercambio catiónico, tal como se pudo apreciar en la Tabla B-3 de los anexos. Este hecho es corroborado en la mayor pérdida de masa por deshidratación del perfil termogravimétrico mostrado en la Figura 2-24. Complementario a esto, el análisis de la primera derivada de dicho perfil, muestra tres eventos de pérdida de masa asociados al agua de composición de las fases. El primero de ellos (cerca de 120°C) está en la misma posición que el obtenido para la heulandita, el segundo (cerca de 200°C) está documentado en la literatura como un evento de pérdida de humedad de la phillipsita y el tercero aun no es claro [176].

Los resultados de DSC obtenidos, se pueden correlacionar bastante bien con los presentados en el perfil de primera derivada. En la Figura 2-26 se puede observar que a bajas temperaturas, dos picos endotérmicos son apreciados, uno a 125 ° C y otro a 225 °C. El primero de ellos se asoció con la deshidratación de heulandita, y el segundo evento a la pérdida de agua molecular del phillipsita [176-177]. El pico endotérmico a 340 °C podría estar asociado a los cambios de la estructura cristalina de la heulandita (formación metaheulandita).

La influencia de esta fase en el material concentrado con fines catalíticos será algo similar al de la chabazita. No se evidenció aplicaciones catalíticas con esta estructura en la revisión de la literatura, además de ello, presenta ventanas de acceso muy pequeñas (ver Tabla 1-3, lo que restringe el acceso de moléculas de mayor tamaño) y baja estabilidad térmica [2,176-177].

### **2.3.7 Proceso de concentración y caracterización del material zeolítico**

Las técnicas de concentración por bateo manual, centrifugado en tubos falcón, tamizado vía seca y concentración gravimétrica en el sistema Knelson (Instituto de minerales CIMEX) fueron testeadas para la separación de la fase zeolítica. La similitud en la densidad de las fases presentes (ver Tabla 2-5), la presencia de partículas muy pequeñas en el

material molido (especialmente los microcristales presentes en la matriz, tal como se evidenció en la Figura 2-15 y 2-16) y la fragilidad de los cristales de zeolita no permitieron un buen proceso de concentración.

**Tabla 2-5:** Densidad y dureza de los principales minerales presentes en las rocas recolectadas

<b>Mineral</b>	<b>Dureza (Mohs)</b>	<b>Densidad (g/cm<sup>3</sup>)</b>
anortita	6,0-6,5	2,76
labradorita	6,0-6,5	2,70
augita	5,0-6,0	3,4
clinoptilolita	3,5-4,0	2,15-2,20
heulandita	3,0-3,5	2,20
crystalita	6,0-7,0	2,32-2,36
sanidina	6,0-6,5	2,52-2,62
celadonita	2,0	2,95-3,05

Fuente: Tomado de Wikipedia la enciclopedia libre

El uso de las técnicas de concentración por flotación fueron descartadas debido a la probabilidad de contaminación química de las zeolitas para su uso en catálisis (adsorción de fases y/o intercambio de elementos diferentes a los presentes en estado natural presentes en los reactivos usados en la técnica). Por tanto se decidió aplicar el proceso de concentración con líquidos densos, ya que existía disponibilidad del compuesto y porque su composición podría afectar en menor medida la contaminación química del mineral de zeolita.

Los principales ajustes realizados para optimizar el proceso de concentración de las zeolitas naturales se presentan a continuación:

- Las rocas recolectadas (las 17 muestras) fueron sometidas a un proceso de reducción de grano (trituration y molienda manual en molino de ágata) hasta lograr que todo el material atraviese la malla 20 Tyler (<840 micras), a fin de liberar las partículas de la zeolita de la matriz. Este proceso permite tener una menor cantidad de fracción fina, la cual dificulta el proceso de concentración.

- Después del proceso de molienda, las fases zeolíticas fueron separadas de la matriz, pero la magnetita aún está presente en los granos junto a la plagioclasa y la augita.
- Debido a este último hecho, los granos presentan propiedades magnéticas y por tanto fue posible separarlos mediante el uso de un imán casero, dejando solo la fase no magnética para el proceso de concentración con líquidos densos.
- Se empleó el compuesto LST (heteropolitungstato de sodio), de Central Chemical Consulting Pty Ltd.
- Acorde con los valores de densidad de la Tabla 2-5, se procedió a ajustar la densidad del LST a un valor de 2,25 g/cm<sup>3</sup> operando en temperatura ambiente.
- El material con densidad inferior a 2,25 g/cm<sup>3</sup> (rico en zeolitas) se separó y posteriormente se limpió en un baño ultrasónico con agua destilada (Elma LC20 / H) durante un tiempo de 5 minutos a fin de eliminar el residuo del líquido denso adherido a la superficie de las zeolitas.
- Antes de la caracterización, el material se trituro y se tamizó en un diámetro de <250 micras.

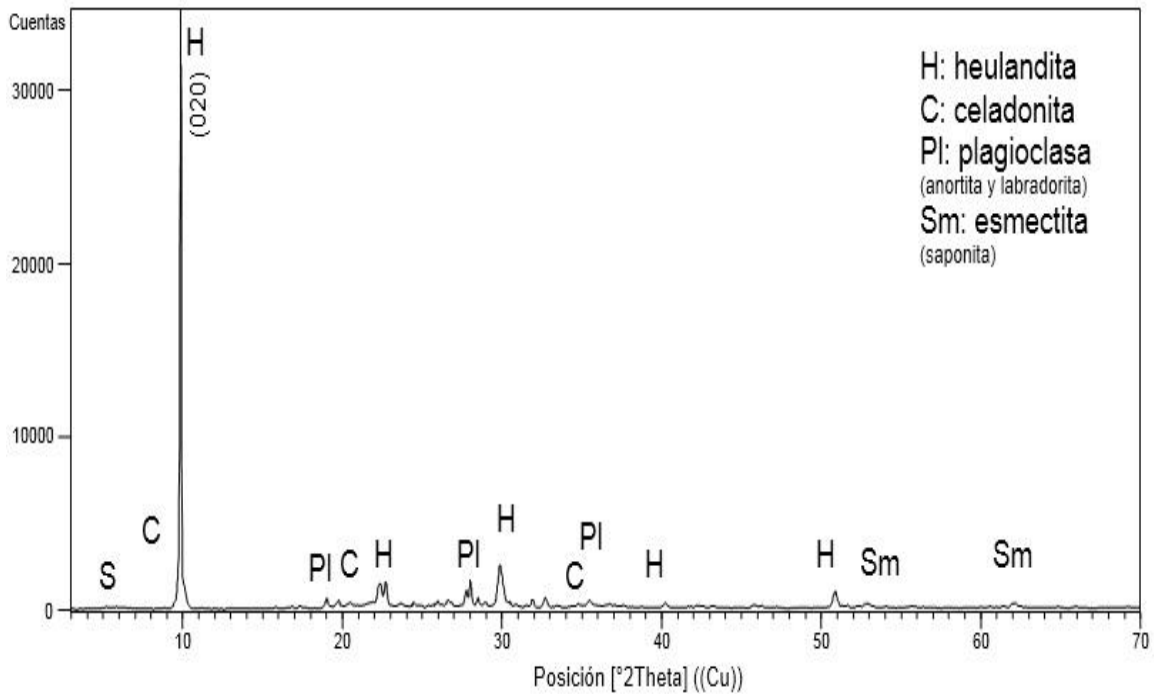
En la Figura 2-27 se presenta un registro fotográfico del proceso de concentración realizado

**Figura 2-27:** Registro fotográfico del proceso de concentración realizado



El material concentrado (abreviado como Natzeo) fue caracterizado por FRX, DRX, FTIR, TG/DSC y espectroscopia Mössbauer (EM). Los resultados de DRX y FTIR son presentados en las Figuras 2-28 y 2-29.

**Figura 2-28:** Patrón de difracción del material concentrado (Natzeo)



**Figura 2-29:** Espectro FTIR del material concentrado (Natzeo)



El análisis de difracción de rayos X permitió establecer la presencia de 4 fases cristalinas. Heulandita/clinoptilolita y plagioclasas (anortita y labradorita) se encuentran como fases mayoritarias, mientras que celadonita y fase arcillosa del grupo de las esmectitas (saponita y/o montmorillonita) como fases minoritarias.

Mediante espectroscopia de infrarrojo se logró corroborar la presencia de la estructura HEU. En la Figura 2-29 se puede apreciar las vibraciones características de esta zeolita, entre estas la vibración de los anillos de enrejado en  $604\text{ cm}^{-1}$ , la vibración de estiramiento asimétrico del grupo TO en  $1198\text{ cm}^{-1}$ , banda de estiramiento asimétrico en  $1030\text{ cm}^{-1}$  del grupo TO4 y estiramiento simétrico de los grupos OH en  $3620\text{ cm}^{-1}$  y  $3440\text{ cm}^{-1}$  [165,170].

Mediante la técnica se logró identificar calcita en el material concentrado (Natzeo), la presencia de la banda de tensión asimétrica del grupo  $\text{CO}_3$  en  $1420\text{ cm}^{-1}$  y la banda de flexión en  $877\text{ cm}^{-1}$  presentes en el espectro de la Figura 2-29 corroboran su existencia [165]. Su concentración debe ser baja ya que no se identificó mediante DRX.

Celadonita y plagioclasas no son muy perceptibles mediante la técnica, posiblemente las vibraciones características se solapan con las bandas de la zeolita. La banda de vibración del conjunto Mg-Fe<sup>3+</sup> de la celadonita en la posición  $3550\text{ cm}^{-1}$  si fue evidenciada en el espectro de la Figura 3-3 [165,170]. Bandas de otras zeolitas tampoco fueron evidenciadas.

Análisis térmico gravimétrico y calorimetría diferencial de barrido en simultaneo, fueron empleadas para caracterizar el material concentrado (Natzeo). Los perfiles de pérdida de masa y flujo de calor son presentados en las Figuras 2-30 y 2-31.

Figura 2-30: Perfiles TG/DTG del material concentrado (100ml/min, aire)

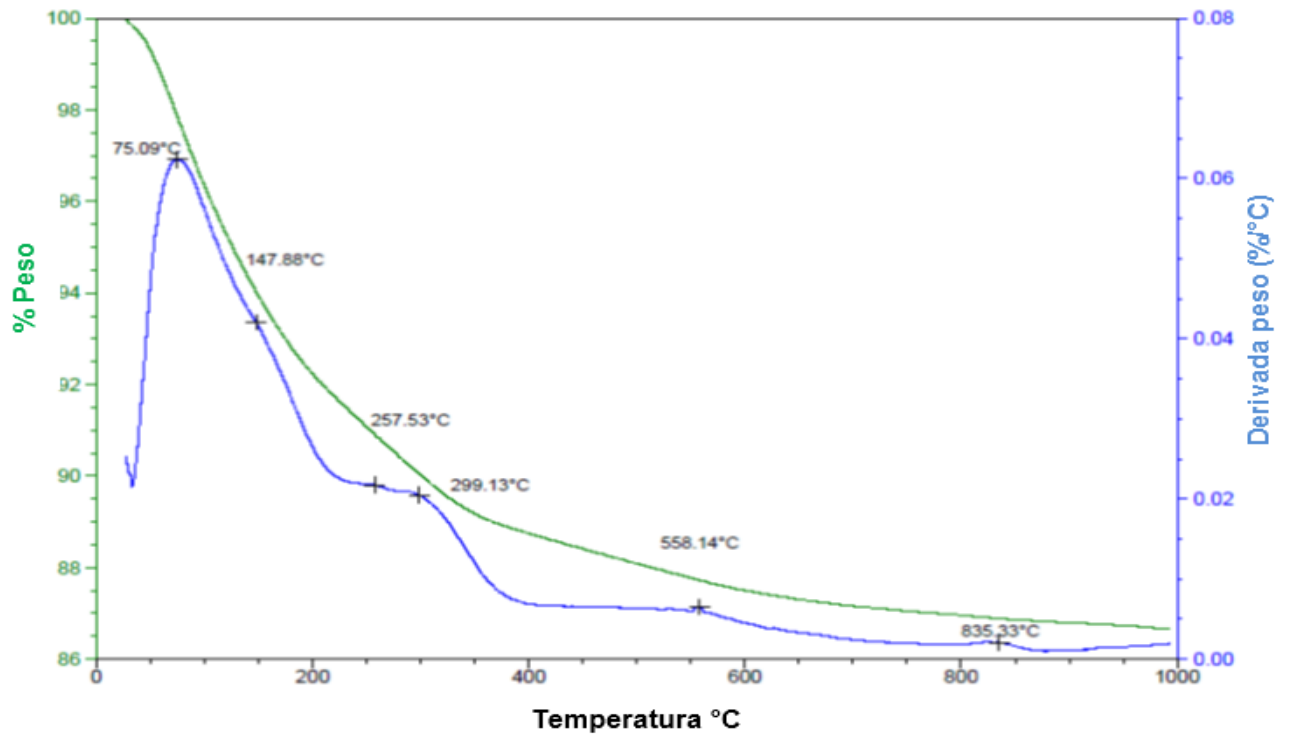
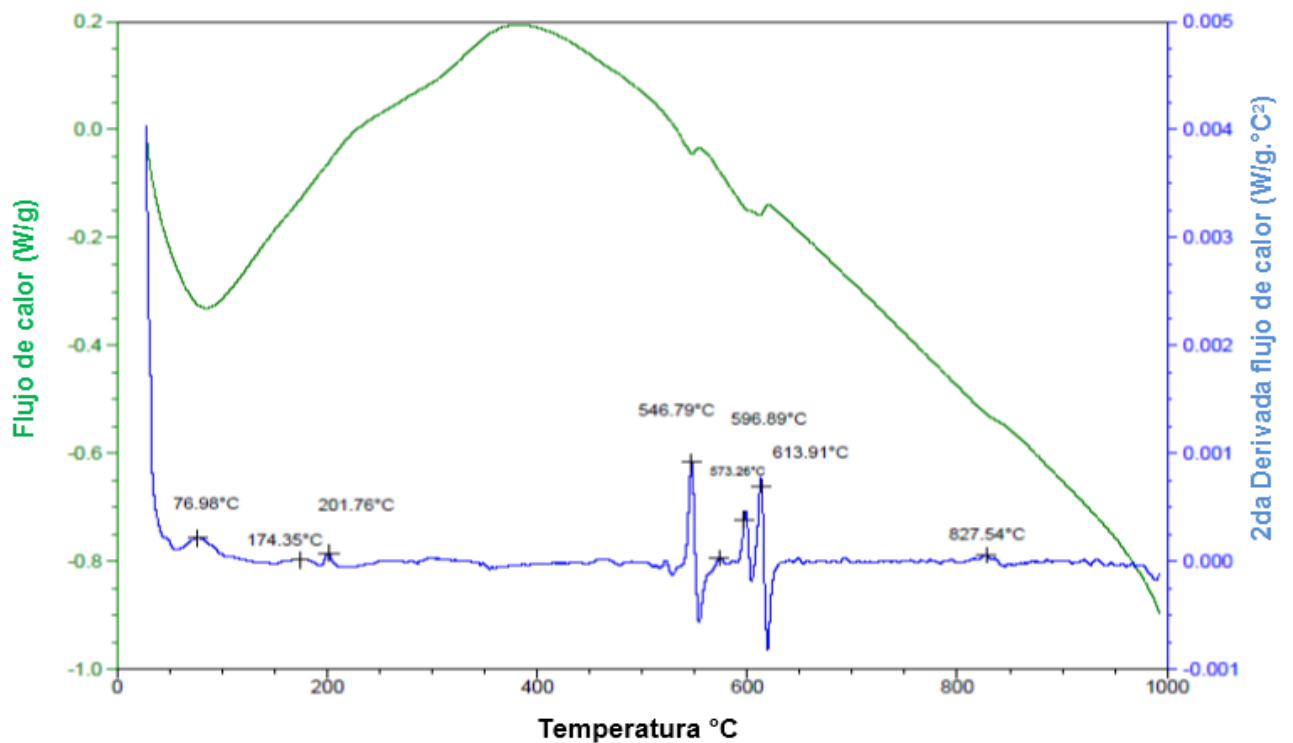


Figura 2-31: Perfiles de flujo de calor y de segunda derivada del material concentrado (aire)



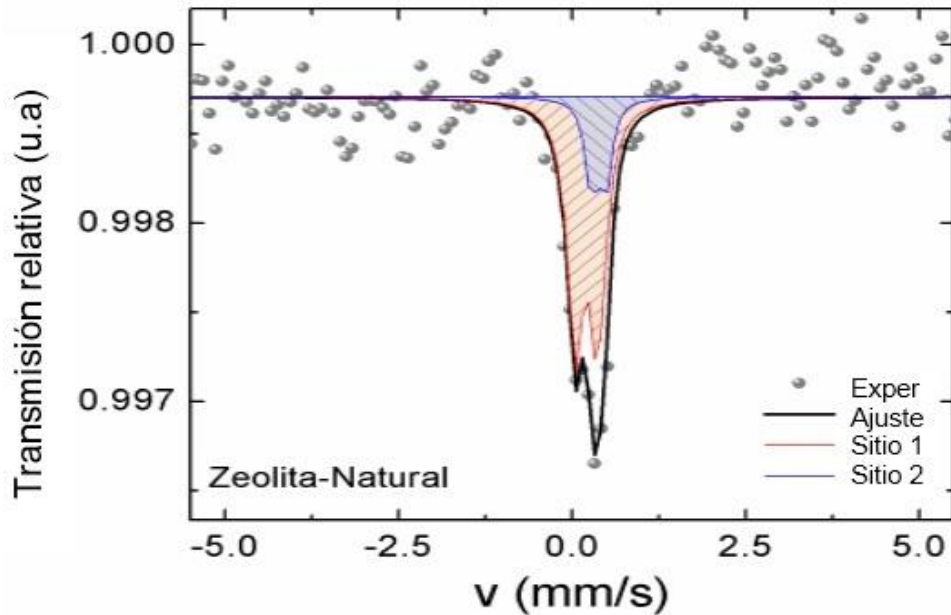


El análisis termogravimétrico presentado en la Figura 2-30 deja ver la presencia de diferentes eventos de pérdida de masa. La pérdida de peso por debajo de los 200°C puede ser correlacionada con la salida de agua absorbida en el material (heulandita + chabazita, celadonita). Los eventos entre 200 y 400 °C están asociados a la salida del agua zeolítica [174,178-179]. El pequeño evento observado en 558°C muy probablemente se deba a la deshidroxilación de la celadonita, mientras que el evento en 835°C puede correlacionarse con la descomposición de la calcita identificada mediante FTIR [174,179-180].

En relación al flujo de calor, el perfil de la Figura 2-31 muestra eventos endotérmicos a baja temperatura, los cuales están asociados a los eventos de pérdida de humedad en el material. No se evidencia cambios energéticos significativos en la región comprendida entre 300 y 500 °C que permitan inferir la pérdida de la estructura de la heulandita tal como se reporta en la literatura [174,178-179]. El evento endotérmico en 546°C se correlaciona con el proceso de deshidroxilación de la celadonita. Un pequeño evento endotérmico en 573°C podría dejar al descubierto la presencia de trazas de cuarzo en el material concentrado, no identificado por las demás técnicas hasta ahora empleadas. Los eventos endotérmicos en 596 y 614 °C se han correlacionado con la destrucción de las fases zeolíticas [174,179], mientras que el evento en 827 °C se asocia a la energía requerida para la descomposición de la calcita.

Espectroscopia mössbauer fue empleada a fin de elucidar el ambiente químico y de coordinación de los iones de hierro presente en el material concentrado (Natzeo). Esta técnica resulta de interés para comprobar si hay presencia de hierro en la zeolita o en las fases minoritarias como la celadonita. Los resultados son presentados en la Figura 2-32 y la Tabla 2-6.

**Figura 2-32:** Espectro Mössbauer del material concentrado (Natzeo)



**Tabla 2-6:** Parámetros hiperfinos ajustados para el espectro Mössbauer

Sitio	DI (mm/s)	$\Delta Q$ (mm/s)	W (mm/s)	% Área
Sitio 1 (Doblete 1)	0,21	0,33	0,14	79
Sitio 2 (Doblete 2)	0,38	0,21	0,10	21

El espectro (Figura 2-32) muestra un doblete asimétrico con mayor intensidad hacia la izquierda cuya absorción a simple vista muestra poco contenido de hierro en la muestra (acorde con el resultado de FRX de la Tabla 2-7 que se presenta a continuación), soportado también por la dispersión de la línea base. A partir del resultado experimental se logró establecer un modelo en el cual es posible considerar dos sitios para el hierro en el material concentrado.

Los valores de desplazamiento isomérico (DI) presentados en la Tabla 2-6, conllevan a deducir que el hierro en el material concentrado se encuentra presente como iones en estado de oxidación  $Fe^{3+}$  acorde con los reportes existentes en la literatura [181-183].

El ajuste realizado permite identificar la existencia de desdoblamiento cuadrupolar en el material (ver Figura 2-32). Este hecho conlleva a establecer que el hierro presente en el material concentrado, no se encuentra en una estructura cristalina de tipo isométrica. La

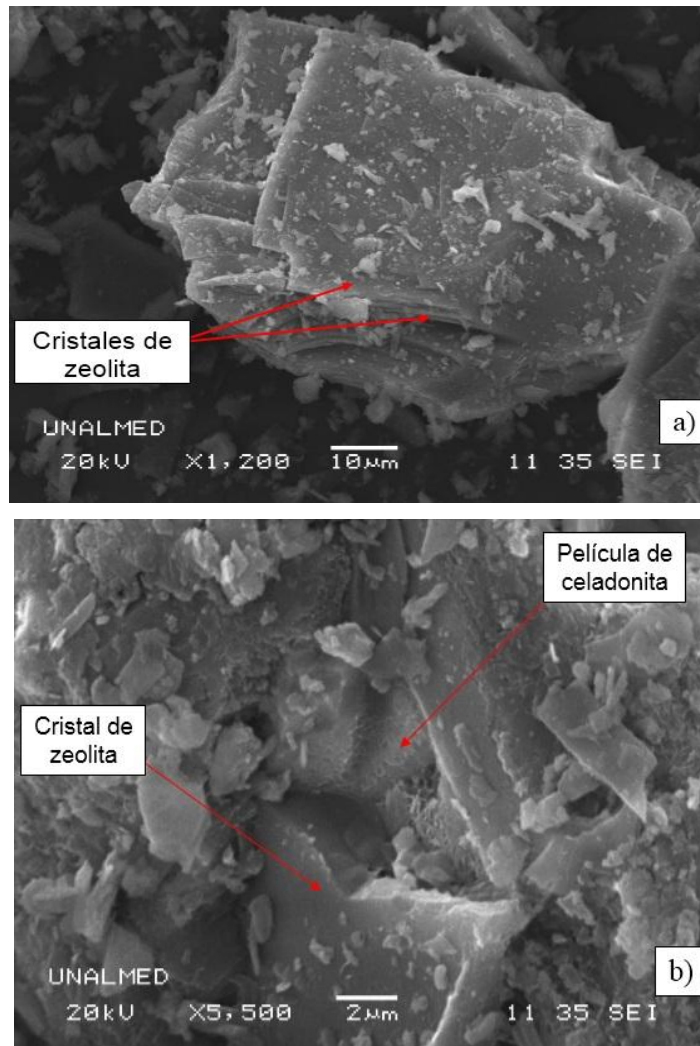
distancia obtenida entre cada par de picos de los sitios establecidos en el modelo de la Figura 2-32, permite corroborar que el hierro se encuentra como  $\text{Fe}^{3+}$  [181-182].

La correlación de los parámetros de desplazamiento isomérico y desdoblamiento cuadrupolar ( $\Delta Q$ ), permite establecer que el “sitio 1” se encuentra en coordinación tetrahedral, mientras que el “sitio 2” presenta coordinación octahedral [181-184]. La concentración aproximada de estos sitios son 79% y 21% respectivamente, acorde con la integración del área bajo la curva.

Los valores de los parámetros hiperfinos obtenidos para los iones de hierro  $\text{Fe}^{3+}$  en el sitio 2, presentan bastante similitud con los reportados para la fase celadonita en sitios octahedrales. El  $\text{Fe}^{3+}$  en este entorno ha sido asociado por algunos investigadores con la banda de vibración en el IR del conjunto  $(\text{Fe}^{3+}\text{-Mg})\text{-OH}$  en  $3550\text{ cm}^{-1}$  la cual fue evidenciada en el espectro de la Figura 2-29 del material concentrado [184-186]. En relación al sitio 1, los valores obtenidos no muestran un valor de correspondencia (respecto a la literatura) para alguna de las fases identificadas por DRX [184]. Sin embargo podría tratarse del hierro presente en la estructura (tetrahedral) de las plagioclasas tal como se evidenció en la Tabla 2-2.

Los resultados de SEM/EDX de la muestra concentrada (Natzeo) presentados en la Figura 2-33 y en la Tabla 2-7 permitió el reconocimiento de cristales de hábito laminar predominando en el material concentrado (Figura 2-33a), con predominio del plano (020), este hecho se correlaciona con la gran cantidad de cuentas de este plano en los resultados de DRX mostrados en la Figura 2-28. Este tipo de hábito que predomina en el material, podría estar relacionado a la presencia del catión de compensación potasio, tal como es mencionado en el trabajo de Rodríguez-Fuentes [187]. La Figura 3-7b muestra la presencia de celadonita recubriendo la superficie de los cristales de zeolita, corroborando los resultados obtenidos mediante DRX y asociado al resultado de MOLPP presentado en la Figura 2-15.

**Figure 2-33:** Aspectos morfológicos del material concentrado (Natzeo)



**Tabla 2-7:** Microanálisis químico (EDX) de fases identificadas en el material concentrado

Heulandita		Celadonita	
Elemento químico	% Atómico	Elemento químico	% Atómico
O	54,59	O	52,84
Si	33,77	Si	26,06
Al	7,47	Al	5,45
Ca	3,08	Ca	0,84
K	0,95	K	2,16
Mg	0,14	Mg	4,86
Fe	0,00	Fe	7,77

En relación a la información microquímica presentada en la Tabla 2-7, se aprecia que los cristales de heulandita se caracterizan por el predominio de calcio y potasio como cationes de compensación, muy característico de la fase heulandita [188]; magnesio se encuentra presente en una concentración muy baja. No se evidenció hierro en los cristales analizados, este hecho no significa que no exista este elemento en la zeolita, puesto que con la técnica solo se logra analizar un pequeño volumen de la muestra.

La ausencia de sodio como catión de intercambio, es un aspecto importante que posee el material. Este catión (al igual que el magnesio) tal como se describió en el apartado 1.2.4 presenta una preferencia para ubicarse en el canal de mayor tamaño de la estructura HEU (7,5 \* 3,1 angstrom). Por tanto la ausencia de estos cationes podría llegar favorecer el proceso de difusión de moléculas dentro del material, ya que existirá más área transversal disponible debido a la ausencia de estos cationes [189]. Esta apreciación puede corroborarse más adelante en el apartado 3.3.3 con el uso de moléculas sonda para la identificación de sitios ácidos y básicos.

Microanálisis de la película presente sobre los cristales de zeolita mostrada en la Figura 2-33b, es presentado en la Tabla 2-7. Los elementos químicos encontrados corresponden a los establecidos para la fase celadonita. Es importante destacar el contenido de Fe<sup>3+</sup> (7,77%) presente en la celadonita (no evidenciada en los cristales de zeolita analizados), ya que a su ubicación en la superficie de los cristales de zeolita, podría generar un efecto sinérgico (con los sitios ácidos de la zeolita) para su aplicación en procesos catalíticos. Por ejemplo se ha destacado en la literatura la sinergia del hierro como fase activa en la reducción catalítica de óxidos de nitrógeno [84].

La información química del material concentrado fue realizada mediante fluorescencia de rayos X. El resultado obtenido es presentado en la Tabla 2-8.

**Tabla 2-8:** Composición química (FRX) del material concentrado (Natzeo)

<b>Compuesto</b>	<b>% peso</b>
SiO <sub>2</sub>	63,310
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14,900
CaO	5,480
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,510
K <sub>2</sub> O	1,980
MgO	1,300
BaO	0,178
SrO	0,114
TiO <sub>2</sub>	0,073
MnO	0,056
SO <sub>3</sub>	0,043
CuO	0,028
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,028
SnO <sub>2</sub>	0,017
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,015
SeO <sub>2</sub>	0,010
Pérdidas de calcinación	7,958

Acorde con el resultado de FRX, se encontró que los principales elementos presentes en el material concentrado son el silicio y aluminio, en una relación Si/Al de 3,76 o SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de 4,25. Este hecho permite discriminar desde el punto de vista de identificación de las fases del grupo de zeolitas (estructura HEU: clinoptilolita y heulandita) como una heulandita silicia de mediana estabilidad térmica [188].

La presencia de calcio en el material puede ser correlacionada con la existencia de las fases feldespáticas y zeolíticas (Ver DRX de Figura 2-28), y cuya fórmula mineral ya fue establecida en el apartado 2.3.4 y 2.3.6 También existe una pequeña contribución de este elemento por la existencia de calcita.

Potasio y magnesio están directamente relacionados con la presencia de celadonita y en menor grado por la heulandita, como lo revelan los resultados de EDX.

La cantidad de hierro (4,51% como  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  o 3,15% como Fe) presente en material (Tabla 2-8) podría ser suficiente como para poder actuar como sitio activo (como  $\text{Fe}^{3+}$ ) en algún proceso catalítico [84]. De igual forma se podría llegar a pensar en que el material concentrado podría actuar como precursor para la obtención de hierro metálico como fase activa, a partir del sometimiento de dicho material a un proceso de reducción. Esta posibilidad se plantea con base en la cantidad de hierro superficial apreciado en la celadonita (7,7%) en el resultado de SEM/EDX de la Figura 2-33b y Tabla 7.

Pequeñas cantidades de Ba, Ti, Sr, Mn y otros elementos también están presentes, estos elementos pueden provenir de fases residuales de basalto después del proceso de concentración, que no logran ser identificados por FTIR y DRX, o por estar presentes como cationes de compensación en algunos cristales de zeolita, especialmente el barrio, cobre y el estroncio.

Finalmente refinamiento Rietveld fue usado para realizar la semicuantificación de fases. Además de las fases identificadas en el material concentrado, los patrones de chabazita, phillipsita, mordenita, magnetita y clinocloro fueron incluidas en el algoritmo de refinamiento ya que es probable su presencia en el material concentrado (densidad similar, unido a los granos de celadonita/heulandita o por el pequeño tamaño de grano en el caso de la magnetita). Se estableció que las fases con estructura HEU (heulandita + clinoptilolita) representan cerca del 66% de la concentración másica del material concentrado, seguido por plagioclasa cálcica (50% anortita y 50% labradorita) con cerca del 22%, celadonita con 4,5 %, clinocloro con 2,5%, cuarzo 1,2 %. Mordenita, chabazita, phillipsita, calcita, montmorillonita-saponita y magnetita están en una concentración inferior al 1,0 % para cada fase (no mayor al 3% en la sumatoria de todas estas fases traza). Es importante destacar que esta proporción de zeolita en el material concentrado, presenta mucha similitud con la utilizada en muchas aplicaciones en catálisis (empleado zeolitas naturales) [83,85,169].

Mediante el uso del algoritmo de Rietveld y la complementariedad con la microscopía electrónica de barrido (ver Figura 2-22), se corroboró que la fase heulandita presenta orientación preferencial del plano (020) tal como se planteó en el análisis del patrón de difracción de rayos X de la Figura 2-28.

## **2.4 Conclusiones de capítulo**

En concordancia con los resultados de composición química y mineralógica (Tabla 2-2 y 2-3), se puede inferir que las rocas con presencia de zeolitas que fueron recolectadas del cauce de la quebrada la Sucia (formación geológica Combia) corresponden a material ígneo, especialmente andesitas basálticas ricas en piroxenos tipo augita y plagioclasas cálcicas.

La fase zeolítica mayoritaria en las rocas analizadas (determinada por diferentes técnicas complementarias como DRX, FTIR, SEM/EDX, MOLPP, TG/DTG/DSC) es la heulandita. Esta fase se caracteriza por el predominio del hábito laminar, acompañado en menor proporción de las morfologías de tipo ataúd, bloque y tabular. Acorde con la relación silicio/aluminio la fase se puede clasificar como una heulandita silíceas, con la excepción de la morfología de cristales tipo bloque.

En baja proporción, mordenita (con el hábito de aguja), chabazita (tipo pacolita) y phillipsita (esta fase sin un hábito claramente identificado) fueron identificadas en el material recolectado. Su influencia en las propiedades catalíticas de un material concentrado podría considerarse despreciables.

Los cationes de intercambio que predominan en las zeolitas son el calcio y el potasio. Sodio fue identificado solamente en la fase de mordenita. Debido a que la estructura HEU es de lejos la fase zeolítica más importante, la presencia de dichos cationes puede tener un efecto significativo en la capacidad de difusión de un material concentrado obtenido a partir de los basaltos andesíticos. Este hecho se da por la presencia de posiciones preferenciales para los contracationes, tal como se describió en la sección 1.1.2 y que pueden bloquear o facilitar el flujo de moléculas al interior de la zeolita.

El contenido promedio de las fases zeolíticas en las rocas analizadas (no mayor al 10%), es baja en comparación con los reportes de yacimientos comerciales [30], sin embargo es importante resaltar que estos últimos depósitos son reportados como de origen sedimentario. La viabilidad económica para el uso de esta zeolita con base en el resultado obtenido, está sujeto a aplicaciones de alto valor agregado y al mayor conocimiento de la geología de la zona para establecer su verdadero potencial.



El proceso de concentración por líquidos densos permitió realizar la separación de las fases zeolíticas presentes en las rocas andesíticas recolectadas. Los resultados de FRX y EDX realizados descartan la presencia de tungsteno y sodio (componentes del líquido denso empleado) en el material concentrado.

Se logró establecer mediante la complementariedad de varias técnicas como DRX, FTIR, TG/DSC, EM, FRX, SEM/EDX que el material concentrado (Natzeo) está conformado principalmente por fases zeolíticas (heulandita, mordenita, chabazita y phillipsita). Mediante refinamiento Rietveld se estableció que el contenido de zeolita es cercano al 68%, siendo las zeolitas con estructura HEU la de mayor representatividad (66%). Otras fases como las plagioclasas cálcicas (22%) y celadonita (4,5) están presentes en el material concentrado. Fases traza como, cuarzo, calcita y arcillas del tipo esmectita fueron evidenciadas.

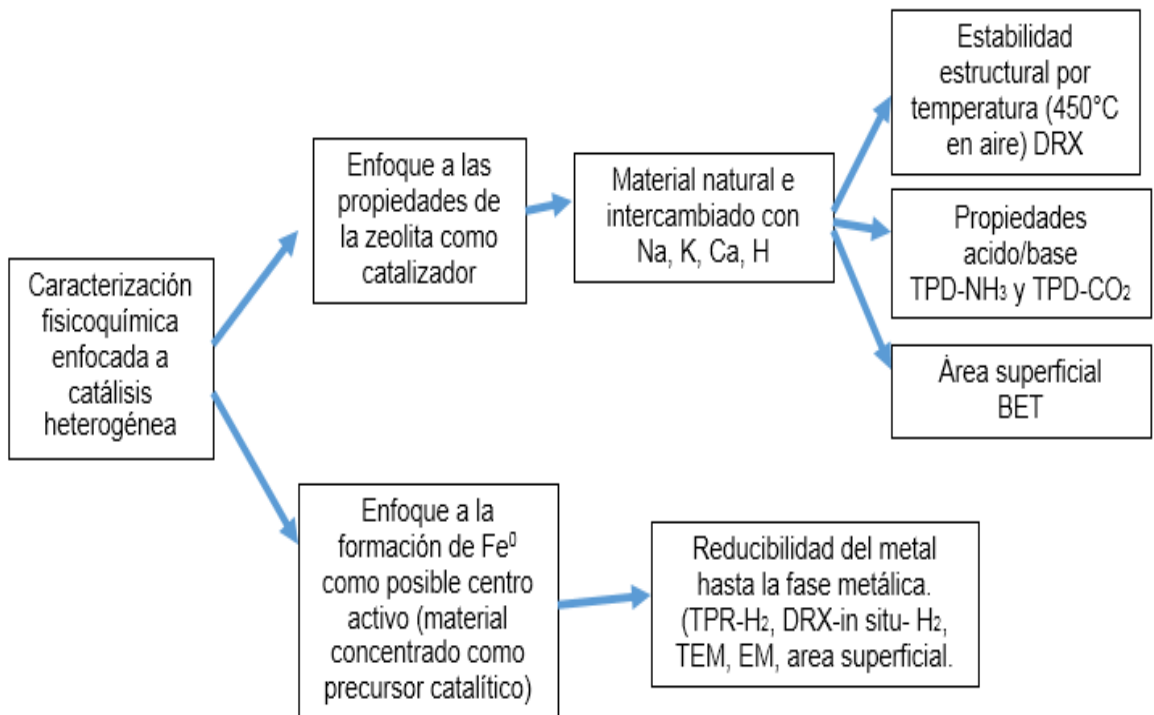
En el material concentrado (Natzeo) predomina la morfología lamelar, característica de la zeolita heulandita. El material se caracteriza por tener una relación Si/Al de 3,76 y por poseer un contenido de Fe de 3,15%. Este contenido de hierro y su aparente ubicación superficial pueden llegar a ser de interés para aplicaciones en catálisis.

Los lones de hierro presentes en el material se caracterizan por estar en un estado de oxidación 3+, ocupando sitios tetrahedrales (79%) y octahedrales (21%). Estas características podrían llegar a ser de interés en procesos catalíticos donde el hierro actúa como fase activa.

## Capítulo 3. Caracterización fisicoquímica del material concentrado/modificado enfocada a catálisis

Una vez realizado el proceso de caracterización mineralógica y de concentración de la fase zeolítica (a partir de las 17 rocas recolectadas), se procedió a realizar una caracterización fisicoquímica en aras de establecer su potencial para ser aplicado en procesos catalíticos. La Figura 3-1 presenta un esquema del trabajo de caracterización realizado.

**Figura 3-1:** Esquema del trabajo de caracterización fisicoquímica realizado



## **3.1 Descripción metodológica**

### **3.1.1 Preparación de muestras**

El material concentrado (Natzeo) fue sometido a un proceso de reducción de grano en molino de ágata hasta lograr que todo el material pasara la malla 60 Tyler (250 micras). La distribución granulométrica del material es presentado en la Tabla 3-1.

**Tabla 3-1:** Distribución granulométrica del material concentrado (tamizado vía seca)

<b>Malla Tyler</b>	<b>% Retenido</b>
Malla 60 (250 micras)	0,0
Malla 140 (106 micras)	42,0
Malla 200 (75 micras)	20,6
Malla 325 (45 micras)	34,3
Colector	3,1

La preparación de las muestras para DRX fue la misma a la descrita en el capítulo 2. Procesos de intercambio catiónico fueron realizados al material concentrado a fin de observar si hay efectos de los contracciones en la estabilidad estructural ( $T > 350$  °C) y en las propiedades acidas de la zeolita. El proceso de intercambio se llevó a cabo de la siguiente manera:

Inicialmente se procedió con el intercambio a la forma sódica (Na-zeo), puesto con este tipo de catión se facilita los posteriores intercambios con potasio, calcio y amonio (para obtener la forma protónica) [189].

El proceso de intercambio a la forma sódica (Na-zeo) se llevó a cabo usando una solución de NaCl (Merck) 0,5 M, empleando una plancha de calentamiento, a una temperatura de 90°C y 400 rpm. El proceso se realizó por un tiempo 5 días, haciendo renovación de la solución cada 24 horas [189].

Se trabajó con una relación de zeolita a solución de 1 gr de material concentrado (Natzeo) por cada 10 ml de solución [189]. Después de finalizado el proceso, la muestra fue lavada

con agua destilada hasta eliminar la presencia de iones de cloro en solución (test de nitrato de plata). Posteriormente secada por 24 horas a 110°C.

Un proceso similar fue realizado para los intercambios con sales de potasio (KCl de Merck, para obtener el material K-Zeo), calcio ( $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  Carlo Erba, para la forma Ca-Zeo) y amonio ( $\text{NH}_4(\text{NO}_3)$  de Merck para la forma H-zeo). La forma protónica (H-zeo) fue obtenida a partir de la calcinación (aire) de la muestra intercambiada con iones de amonio en 360 °C por un tiempo de 6 horas.

Las formas intercambiadas así como el material concentrado (Natzeo), fueron calcinadas por un tiempo de 6 horas a 450 °C (en aire), a fin de evaluar si hay variaciones en la estabilidad estructural de la zeolita. Esta temperatura fue establecida como referencia según la información realizada para el test de Mumpton descrito en el capítulo 2. Desorción a temperatura programada de dióxido de carbono y amoníaco (TPD- $\text{CO}_2$  y TPD- $\text{NH}_3$ ) fueron usadas para establecer la acidez y basicidad de estos materiales. Área superficial del material concentrado y de la forma protónica (H-zeo) fue medida mediante la técnica de adsorción de gases.

El material concentrado (Natzeo) fue reducido a 800°C en un flujo de 3,3 l/min de  $\text{H}_2$  durante 1 hora a fin de conocer estados de oxidación del hierro mediante el uso de espectroscopia mössbauer. Reducción a temperatura programa en atmosfera de  $\text{H}_2$  (hasta 1050 °C) fue usada también para caracterizar el material. Reducción a temperatura programada y desorción a temperatura programada, se llevaron a cabo en un equipo Autochem II-2920, de la marca Micromeritics. Otras técnicas de análisis como difracción de rayos X in situ (atmosfera de hidrógeno ) y microscopia electrónica de transmisión fueron usadas para caracterizar el material reducido.

### **3.1.2 Técnicas analíticas**

Un difractómetro PANalytical X'Pert Pro MPD , se empleó para el análisis in situ (atmósfera de hidrógeno), con radiación de  $\text{Cu K}\alpha$ , utilizando 45 kV y 40 mA, velocidad de calentamiento de 10 °C/min. El software utilizado para el análisis cualitativo fue PANalytical Xpert Record Plus. Para la identificación de fases del material concentrado e intercambiado se usó el equipo y las condiciones expuestas en el capítulo 2.

Para el ensayo de TPD-NH<sub>3</sub> la muestra se calentó hasta 350 °C y se desgasificó con una corriente de 50 cm<sup>3</sup>/min de He durante 120 min, después se enfrió hasta 50 °C. La muestra se satura con un flujo de 50 cm<sup>3</sup>/min de NH<sub>3</sub> (5% NH<sub>3</sub> balance helio) durante 60 minutos, posteriormente un flujo de 50 cm<sup>3</sup>/min de He se utilizó para eliminar el amoníaco fisisorbido durante un tiempo de 60 min. NH<sub>3</sub> se desorbió en un flujo de 50 cm<sup>3</sup>/min de He utilizado una velocidad de calentamiento de 10 °C/min hasta una temperatura de 700 °C.

TPD-CO<sub>2</sub> se realizó de manera similar al TPD-NH<sub>3</sub>, pero utilizando argón (10% de CO<sub>2</sub> diluido en argón, en el loop del equipo). La deconvolución de los perfiles obtenidos se llevó a cabo con funciones gaussianas. Un espectrómetro de masas (Omnistar-Pfeiffer) fue acoplado al equipo de quimisorción a fin de establecer las fases en estado gases que emigran del catalizador durante el proceso de desorción (fases absorbidas o productos de descomposición).

Para la reducción a temperatura programada con hidrógeno (TPR-H<sub>2</sub>) se calentó la muestra hasta 350 °C y se desgasificó con una corriente de 50 cm<sup>3</sup>/min de Ar durante 120 min, después se enfrió hasta 50 °C; el experimento se realizó con un flujo de 50 cm<sup>3</sup>/min de H<sub>2</sub> (10% H<sub>2</sub> balance argón) y se calentó de 50 °C hasta 1050 °C a una velocidad de 10°C /min. La deconvolución de los perfiles obtenidos se realizó de forma similar a los resultados de TPD.

El área superficial de las muestras, se midió utilizando adsorción-desorción de N<sub>2</sub> a -196 °C. El pretratamiento (desgasificación) de la zeolita se llevó a cabo bajo con vacío, en temperaturas que van desde 25 hasta 250 °C, durante un tiempo de 12 horas. El análisis se hizo en un equipo ASAP 2020, Micromeritics.

Las imágenes de microscopía electrónica de transmisión se realizaron en un microscopio marca JEOL, modelo JEM 2100 UHR con un espectrómetro de energía dispersiva EDAX. Microscopia electrónica de barrido se llevó a cabo de forma similar al capítulo 2.

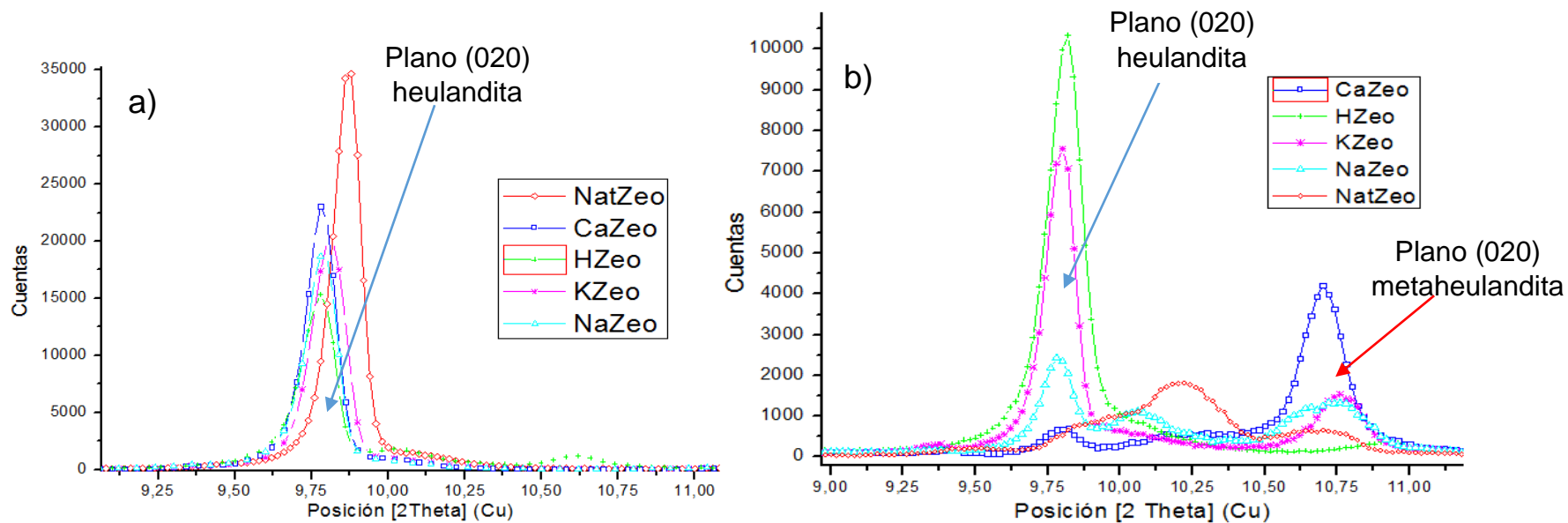
## **3.2 Resultados**

### **3.2.1 Caracterización fisicoquímica enfocada a las propiedades de las zeolitas**

En este apartado son presentados los resultados que permiten sugerir el posible potencial catalítico que tiene el material concentrado con base en las propiedades de la zeolita natural.

Difracción de rayos X fue empleada para evaluar los cambios en la estructura de la zeolita natural (Natzeo) e intercambiada (plano 020), antes y luego del proceso de calcinación a 450°C. Los resultados son presentados en la Figura 3-2.

Figura 3-2: Patrones de difracción de los materiales preparados (zeolita natural e intercambiada)



Temperatura ambiente; b) después de calcinación en aire a 450°C durante 6 horas

De la Figura 3-2a se puede evidenciar que con el proceso de intercambio catiónico, se aumentó la distancia interplanar asociada al plano (020), acorde con el desplazamiento de la señal de 8,95 a 9,03 Angstrom. La explicación de este no es muy claro, pero podría estar asociado al tamaño de los cationes y/o a su coordinación con las moléculas de agua dentro de la estructura.

De forma complementaria se observó un decrecimiento de la intensidad de dicho plano de reflexión, producto del tratamiento de intercambio catiónico. La explicación a este hecho podría estar asociado a efectos de los cationes de compensación sobre la morfología de los cristales tal como lo describe Rodríguez Fuentes [187] en su publicación, donde presenta una correlación para los cristales tabulares con una mayor presencia de calcio, hábitos de tipo listón a la mayor presencia de sodio y el hábito lamelar a un mayor contenido potasio.

En el caso de la muestra protónica (H-Zeo), este decrecimiento es más notorio. Este hecho muy probablemente es causado por la transformación de parte de la fase heulandita hacia metaheulandita, producto del proceso de calcinación (350°C) realizado para la descomposición de los iones amonio (usado como precursor en el proceso de intercambio catiónico).

En la Figura 3-2b se presentan los cambios en el plano (020) de la estructura HEU para los materiales natural e intercambiado, luego de calcinación por 6 horas a 450°C. La característica de la estructura HEU de poseer sitios preferenciales para los cationes de compensación, y de estos últimos de modificar su coordinación con las moléculas de agua (ver Figura 1-3), puede llegar a tener un efecto importante en la estabilidad de la estructura en altas temperaturas (mayor 250°C) [189], tal como se evidencia en los cambios de los planos de reflexión resaltados en la Figura 3-2b.

Para el caso particular del material concentrado se puede apreciar que los cationes de intercambio H<sup>+</sup> y K<sup>+</sup> contribuyen a tener una mayor estabilidad del material zeolítico en comparación con las formas Na<sup>+</sup> y Ca<sup>+</sup>.

Sobre este último catión se puede apreciar que su presencia contribuye a una mayor formación de la fase metaheulandita, es decir que hay una disminución de la distancia

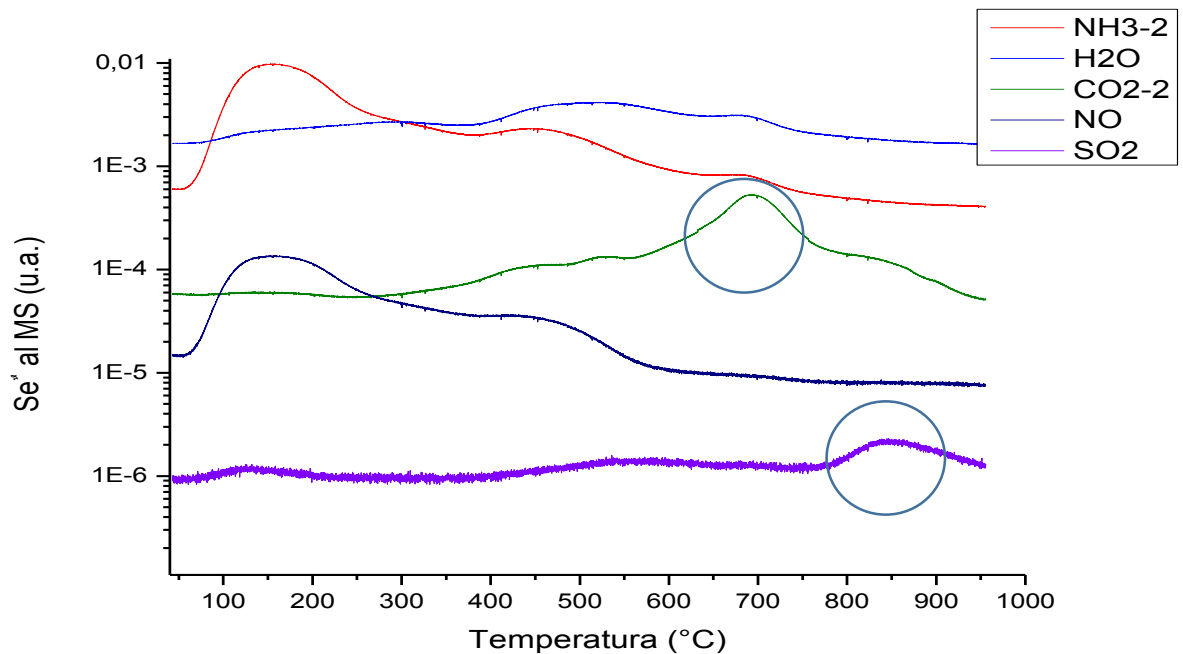


interplanar en la estructura HEU. Este hecho como ya se ha mencionado con anterioridad disminuye el potencial de uso de la zeolita para aplicaciones catalíticas, debido a una mayor restricción para la difusión molecular dentro del material.

#### ▪ Evaluación de propiedades acidas/básicas

Desorción a temperatura programada de amoníaco y de dióxido de carbono fueron empleados para tal fin. Se evaluaron el material concentrado (Natzeo) así como las formas intercambiadas. Inicialmente se realizó un test de desorción de amoníaco hasta una temperatura de 1000°C, teniendo acoplado un espectrómetro de masas a la salida del equipo de quimisorción. Esta prueba se realizó con el fin de clarificar que señales corresponden realmente a eventos de desorción de la molécula sonda. Los resultados del seguimiento de masa son presentados en la Figura 3-3.

**Figura 3-3:** Perfiles de la señal del espectrómetro de masas durante el test de TPD-NH<sub>3</sub> (K-zeo)



Como se puede apreciar en la Figura 3-3, en temperaturas superiores a 650°C existe liberación de CO<sub>2</sub> y SO<sub>2</sub> producto de la descomposición de fases trazas en el material concentrado. En el caso del CO<sub>2</sub> de calcita, acorde con los resultados de caracterización

mineralógica. A partir de la información obtenida en la Figura 3-3 se estableció que solo las desorciones abajo de 700°C pueden estar asociadas a la molécula sonda empleada.

Los perfiles de desorción de amoniaco del material zeolitico concentrado (Nat-zeo) y de las formas intercambiadas (Ca-Zeo, K-Zeo, Na-Zeo y H-Zeo) son presentados en las Figuras 3-4 y 3-5. De igual forma en la Tabla 3-2 se presenta el consolidado de eventos de desorción los cuales permiten establecer la fuerza y acidez de los diferentes materiales.

Figura 3-4: Perfil TPD-NH<sub>3</sub> de los materiales analizados

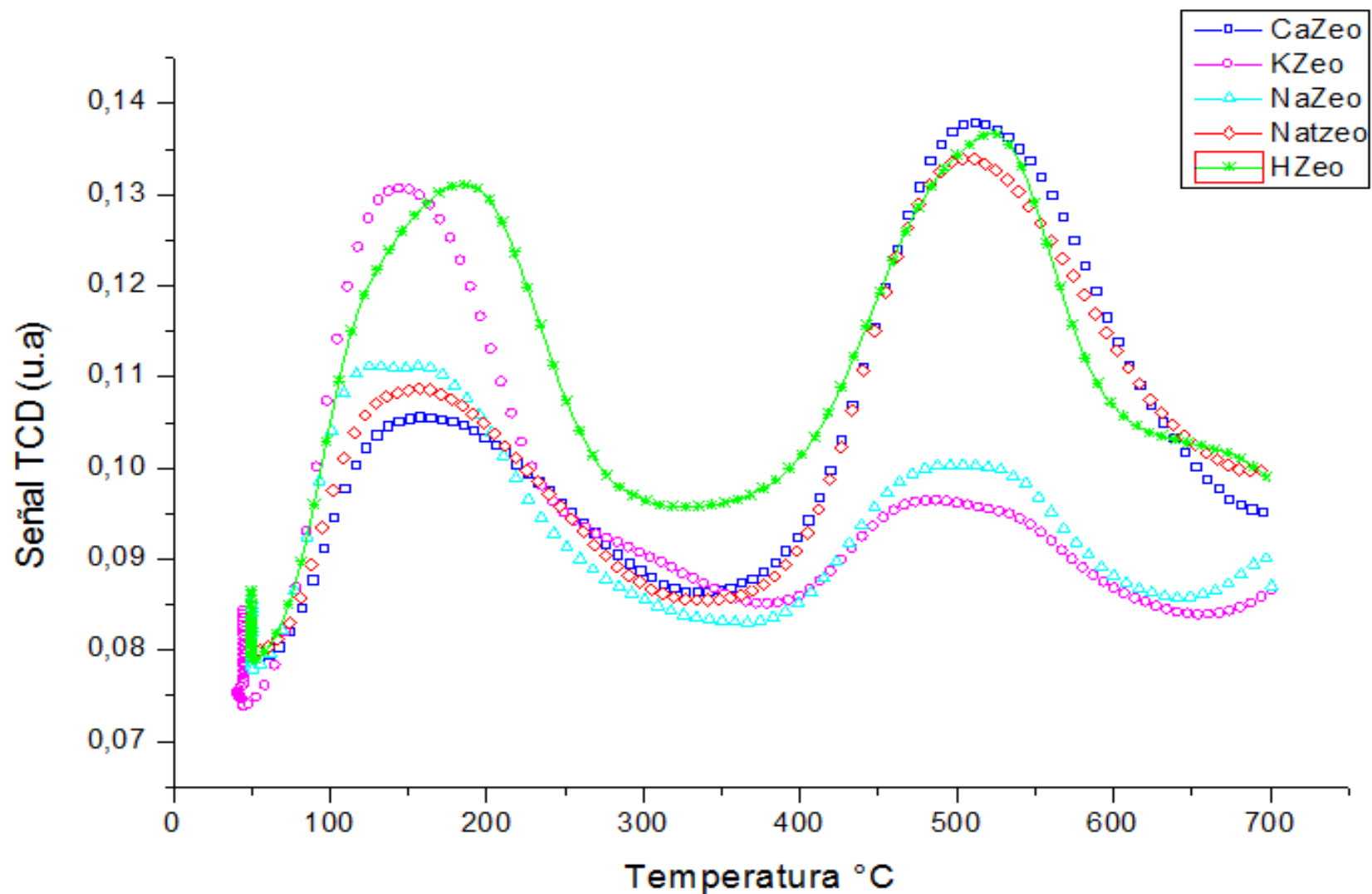
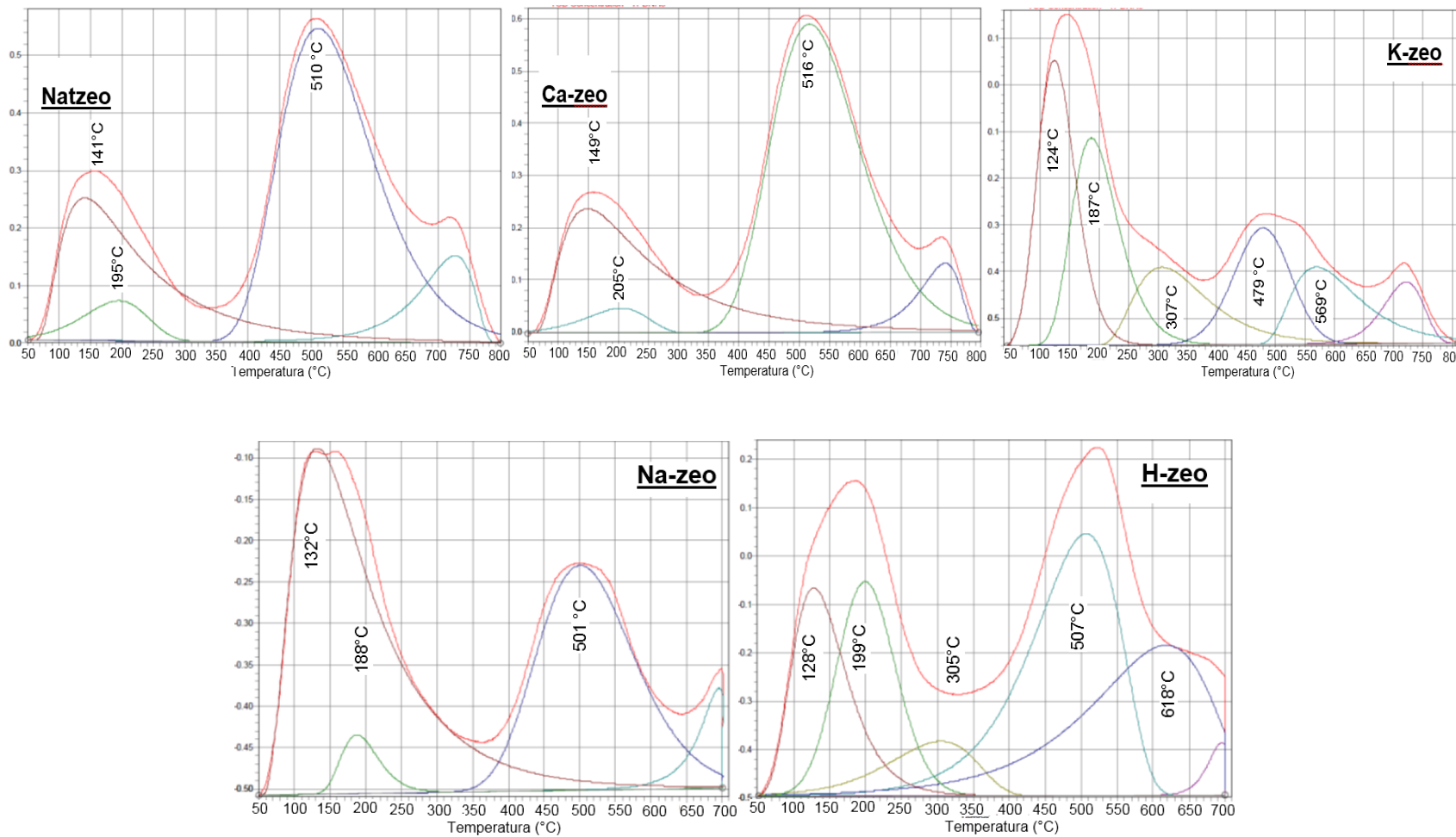


Figura 3-5: Deconvolución de los perfiles de desorción de amoniaco



**Tabla 3-2:** Consolidado de resultados del ensayo TPD-NH<sub>3</sub> de las muestras analizadas

Muestra	Evento 1		Evento 2		Evento 3		Evento 4		Evento 5		Consumo total NH <sub>3</sub> (μmol NH <sub>3</sub> /g cat)
	T(°C)	μmol NH <sub>3</sub> /g cat.	T(°C)	μmol NH <sub>3</sub> /g cat.	T(°C)	μmol NH <sub>3</sub> /g cat.	T(°C)	μmol NH <sub>3</sub> /g cat.	T(°C)	μmol NH <sub>3</sub> /g cat.	
Natzeo	141	193,0	195	36,9	510	427,3	---	---	---	---	656,9
Ca-Zeo	149	227,3	205	27,8	516	489,2	---	---	---	---	744,3
Na-Zeo	132	599,2	188	42,8	501	406,3	---	---	---	---	1048,3
K-Zeo	124	454,5	187	406,0	307	237,0	479	264,0	569	219,2	1580,7
H-Zeo	128	444,2	199	476,4	305	178,2	507	892,5	618	717,4	2708,7

De la Figura 3-4 y 3-5 se puede evidenciar la existencia de eventos de desorción de amoníaco, asociado a la presencia de sitios ácidos en el material. Acorde con los resultados de deconvolución consolidados en la Tabla 3-2, se estableció el siguiente orden de acidez superficial total del material, acorde con la capacidad de adsorción de la molécula sonda sobre los sitios ácidos:

H-Zeolita>K-Zeolita>Na-Zeolita>Ca-Zeolita>Nat-Zeo

Esta variación de la acidez en el material concentrado puede ser explicada a partir del efecto de varias variables. Una de ellas, es el cambio en la electronegatividad del sistema ocasionado por el reemplazo de los cationes de intercambio, elementos con mayor electronegatividad contribuirán a un incremento en la acidez del material [190-191].

Una segunda variable tiene que ver con la capacidad de los cationes de intercambio para formar grupos hidroxilos puente (Al-OH-Si), responsables de la acidez Brönsted en la superficie de zeolitas. H<sup>+</sup> es el catión que tiene las mayores ventajas pues puede formar directamente el grupo hidroxilo, mientras que los demás cationes solo pueden formar estos por deshidroxilación de las moléculas de agua (XOH + H<sup>+</sup>) coordinadas en los sitios preferenciales de la estructura. Este hecho aparentemente se ve más favorecido por cationes divalentes [190-191].

Una tercera posibilidad está dada por la ubicación preferencial, concentración y tamaño de los cationes de compensación en la estructura HEU, los cuales pueden bloquear o permitir

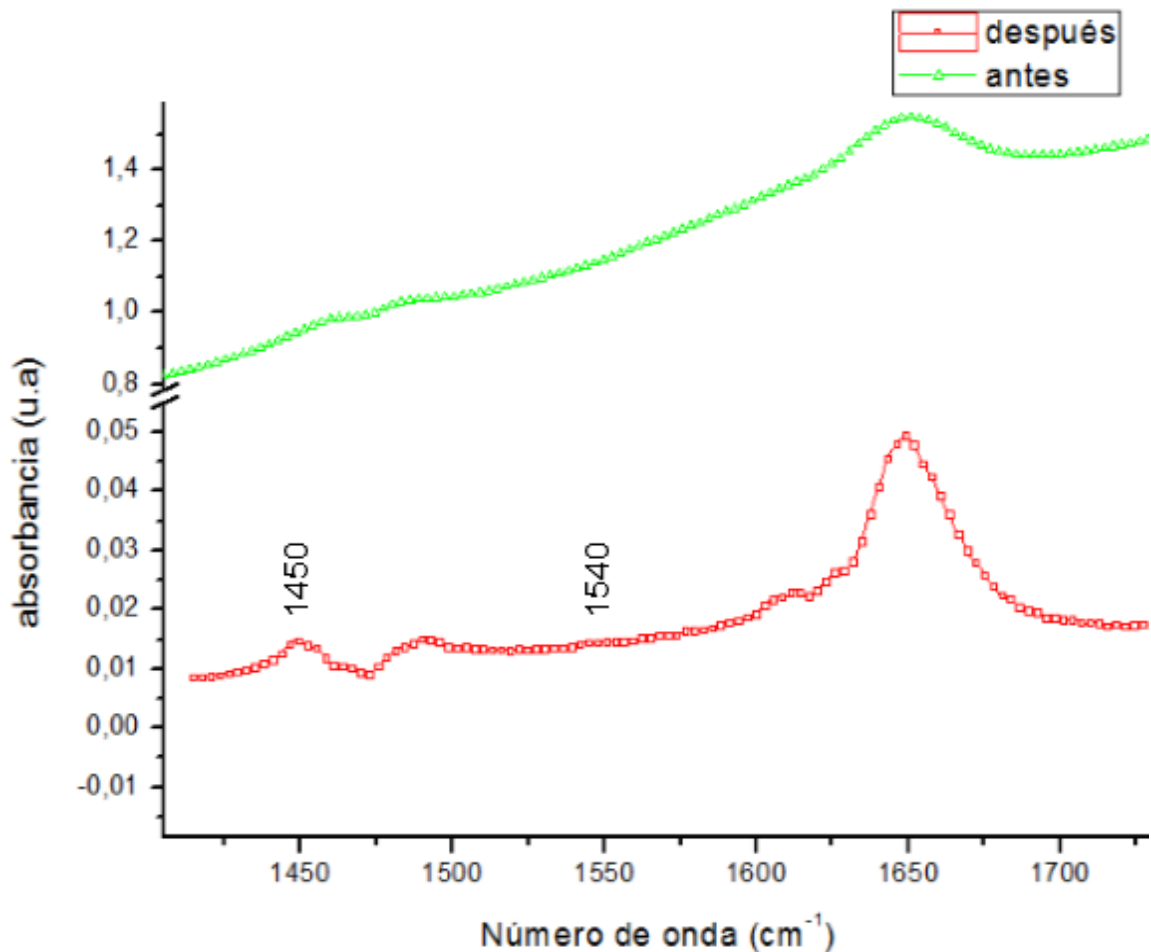
el ingreso de la molécula sonda hacia los sitios ácidos de la zeolita. El caso más notorio es el del material intercambiado con el catión de potasio (ver Tabla 3-2). Como este catión se ubica preferencialmente en el canal “c” de la estructura (ver Figura 1-3), se produce una menor concentración de cationes en el canal “a” de la zeolita (que es el de mayor área transversal de la estructura, ver Tabla 1-1), facilitando así la difusión de la molécula sonda hacia los sitios activos al interior del material [23,190,191].

Respecto a la fortaleza de los sitios ácidos, los perfiles de deconvolución de la Figura 3-4 dejan ver la existencia tanto de sitios débiles (<400 °C) como fuertes (>400°C) en todos los materiales [192]. Sin embargo es claro que para cada tipo de catión utilizado, hay una variación importante sobre la fortaleza de esta clase de sitio. La presencia de calcio como catión de compensación dominante (Ca-zeo y NatZeo) permite tener una mayor concentración de sitios ácidos fuertes, mientras que las formas catiónicas de K y Na conllevan a una mayor concentración de los sitios ácidos débiles. La forma protónica permite tener una distribución más equitativa en la fortaleza de esta clase de sitios.

A fin de discriminar la concentración de sitios ácidos Brönsted y Lewis se realizó un test de adsorción de piridina al material Natzeo cuyo resultado es presentado en la Figura 3-6. Antes de la adsorción la muestra fue calentada a 320 °C, en flujo de aire y por un tiempo de 12 horas a fin de remover el agua presente al interior del material. Posteriormente la muestra fue sometida a un proceso de vacío por un tiempo de 1 hora. A partir de la integración del área bajo la curva de las vibraciones en 1450  $\text{cm}^{-1}$  (adsorción de piridina sobre sitios Lewis) y 1540  $\text{cm}^{-1}$  (adsorción de piridina en sitios Brönsted) se estableció que los sitios ácidos Lewis predominan en el material concentrado con un participación del 75% [193]. Este resultado presenta la misma tendencia a la obtenida en otros estudios empleando la misma clase de zeolita [117,120,138,139]. Sin embargo es importante resaltar que este dato obtenido, es influenciado por el tamaño de la molécula de piridina la cual solo puede adsorberse sobre la superficie exterior del material concentrado (el tamaño de los canales de la estructura HEU es muy pequeño para la difusión de la piridina). Por tanto este resultado no muestra la verdadera relación entre sitios ácidos Brönsted y Lewis del material.

Estas características de acidez identificadas, permiten inferir la posibilidad de uso de la zeolita colombiana (natural o modificado) para diferentes tipos de aplicaciones en el campo de la catálisis heterogénea, tal como se ha podido resaltar en el capítulo 1.

**Figura 3-6:** Espectro FTIR de adsorción de piridina en el material concentrado Natzeo (150°C)



La forma acida es la que presenta una mayor cantidad de reportes de aplicación en la literatura, con resultados satisfactorios de la estructura HEU para aplicaciones como la isomerización de alcanos, degradación catalítica de polietileno de baja y alta densidad/polipropileno/poliestireno [115-117,126,128]. La cantidad total de sitios ácidos de la forma protónica del material objeto de estudio es bastante buena al ser comparada con la reportada en otros materiales con características similares, tal como se puede ver en la Tabla 3-3:

**Tabla 3-3:** Comparación de la acidez de diferentes zeolitas tipo HEU

<b>Material</b>	<b>Sitios ácidos débiles (%)</b>	<b>Sitios ácidos fuertes (%)</b>	<b>Total acidez <math>\mu\text{mol NH}_3/\text{g}</math> catalizador</b>
H-Zeo, La Pintada, Colombia (68% zeolita)	40,6	59,4	2708
H-Zeo Mirsid, Rumania (% no reportado) [147]	Sd<Sf		2590
H-Zeo, Pentalofos, Grecia (77% de zeolita) [141]	29,4	70,6	2140
H-Zeo, Metaxades, Grecia (60% de zeolita) [141]	35,2	64,8	1590

Esta característica de modificación de la fuerza acida de la estructura HEU por intercambio catiónico además de la posibilidad de modificar la proporción de sitios ácidos Brönsted/Lewis mediante diferentes tratamientos (tratamiento hidrotermal, tratamiento de inmersión acida, calentamiento a temperaturas suficientemente altas para eliminar los grupos OH) [192], permiten inferir un posible potencial para aplicaciones como:

- En la conversión de propano a propileno [141], la reacción aparentemente se ve favorecida por la mayor presencia de sitios ácidos débiles. Para el caso del mineral colombiano, la reacción podría ser favorecida al utilizar las formas K-Zeo y Na-Zeo.
- La forma protónica (H-Zeo) podría ser de gran interés en la reacción de reducción catalítica selectiva de óxidos de nitrógeno usando amoníaco como agente reductor, donde los sitios ácidos juegan un papel importante en el mecanismo de reacción (el hierro presente en el material concentrado puede actuar como sitio activo en esta reacción). De igual manera el material podría ser de interés para el craqueo de compuestos de origen petroquímico. El craqueo catalítico de compuestos plásticos ha demostrado un buen comportamiento con la zeolita protónica con alta presencia de sitios ácidos fuertes de tipo Brönsted [83-89, 115-118].
- La forma cálcica y de amonio podría llegar a tener aplicación en el abatimiento de ozono, tal como se ha descrito en la literatura [93]. La alta concentración de este elemento y la presencia de sitios ácidos débiles parecen favorecer la reacción.



La producción de compuestos terpenicos (canfeno, limoneno) a partir de  $\alpha$ -pineno podría ser llevada a cabo con la zeolita estudiada [139], ya que se ha demostrado que es una reacción muy sensible al tipo de sitio ácido presente (limoneno en sitios Brönsted y canfeno sobre sitios Lewis).

Al igual que con los sitios ácidos, las zeolitas se caracterizan por la presencia de sitios básicos (Brönsted y Lewis), sin embargo su estudio y aplicación es muy limitada comparada a los inicialmente descritos [194].

En zeolitas los sitios básicos de Lewis son los más significativos, estos son originados por el desbalance de carga de la unidad básica ( $TO_4$ ), generalmente por la sustitución del catión  $Si^{4+}$  por  $Al^{3+}$  o  $Fe^{3+}$ . Los sitios ácidos Brönsted se originan por la presencia de grupos OH [194,195].

En este trabajo, desorción a temperatura programada usando dióxido de carbono como molécula sonda fue usada para evaluar las propiedades básicas del material concentrado (Natzeo) y de las formas intercambiadas. Los resultados son presentados en las Figuras 3-7 y 3-8. De igual forma en la Tabla 3-4 se presenta el consolidado de eventos de desorción.

Figura 3-7: Perfil TPD-CO<sub>2</sub> de los materiales analizados

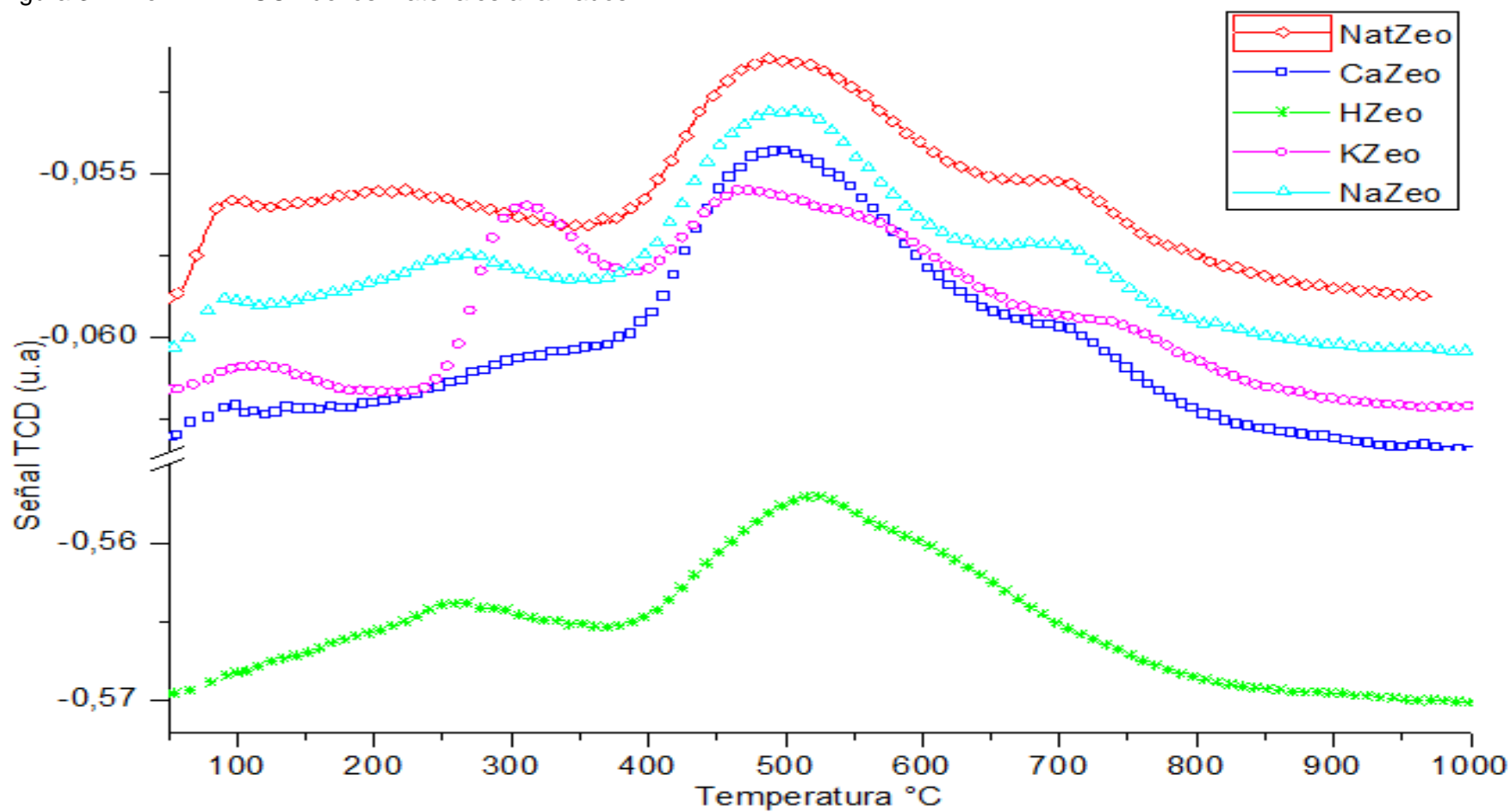


Figura 3-8: Deconvolución de los perfiles de desorción de CO<sub>2</sub>

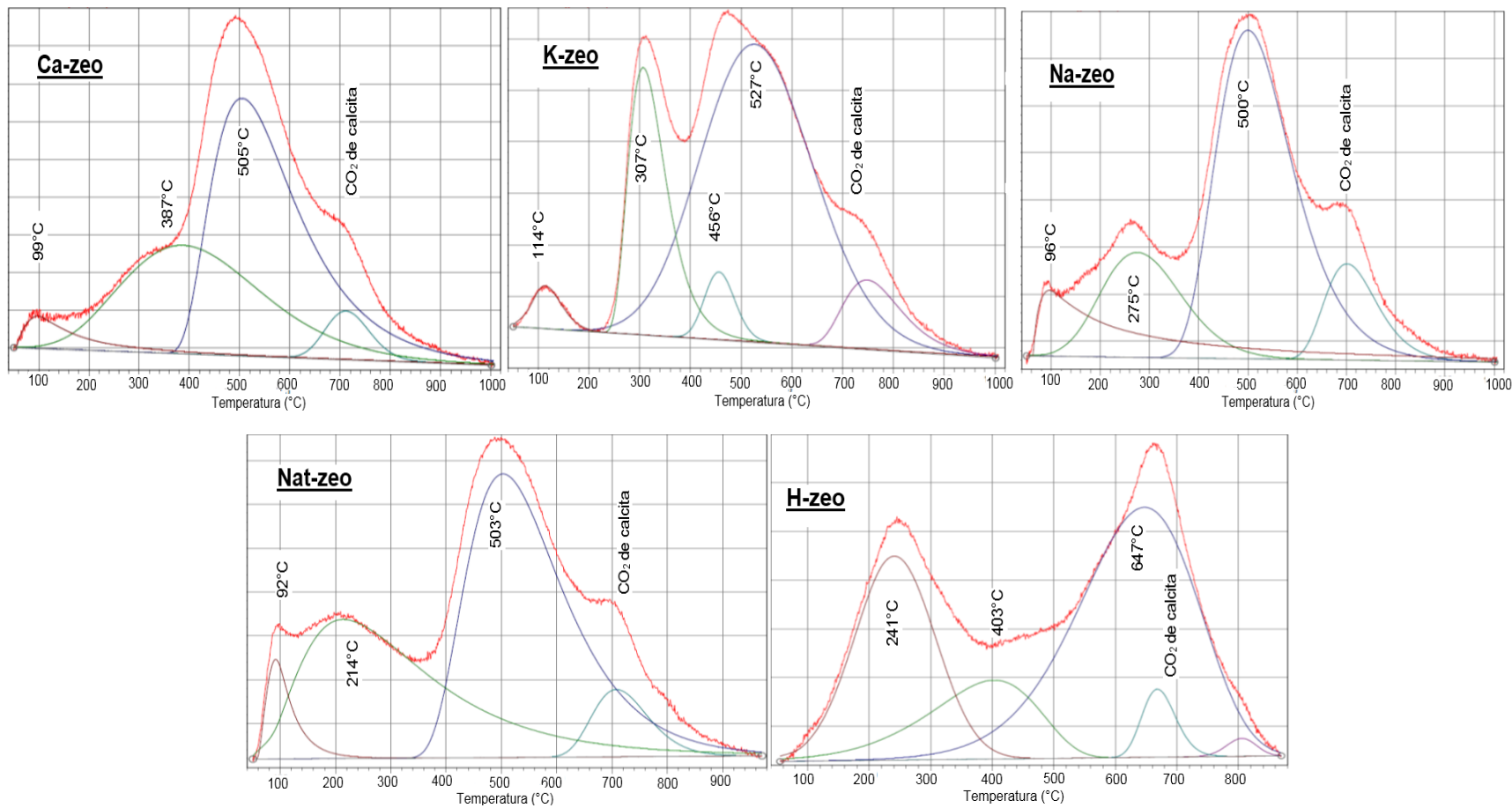




Tabla 3-4: Consolidado de resultados del ensayo TPD-CO<sub>2</sub> de las muestras analizadas

Muestra	Evento 1		Evento 2		Evento 3		Evento 4		Evento 5		Área total/ Masa zeo.
	T(°C)	Área (%)	T(°C)	Área (%)	T(°C)	Área (%)	T(°C)	Área (%)	T(°C)	Área (%)	
Natzeo	92	4,9	214	38,5	503	56,6	---	---	---	---	1,659
Ca-Zeo	99	4,2	387	37,5	505	58,3	---	--	---	---	1,404
Na-Zeo	96	15,0	275	20,9	500	64,1	---	---	---	---	1,216
K-Zeo	114	2,7	307	21,6	456	4,3	527	71,4	---	---	1,155
H-Zeo	---	---	241	29,6	403	15,7	647	54,7	---	---	1,232

De las Figuras 3-7 y 3-8 se puede evidenciar la existencia de sitios básicos tanto en el material natural (Natzeo) como en los intercambiados. Se aprecia sitios básicos débiles y fuertes en el material, existiendo un predominio de estos últimos [193,196]. La tendencia es similar para todas las muestras excepto para la muestra K-Zeo. Este comportamiento podría estar asociado a una mayor facilidad para la difusión de la molécula sonda, hacia los sitios básicos de la estructura HEU, similar al proceso descrito para los sitios ácidos.

La cuantificación de sitios básicos mediante el uso de la molécula sonda de CO<sub>2</sub> no fue realizada, debido a la ausencia de un estándar adecuado para el proceso. En la Tabla 3-4 se ha consolidado una aproximación sobre la basicidad de cada material en función de la relación del área bajo la curva y la cantidad de masa usada para el análisis. De dicha Tabla se puede sugerir el siguiente orden de basicidad:

Natzeo>Ca-Zeolita>H-Zeolita >Na-Zeolita>K-Zeolita

Muchas de las razones para explicar este comportamiento se puede asociar a las siguientes variables.

- La disminución en la basicidad del sistema por el tipo de catión empleado, K<Na<Ca<H.
- La capacidad de los cationes para deshidroxilar la molécula de agua y formar especies básicas (NaOH, Ca(OH)<sub>2</sub>, etc) dentro de los canales de la zeolita. Esta característica aparentemente se ve favorecida por los cationes divalentes [194,195].

- La facilidad o dificultad de difusión de la molécula sonda por el tipo de catión presente. En el caso de la basicidad Lewis esta variable es muy importante, ya que los oxígenos que forman este sitios activos hacen parte del armazón estructural, por tanto en una reacción catalítica, el reactivo es el que debe llegar al sitio para poder darse la absorción química [194,195].

En relación a las aplicaciones catalíticas con sitios básicos usando la estructura |HEU, la información existente en la literatura es muy limitada. La reacción de condensación aldólica ha sido testada usando la zeolita tipo HEU como catalizador [137,147]. En un primer estudio [147] esta zeolita fue usada como catalizador para la producción de acroleína (intermediario químico, plaguicidas) a partir de formaldehído y acetaldehído mientras que en una segunda aplicación [137] intervino en la reacción de benzaldehído y metilcianoacetato para producir intermediarios que son materia prima para la síntesis de hidropiridinas (usadas en la industria farmacéutica).

Aunque no hay datos que permitan comparar el efecto de todos los cationes en dichas publicaciones, se evidencia que un incremento en la concentración de calcio respecto al material natural, permite tener una mayor basicidad y un mejor comportamiento tanto en conversión como en la selectividad de las reacciones [137]. Puesto que la zeolita usada en este trabajo presenta un alto contenido de cationes de calcio se podría pensar que el material podría ser activo para estas mismas aplicaciones.

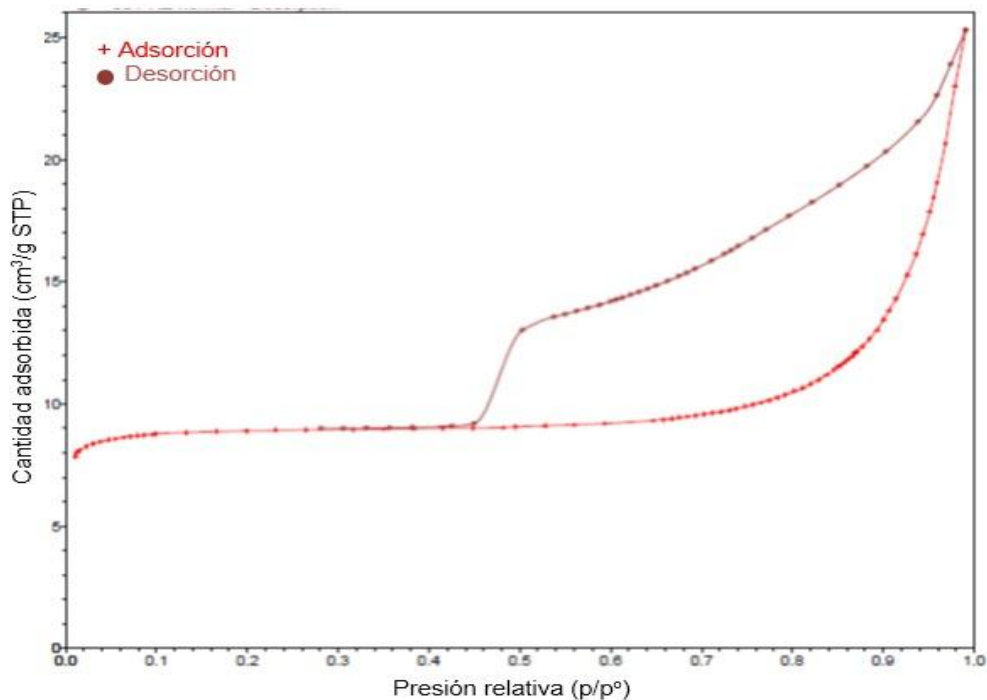
Otro aspecto a resaltar de dichas publicaciones es la comparación de la basicidad de varias estructuras zeolíticas en función del contenido de aluminio estructural (una mayor cantidad de aluminio en el material conlleva a una mayor desbalance de carga, generando un incremento en la cantidad de sitios básicos). Se pudo evidenciar en los resultados, que en la estructura HEU se puede generar mayor cantidad de sitios básicos en comparación de fases sintéticas de mayor contenido de aluminio, como en el caso de la zeolita faujasita tipo Y, incluso si se compara con la forma intercambiada con cationes de baja electronegatividad como en el caso del Cesio [137].

La fuerza de los sitios básico mediante TPD-CO<sub>2</sub> solo es presentada para la reacción con benzaldehído. En esta aplicación, la zeolita solo presenta sitios básicos débiles, muy diferente a la mostrada por los materiales analizados en este trabajo [137].

Otras posibles aplicaciones que han sido llevadas a cabo con los sitios básicos de las zeolitas y que podrían llegar a ser de interés para el uso del material zeolítico colombiano son la alquilación de tolueno con metanol, la producción de tioles (metanotiol, etanotiol) de bajo peso molecular a partir de alcoholes y la deshidrogenación de isopropanol [194-196].

Debido a la importancia del área superficial en el diseño de catalizadores, se realizó un análisis de esta propiedad empleando adsorción-desorción de N<sub>2</sub> a -196°C bajo las condiciones descritas en el apartado metodológico (Modelo BET). En la Figura 3-9 se muestra el tipo de isoterma de adsorción obtenido para el material concentrado (Natzeo) y en la Tabla 3-5 son presentados los valores de área superficial para el material concentrado (Natzeo) y para la forma protónica (H-zeo).

**Figura 3-9:** Isotherma de adsorción de nitrógeno (-196°C) del material concentrado (Natzeo)



**Tabla 3-5:** Área superficial (BET) del material natural y la forma protónica

<b>Material</b>	<b>Area superficial (m<sup>2</sup>/g)</b>
Material concentrado (NatZeo)	30,6
Forma protónica (H-Zeo) calcinado a 350°C por 6 horas	27,0

De la Figura 3-9 se puede observar que la isoterma de adsorción obtenida, no corresponde con la forma tipo I (materiales microporosos) de la clasificación propuesta por la IUPAC. La isoterma del material puede clasificarse como de tipo IV, con presencia de histéresis de forma H2 acorde con dicha clasificación [197-198]. Esta discriminación permite establecer que se trata de un material compuesto tanto de microporos (adsorción monocapa-multicapa en  $p/p^0$  inferior a 0,6), como de mesoporos (condensación capilar en mesoporos en  $p/p^0$  arriba de 0,9).

Sobre ésta última clase de porosidad, su presencia puede ser explicada por la presencia de fases minoritarias (identificadas previamente) de filosilicatos como lo son las esmectitas y la mica celadonita. De igual forma se ha podido establecer en la literatura que para la zeolita tipo HEU con morfología lamelar (como la que presenta el material objeto de estudio) existe presencia de mesoporosidad en las regiones donde se dan los planos de clivaje (ver Figuras 2-23a y 2-33a) [199-200].

En relación a los valores del área superficial obtenidos, estos pueden ser considerados como bajos, si se comparan con los reportes de muchas de las zeolitas sintéticas, las cuales pueden alcanzar valores por arriba de los 500 m<sup>2</sup>/g [201-202]. De la Tabla 3-5 se puede apreciar que después del tratamiento térmico (para la obtención de la forma protónica), se obtiene un menor valor de área superficial, este hecho esta en concordancia con el análisis de estabilidad estructural que ya ha sido discutido (ver Figuras 3-2).

A pesar de que el material concentrado (Natzeo) no presenta una alta área superficial, el valor obtenido es muy similar al obtenido para otros materiales de las mismas características tal como se aprecia en la Tabla 3-6. Como aspecto de interés, en la literatura es resaltado el hecho de que mediante tratamientos con vapor o desaluminización es posible incrementar este parámetro (más de 100 m<sup>2</sup>/g) sin afectar drásticamente la



cristalinidad del material [141,192]. La eliminación de contaminantes y de algunos cationes de compensación que bloquean el acceso son los responsables de este hecho.

**Tabla 3-6:** Área superficial (BET) de diferentes zeolitas con estructura HEU

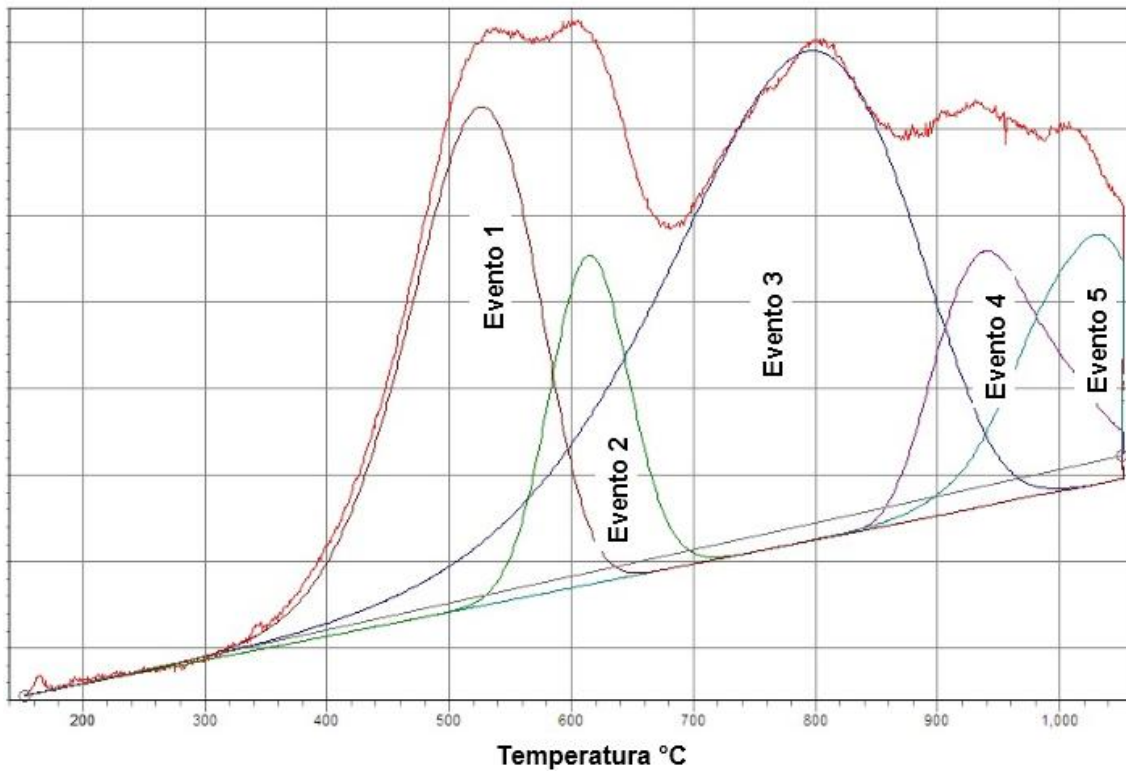
<b>Material</b>	<b>Área superficial BET (m<sup>2</sup>/g)</b>
La Pintada, Colombia (68% zeolita- Natzeo)	31
Mirsid, Rumania (% no disponible) [147]	31
Pentalofos, Grecia (77% de zeolita) [141]	28
Metaxades, Grecia (60% de zeolita) [141]	16
Balikesir, Turquía [144]	21
NZ, Cuba [137]	48
Morelia, México [169]	20

### **3.2.2 Caracterización fisicoquímica enfocada a la formación de sitios metálicos a partir del material concentrado**

Como se describió en la caracterización mineralógica presentada en el capítulo 2, existe un contenido importante de hierro presente en el material concentrado (Natzeo). Este elemento y su distribución actual en el concentrado podría llegar hacer interesante en catálisis si se logra la reducción hasta la fase metálica con un buen grado de dispersión. A fin de evaluar esta posibilidad diferentes técnicas de caracterización (TPR-H<sub>2</sub>, Espectroscopia Mössbauer (EM), TEM/EDX y difracción de rayos X in situ) fueron usadas luego de que el material fue sometido a procesos de reducción en atmosfera de hidrógeno (ver metodología).

En La Figura 3-10 se muestra el perfil de consumo de hidrogeno obtenido por TPR y en la Tabla 3-7 es presentado el reporte obtenido luego del proceso de deconvolución de curvas. De igual forma en la Figura 3-11 y Tabla 3-8 son presentados los resultados de espectroscopia mössbauer. Finalmente en la Figura 3-12 son mostrados los patrones de difracción in situ para la muestra concentrada, utilizando una atmosfera de hidrógeno durante el proceso de calentamiento.

**Figura 3-10:** Perfil de consumo de hidrógeno para el material Natzeo (TPR-H<sub>2</sub>)



**Tabla 3-7:** Resumen del test de TPR- H<sub>2</sub>

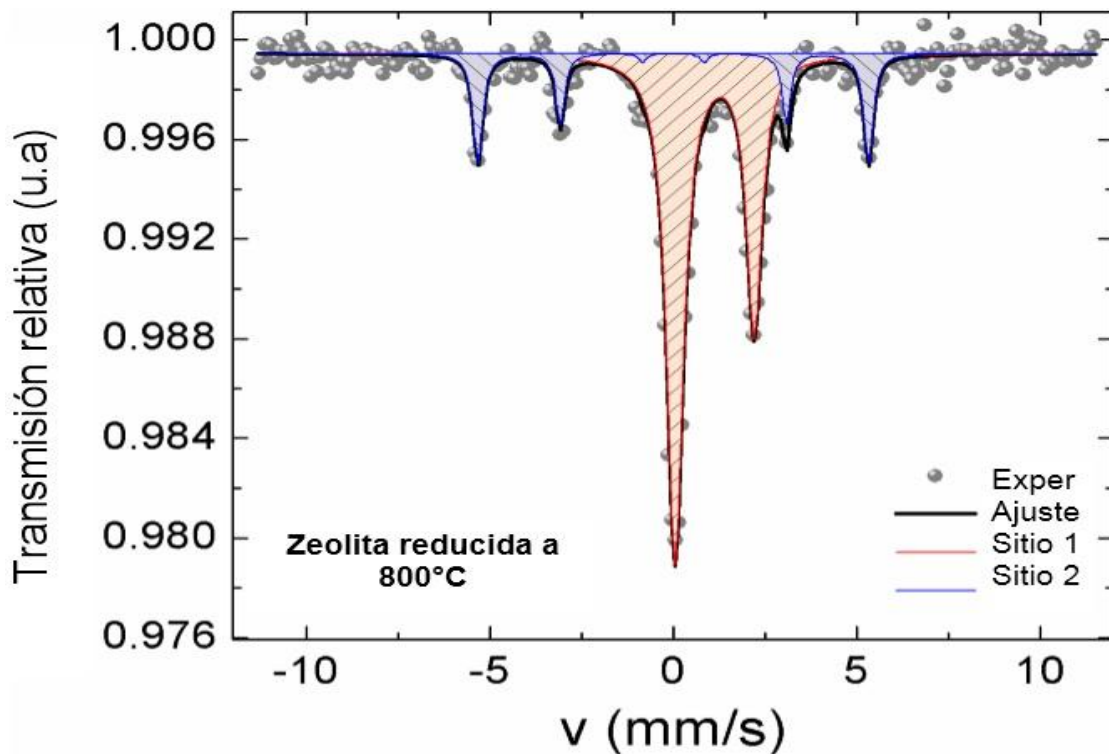
Evento	Temperatura máxima del evento (°C)	Representatividad pico (%)
1	525	23,81
2	614	9,48
3	793	44,37
4	938	11,23
5	1029	11,11

En el perfil de reducción de la Figura 3-10 se evidencia inicialmente la presencia de dos eventos de consumos de hidrógeno a las temperaturas de 525 °C y 614 °C. Estos consumos se pueden asociar al cambio de los iones Fe<sup>3+</sup> a Fe<sup>2+</sup>, teniendo como criterio de partida los resultados de espectroscopia mössbauer presentados en la Tabla 2-6. La representatividad entre las áreas (evento 1 y 2) de estos dos consumos de hidrógeno fueron 71,5% y 28,5% respectivamente, siendo muy similar a los resultados presentados

en el análisis de EM del material concentrado (Natzeo) para los dos sitios encontrados (ver Figura 2-32). El consumo de hidrógeno en 793°C probablemente este asociado al cambio de estado de oxidación de  $\text{Fe}^{2+}$  a  $\text{Fe}^0$ . Los consumos en 938 °C y 1029°C pueden asociarse a hierro residual, que posiblemente están en zonas de difícil acceso para el hidrogeno o en una estructura más estable (ortoferrosilita acorde con el resultado de DRX in situ), por tanto su proceso de reducción es más lento.

Espectroscopia mössbauer permitió corroborar la transformación del hierro del estado  $\text{Fe}^{2+}$  a  $\text{Fe}^0$  (en 800°C). En el modelo establecido en la Figura 3-11, fueron ajustados dos sitios, un doblete y un sextete.

**Figura 3-11:** Espectro mössbauer del material concentrado (Natzeo) después de reducción a 800°C por un tiempo de 1 hora



**Tabla 3-8:** Parámetros mössbauer de la muestra de material concentrado (Natzeo) luego de reducción a 800°C por un tiempo de 1 hora

Sitio	DI (mm/s)	$\Delta Q$ (mm/s)	W (mm/s)	% Área
Sitio 1(Doblete)	1,1348	2,158	-	0,256
Sitio 2 (Sextete)	0,001	0,000	33,0	0,11

El primer sitio (doblete) presenta un mayor valor en el desplazamiento isomérico (DI) comparado con el obtenido para el material natural (0,21). Un caso similar se da para el parámetro de desdoblamiento cuaadrupolar (0,33). Esta característica obtenida es un criterio que permite diferenciar los estados de oxidación  $Fe^{3+}$  y  $Fe^{2+}$  en los materiales [182-184]. Acorde con lo anteriormente expuesto se puede concluir que los iones de hierro de este sitio se encuentran como  $Fe^{2+}$ . La comparación de los parámetros hiperfinos obtenidos respecto a los reportes de la literatura, muestra buen ajuste con los minerales tipo ortopiroxeno, especialmente con la fase ortoferrosilita [184].

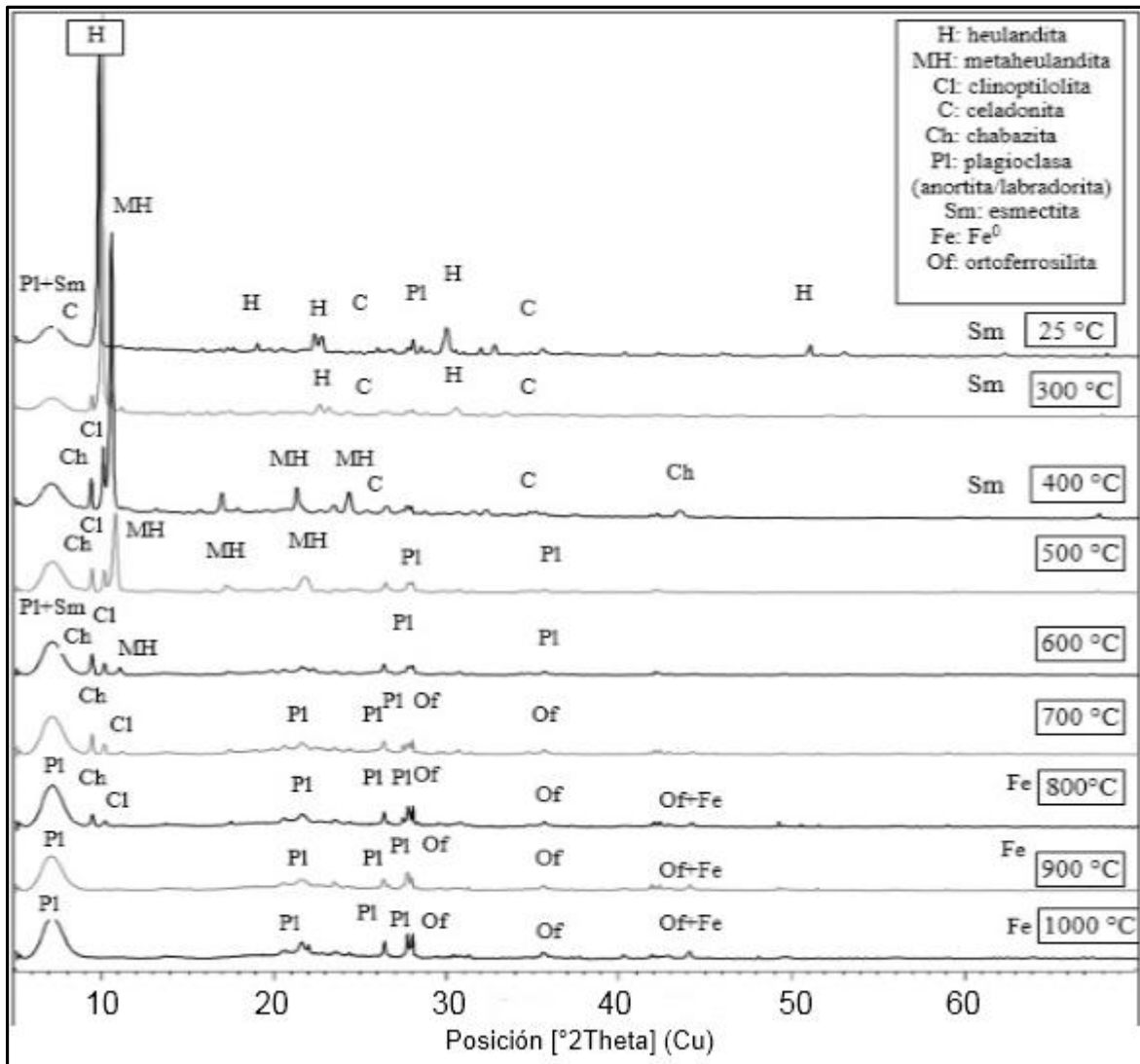
El sextete presente el sitio 2, muy probablemente se trata de hierro elemental, puesto que el valor del desplazamiento isomérico es “0,00”, igual que el núcleo mössbauer emisor. También se evidencia que el desdoblamiento cuadripolar (AQ) es nulo, lo cual es característico de materiales con estructura cristalina isométrica como en el caso del hierro metálico [183]. Como aspecto complementario, está la existencia del carácter magnético del material, lo cual es soportado por la presencia del sextete en el espectro de la Figura 3-11 y por el valor numérico obtenido en la Tabla 3-8 para este parámetro hiperfino (w).

De acuerdo con los resultados obtenidos para el material reducido a 800°C, existe un 79,5% de iones como  $Fe^{2+}$  (como ortoferrosilita) y 20,5% como  $Fe^0$ .

El análisis del espectro mössbauer (Figura 3-11) permite establecer plenamente que el material concentrado (Natzeo) tiene la capacidad para ser reducido, permitiendo seguir la secuencia de  $Fe^{3+}$  a  $Fe^{2+}$  y finalmente  $Fe^0$ . Esta característica resulta de interés ya que el material puede manipularse de acuerdo a la aplicación catalítica, es decir si el material es activo como  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  como en algunas aplicaciones de reducción catalítica selectiva de  $NO_x$  y procesos Fenton Like o como hierro metálico en la síntesis de Fischer Tropsch [84, 203,204].

El análisis de difracción de rayos X in situ (ver Figura 3-12), permitió establecer como son las transformaciones de fase a medida que se aumenta la temperatura.

**Figura 3-12:** DRX-in situ del material concentrado (Natzeo) empleando un atmosfera reductora de hidrógeno



El primer aspecto a destacar son los cambios sobre la fase heulandita. Tal como ya se había identificado en el capítulo 2, esta fase empieza a contraerse sobre el plano (020) (ubicado en  $2\theta$  igual a  $9,9^\circ$  a  $25^\circ\text{C}$ ), a medida que incrementa la temperatura. Esta variación se debe a la deshidratación de la fase heulandita, permitiendo así la aparición de la fase metaheulandita, la cual desaparece casi en su totalidad a los  $600^\circ\text{C}$ . Algunas reflexiones asociadas a la estructura HEU permanecen estables hasta los  $800^\circ\text{C}$ , muy

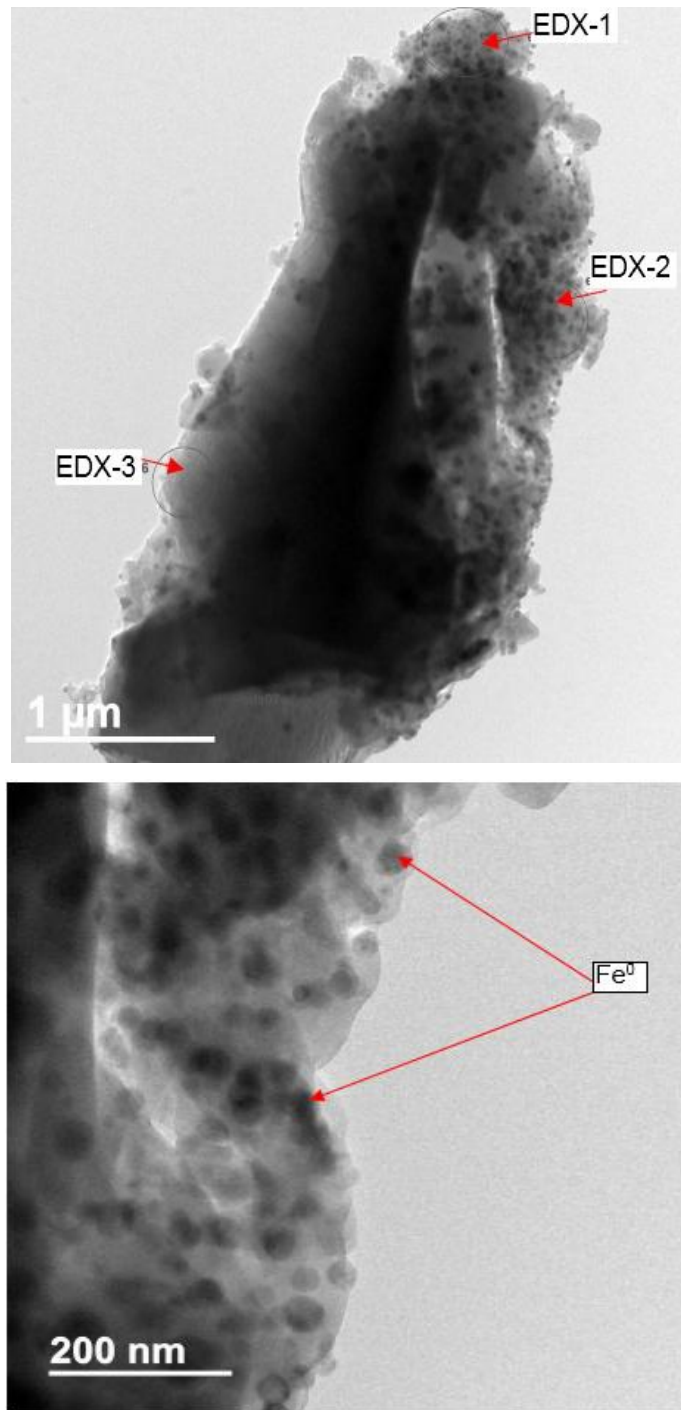
probablemente se trate de la fase clinoptilolita la cual es más estable en comparación con la heulandita [173,188].

La desaparición de las reflexiones de la zeolita heulandita, dejó en evidencia la presencia de la fase zeolítica chabazita, la cual al igual que la clinoptilolita tiene una estabilidad estructural hasta de 800°C (ver capítulo 2). Arriba de 500°C no se evidencia los planos de reflexión de la fase celadonita, lo cual supone su transformación.

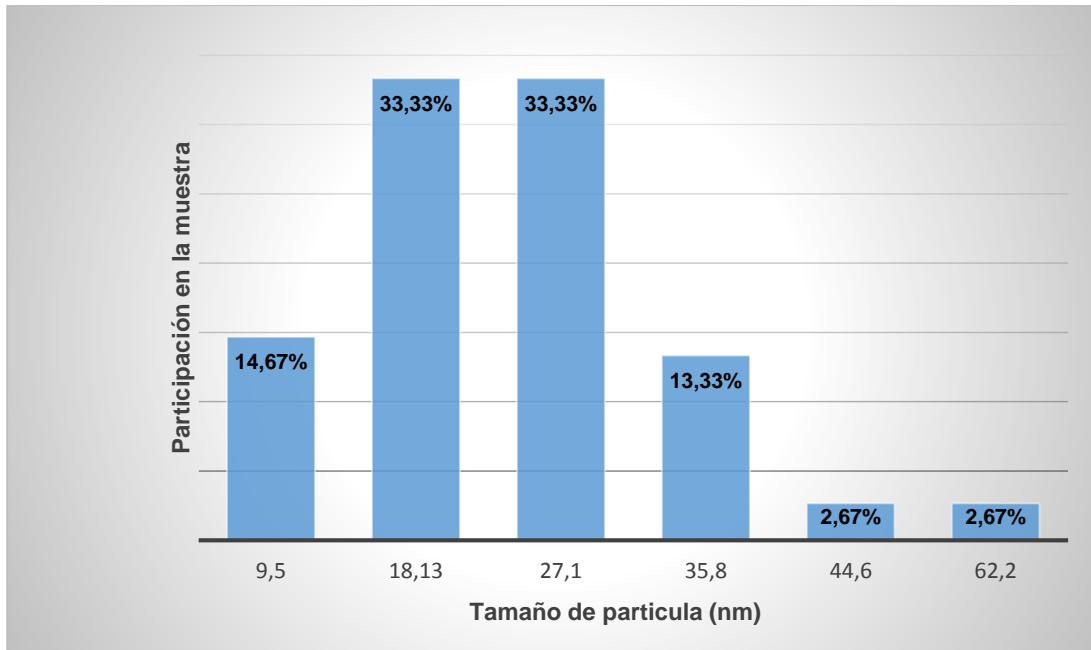
Arriba de 700 °C, se empieza a observar un incremento de las fases feldespáticas, la cual podría provenir de la descomposición de la heulandita y la celadonita. De igual forma se evidencia la formación de la fase ortoferrosilita, la cual se mantiene hasta los 1000°C. Fase amorfa también está presente en el material arriba de lo 700°C (presencia de protuberancia en el patrón de difracción, en la región 2θ comprendida entre 15° y 35°). La presencia de los planos de reflexión de la fase ortoferrosilita  $(Fe^{2+})_2(SiO_3)_2$  mediante DRX in situ permite corroborar el análisis realizado mediante espectroscopia mössbauer para el sitio 1 (doblete).

Debido a que los resultados de espectroscopia mössbauer dejaron en evidencia la formación de hierro metálico, se procedió a realizar un análisis con microscopia electrónica de transmisión (TEM) al material reducido (obtenido de la prueba TPR-H<sub>2</sub> a 1050°C). Esta técnica permitió conocer las principales características de tamaño y dispersión de las partículas de hierro elemental. La Figura 3-13 muestra las microfotografías obtenidas bajo la técnica y la Figura 3-14 los aspectos asociados al tratamiento de datos en cuanto al tamaño de dichas partículas. De igual forma en la Tabla 3-9 se presenta la información microquímica obtenida.

**Figura 3-13:** Microfotografías TEM de la muestra de material concentrado (Natzeo) sometida a proceso de reducción a 1050°C



**Figura 3-14:** Distribución del tamaño de partícula para el hierro metálico presente en el material reducido a 1050°C



**Tabla 3-9:** Microanálisis químico (EDX) muestra reducida a 1050°C

Elemento	EDX 1	EDX 2	EDX 3
	% atómico		
O	23,37	14,29	36,64
Na	0,76	1,06	3,27
Mg	3,49	---	---
Al	7,99	8,22	12,02
Si	44,55	49,87	38,31
K	2,02	2,81	8,71
Ca	1,17	---	0,65
Fe	16,65	23,75	0,40

De las microfotografías de la Figura 3-13, es posible observar la presencia de partículas nanométricas de un tono más oscuro dispersas sobre el material soporte (posiblemente material amorfo y plagioclasas, con aspecto más claro en la imagen).



El análisis microquímico (Tabla 3-9), revela que la región con mayor densidad de estas partículas oscuras es más rica en hierro (EDX-1 y EDX-2 en relación con EDX-3), lo cual podría suponer que se trata de hierro metálico, sin embargo las limitaciones del volumen de interacción de la técnica (EDX) y el tamaño de la partícula, no permiten establecer con claridad la composición de estas partículas [205]. Como aspecto complementario es importante resaltar la baja concentración de oxígeno, especialmente en la medida EDX-2. Esta característica conlleva inferir que el hierro metálico predominaría como fase en estas zonas oscuras, en relación a otras posibles familias presentes, como en el caso de la ortoferrosilita (alta concentración de oxígeno en su fórmula mineral).

La información microquímica de las zonas con mayor densidad de partículas oscuras, muestran también la presencia de potasio en su composición, característica que junto al hierro metálico podrían tener algún potencial en el proceso Fischer Tropsch [204].

El análisis de imagen de la microfotografía TEM permitió establecer que el material presenta una distribución de partículas (oscuras) entre 9 y 70 nm, con una media aritmética de 28,5 nm y un valor de moda de 18,3nm. Estos rangos de tamaño de partícula son óptimos para varias aplicaciones catalíticas, donde el clúster metálico es la fase activa, lo cual pone de manifiesto el potencial del material reducido en cuanto a esta variable se refiere [206-207].

Además del proceso Fischer Tropsch, el material reducido podría llegar a tener actividad como catalizador en procesos del tipo Fenton Like para la degradación de fenol [203] o por qué no en la hidroxilación selectiva de benceno para obtener este mismo compuesto como se ha reportado en la literatura. [208].

Como aspecto complementario se realizó medida del área superficial al material reducido (1050°C, prueba TPR- H<sub>2</sub>) obteniéndose un valor de 6,4 m<sup>2</sup>/g. Este valor es bastante bajo comparado con muchos materiales usados como catalizadores, sin embargo es importante destacar que también hay catalizadores con baja área superficial que han demostrado ser activos [209].

### **3.3 Conclusiones de capítulo**

Los resultados obtenidos por la modificación del material concentrado (intercambio catiónico) permiten sugerir que el material posee cierta versatilidad en sus propiedades lo cual puede llegar a ser muy benéfico en su potencial uso como catalizador. Se evidenció en este trabajo la influencia que tienen los cationes de Ca,Na,K y H en la estabilidad térmica, acidez y basicidad de la estructura HEU.

Se evidenció que el material concentrado (Natzeo) puede llegar a tener potencial como precursor para la obtención de un catalizador con iones  $Fe^{3+}$ ,  $Fe^{2+}$  o  $Fe^0$ . Cuando el hierro se reduce hasta el estado metálico, el soporte permite la obtención de una buena dispersión de la fase metálica con un tamaño de la partícula metálica de orden nanométrico, pero con una baja área superficial.

El trabajo de caracterización fisicoquímica realizado puede servir de guía para el desarrollo de posteriores trabajos de optimización y aplicación del material.

A manera general se puede concluir que las formas H-Zeo y K-zeo presentan un mayor potencial para su uso en catálisis heterogénea. Esta apreciación se da principalmente por el hecho de alcanzar una mayor estabilidad estructural en altas temperaturas y por la accesibilidad de los reactivos hacia los sitios acido-base presentes en el material.

## Capítulo 4. Aplicaciones

Los resultados de evaluación catalítica, empleando el material concentrado en su forma natural (Natzeo) y modificada (intercambios catiónicos acuosos) como catalizador son presentados en este capítulo. La selección de las reacciones de trabajo se basó en las propiedades fisicoquímicas más importantes del material concentrado (Natzeo) que han sido resaltadas en los capítulos 2 y 3 (especialmente la presencia de sitios ácidos y el contenido de hierro), la revisión de aplicaciones encontradas en la literatura y no menos importante el equipamiento disponible en el laboratorio para la ejecución. Las dos reacciones seleccionadas para evaluar el potencial catalítico de la zeolita natural son:

- *Reducción catalítica selectiva de óxido nítrico (NO) con amoníaco y/o metano*

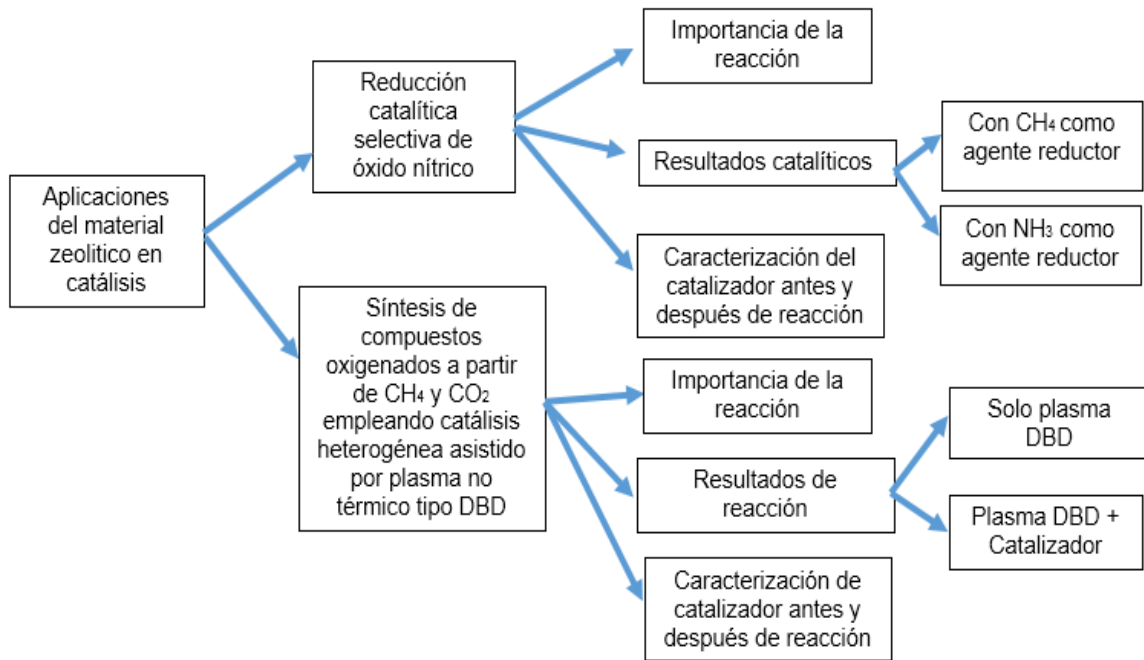
Se planteó el uso del material en su forma natural (Natzeo, el cual contiene iones de  $\text{Fe}^{3+}$  acorde con el análisis mössbauer), ésta última reducida hacia  $\text{Fe}^{2+}$ , forma protónica e intercambiada con iones de cobalto, como catalizadores para la reducción de NO hacia  $\text{N}_2$ . La presencia de sitios ácidos en el material para la absorción del agente reductor (amoníaco o metano) y el contenido de hierro (y su entorno químico en el material) presente en el material (dentro del rango encontrado en la literatura para esta reacción) fueron los aspectos tenidos en cuenta para la selección de la reacción [210-213].

- *Síntesis de compuestos oxigenados a partir de metano y dióxido de carbono empleando catálisis heterogénea asistida por plasma no térmico de descarga de barrera dieléctrica (DBD).*

Debido al hecho que las zeolitas sintéticas han mostrado tener un potencial como catalizadores para el reformado seco de metano en los procesos de catálisis heterogénea asistidos con plasma no térmico, y que el hierro ha mostrado ser uno de los elementos con mayor actividad para la obtención de metanol en esta misma reacción (usando plasma DBD), se planteó la hipótesis que el material concentrado rico en zeolitas y con presencia de hierro podría ser activo para la síntesis de compuestos oxigenados a partir del metano

y dióxido de carbono [214-217]. En la Figura 4-1 se presenta un esquema del trabajo realizado en esta sección.

**Figura 4-1:** Esquema del trabajo realizado sobre aplicaciones catalíticas usando el material zeolítico concentrado/modificado



Los resultados de evaluación catalítica de la zeolita natural en las 2 reacciones seleccionadas se presentan a continuación.

## 4.1 Reducción catalítica selectiva de Óxido nítrico

### 4.1.1 NOx y su problemática ambiental

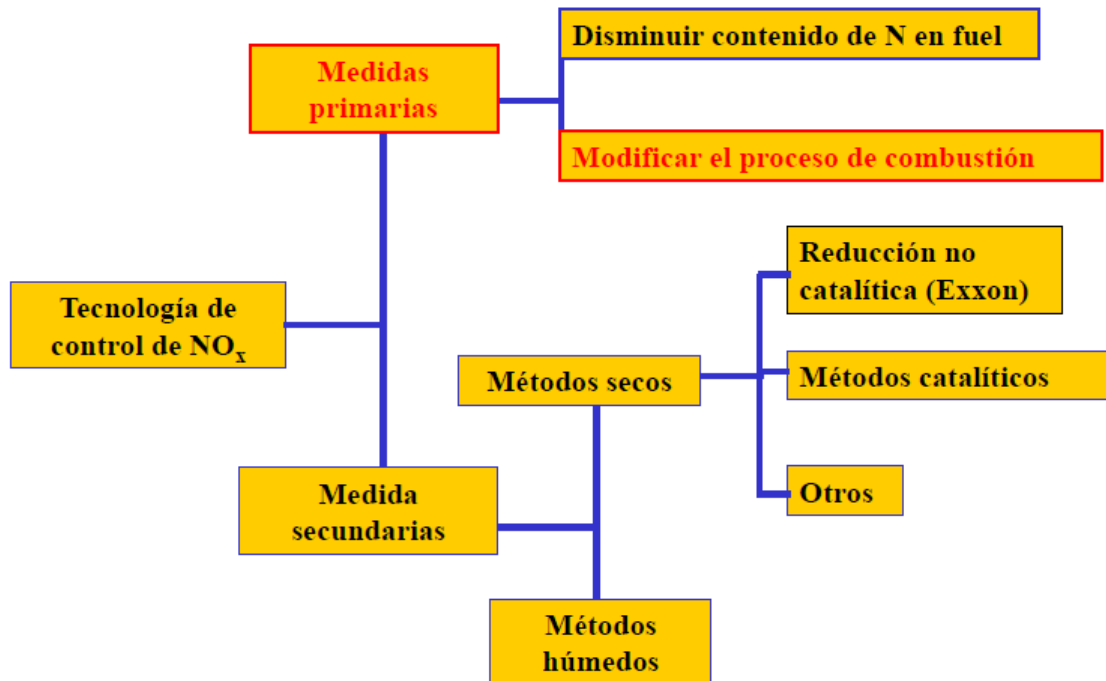
Los NOx Son compuestos formados a partir de nitrógeno y oxígeno. El proceso de formación más habitual de estos compuestos inorgánicos es la combustión a altas temperaturas (Principalmente transporte y la generación de energía), proceso en el que habitualmente el aire es el comburente. También se pueden formar por presencia de heteroátomos de nitrógeno en el combustible y en menor caso por la interacción de radicales de hidrocarburos con el nitrógeno del aire. El monóxido de nitrógeno (NO) y el dióxido de nitrógeno (NO<sub>2</sub>) constituyen dos de los óxidos de nitrógeno toxicológicamente más importantes al ser liberados a la biosfera. El nitrógeno puede formar óxidos con

diferentes estados de oxidación, pero sólo el  $N_2O$ ,  $NO$  y  $NO_2$  se encuentran en cantidades apreciables en las fuentes de generación ( $NO > 90\%$ ) [218-219].

Los principales efectos reconocidos de los  $NO_x$  sobre el entorno son: la formación de ozono a nivel del suelo (a partir de su reacción con radicales de hidrocarburos, oxígeno y luz), la formación de lluvia ácida (a partir de la hidratación del  $NO_2$  en  $HNO_2$  y  $HNO_3$  con la humedad del aire), la formación de smog (niebla fotoquímica). Los  $NO_x$  pueden llegar a ser partícipes en procesos de contaminación global como el efecto invernadero, la destrucción de la capa de ozono y, en últimas, el cambio climático. Tampoco puede despreciarse su posible papel en la aparición de enfermedades respiratorias en la población urbana [218-219].

El control de dichas sustancias se puede hacer antes o después del proceso de combustión tal como se aprecia en la Figura 4-2.

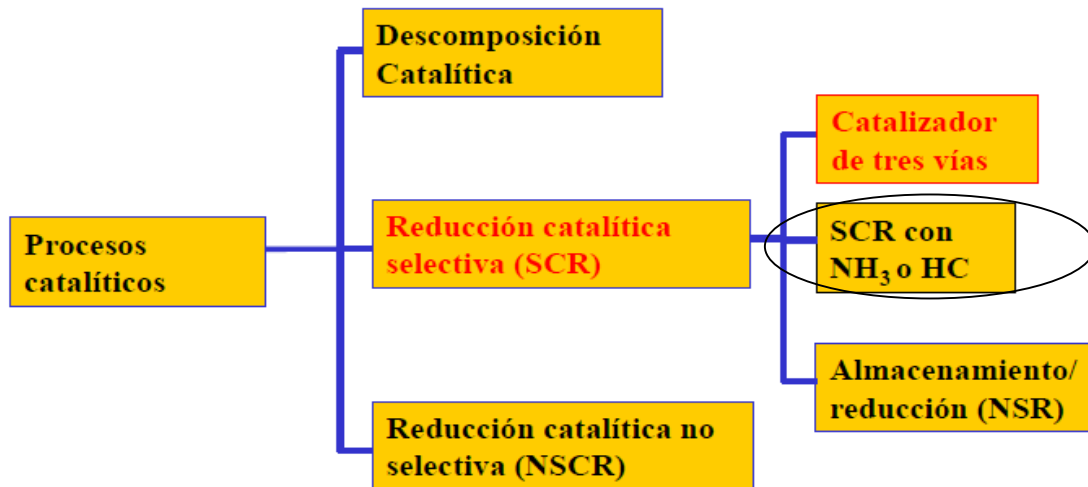
**Figura 4-2:** Esquema de las medidas para el control de los  $NO_x$



Fuente: [220]

Como ya se ha expresado con anterioridad, en el presente trabajo de investigación se hará uso de métodos catalíticos para el control de NOx. Las diferentes variantes catalíticas se pueden apreciar en el esquema presentado en la Figura 4-3.

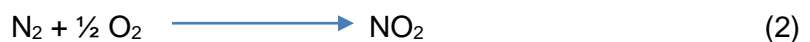
**Figura 4-3:** Esquema de los métodos catalíticos para el control de los NOx



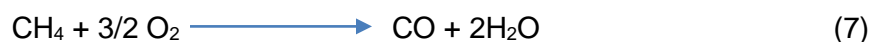
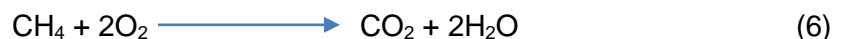
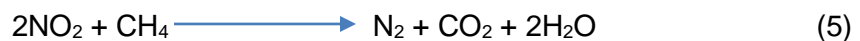
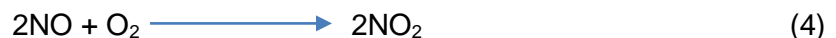
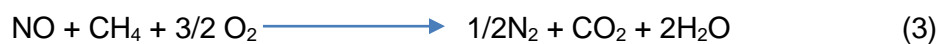
Fuente: [220]

Para el caso particular de este trabajo fue seleccionada la reducción catalítica selectiva (SCR) tanto con hidrocarburos (metano) como con amoníaco.

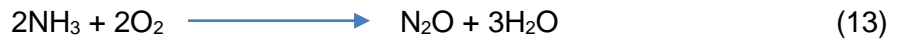
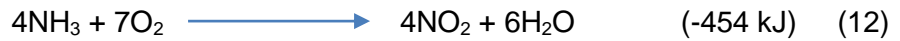
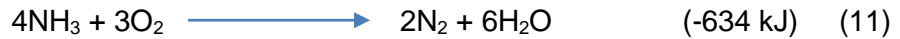
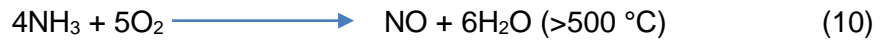
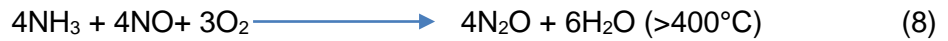
Las principales reacciones que intervienen en el proceso SCR se presentan a continuación [218-223]:



#### CH<sub>4</sub>-SCR



NH<sub>3</sub>-SCR



En el caso de las zeolitas existe un mecanismo que en general es aceptado por gran parte de los investigadores [223-225]. Tres etapas son aceptadas tanto para la reducción con hidrocarburos como con amoníaco.

Formación de NO<sub>2</sub> adsorbido sobre el sitio activo

Formación de especies temporales (nitritos y nitratos) con el agente reductor

Disociación de la especie temporal hacia la molécula de nitrógeno

En la primera etapa se busca la oxidación del NO para formar NO<sub>2</sub> adsorbido sobre el sitio activo (en una atmosfera rica en oxígeno). En esta etapa está plenamente demostrado el potencial de elementos de transición para generar la oxidación. En el caso de las zeolitas las formas intercambiadas con Fe, Cu y Co han mostrado ser activos para el proceso, sin embargo existe divergencia sobre el entorno químico del elemento para favorecer la reacción [226-228]. Sitios ácidos Brönsted de la zeolita clinoptilolita ha mostrado también capacidad para adsorber NO<sub>2</sub> cuando se usa propano como agente reductor [229].

La segunda etapa, la cual involucra la formación de especies temporales, presenta divergencias entre los diferentes agentes de reducción y el tipo de estructura zeolitica. En el caso de la reducción con amoníaco, se ha establecido la participación de los sitios ácidos Brönsted de la zeolita en el mecanismo de reacción. Se ha demostrado plenamente la adsorción del amoníaco sobre estos centros activos para formar NH<sub>4</sub> adsorbido. Tanto el NO<sub>2</sub> como el NH<sub>4</sub> interactúan para formar la especie temporal. En el caso de reducción con hidrocarburos los NO<sub>x</sub> forman especies nitratos las cuales interactúan con el hidrocarburo del entorno para generar una especie orgánica temporal con presencia de nitrógeno y oxígeno. En esta reacción el centro activo además de interactuar con los NO<sub>x</sub> debe hacerlo

con el hidrocarburo, lo cual es uno de los retos más importantes de la investigación, especialmente cuando se trabaja con metano [224-231].

En la tercera y última etapa la especie adsorbida interacciona con los reactantes (NO, O<sub>2</sub>) para liberar nitrógeno molecular como producto de reacción y dejar los sitios activos para arrancar un nuevo ciclo.

En condiciones reales de reacción también intervienen la presencia de compuestos de azufre y agua, los cuales pueden jugar un papel competitivo sobre los sitios activos, o afectar la actividad del catalizador. En este trabajo solo se ha introducido agua para medir el efecto de su presencia [221,223, 225].

#### **4.1.2 Descripción metodológica**

El proceso de investigación se inició con la exploración de la SCR con metano, debido a que este gas se encuentra presente en muchos de los efluentes donde se producen los NO<sub>x</sub> [220, 223,231]. Para esta reacción en particular se procedió a evaluar la zeolita natural en su forma ácida (H-zeo, debido a la posibilidad de aprovechamiento de los sitios ácidos para activar el CH<sub>4</sub>) e intercambiada con cobalto (Co-Zeo), en este último caso debido al potencial que se evidencia en la literatura para la activación del metano empleando otro tipo de estructuras zeolíticas [230,232,233].

El procedimiento para la obtención de la forma ácida del material es el mismo que se describió en el capítulo 3. En el caso del material con presencia de cobalto (Co-Zeo), se realizó un proceso de intercambio catiónico con reflujo. 1,5 g de material concentrado en su forma sódica (Na-Zeo) fueron adicionados a 150 ml de una solución de nitrato de cobalto 0,09M ((Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O R.A Chemical). El sistema fue mantenido en 70 °C durante un periodo de 20 horas, con agitación establecida en 300 rpm. Posteriormente el material se filtró y lavo con abundante agua destilada. Seguidamente se llevó a un proceso de secado a 60°C (12h) y se calcinó a 360°C en atmósfera de argón por un tiempo de 5 horas, utilizando una rampa de calentamiento de 2,5 °C/min [232].

En el caso de las reacciones con amoníaco se usó la forma protónica (igual procedimiento), el material natural (concentrado) sin ningún tratamiento y la forma protónica sometida a un



proceso de reducción en atmosfera de hidrógeno (10% $H_2$ /Argón) a 600°C y por un periodo de 2 horas. En este último caso se obtuvo un material donde el hierro está presente como  $Fe^{2+}$ , acorde con el análisis de resultados de TPR del capítulo 3. Este último tratamiento fue realizado con el fin de evaluar si hay alguna influencia del estado de oxidación del hierro en la reacción, puesto que existe divergencia en la literatura sobre este aspecto [30, 234,235]. La forma ácida estudiada fue codificada como H-zeo- $Fe^{3+}$  y la forma reducida como H-zeo- $Fe^{3+}$ .

Todos los catalizadores utilizados en reacción presentan un tamaño de grano entre la malla 40 y la malla 50 Tyler. Esta granulometría fue ajustada empleando una prensa manual para el conformado de una pastilla (6 Ton), que posteriormente fue triturada en un mortero de ágata.

### **Seguimiento de la reacción**

Para la reacción se utilizó un reactor de cuarzo de 10 mm de diámetro interno. El catalizador fue ubicado uniformemente sobre una frita de cuarzo en el centro del reactor. El suministro de gases al sistema fue hecho mediante controladores de flujo másico marca Brooks. Los gases empleados han sido suministrados a Linde Colombia S.S y Cryogas S.A. Termocuplas fueron ubicadas en una zona contigua a la cámara de reacción para chequear la temperatura en el sistema. La conversión de los reactivos fue seguida mediante espectroscopia de infrarrojos en un equipo Marca Thermo modelo Antaris IGS Analyzer, en una resolución de  $0,5\text{ cm}^{-1}$  y 32 scans. La banda de absorción presente en  $3010\text{ cm}^{-1} (\pm 5)$  fue usada para seguir la concentración de metano, mientras que para el NO y  $NH_3$  se utilizó las bandas presentes en  $1875\text{ cm}^{-1}$  y  $931\text{ cm}^{-1} (\pm 5)$ . Los cambios en la reacción fueron analizados entre 150 y 600 °C. La selectividad de los productos obtenidos no pudo ser cuantificada, ya que no se contó con todo el equipamiento disponible para tal fin (cromatógrafo de gases o analizador de quimioluminiscencia). Además del nitrógeno molecular se esperaba la presencia de  $N_2O$  como producto de reacción acorde con la reacción (18), sin embargo esta fase no se ve favorecida cuando Fe-Zeolitas son utilizadas en la reacción tal como se ha reportado en la literatura [221]. En cada temperatura establecida para la medición de la conversión, la reacción fue mantenida durante un tiempo de 1 hora. 10 minutos fue el tiempo programado en el horno para llegar a la siguiente temperatura de reacción. Las condiciones de reacción son presentadas en la Tabla 4-1.

**Tabla 4-1:** Condiciones empleadas para la reacción usando CH<sub>4</sub> como agente reductor

Test	Catalizador	Gas Balance	NO (ppm)	CH <sub>4</sub> (ppm)	H <sub>2</sub> O (%)	O <sub>2</sub> (%)	Flujo (ml/min)	Masa catalizador (mg)
1	H-Zeo-Fe <sup>3+</sup>	Argón	1000	4000	0,0	10,0	200,0	100,0
2	Co-Zeo	Argón	1000	4000	0,0	10,0	200,0	100,0

**Tabla 4-2:** Condiciones empleadas para la reacción usando NH<sub>3</sub> como agente reductor

Test	Catalizador	Gas Balance	NO (ppm)	NH <sub>3</sub> (ppm)	H <sub>2</sub> O (%)	O <sub>2</sub> (%)	Flujo (ml/min)	Masa catalizador (mg)
1	NatZeo	Argón	400	400	0,0	8,0	100,0	100,0
2	H-Zeo-Fe <sup>3+</sup>	Argón	400	400	0,0	8,0	100,0	100,0
3	H-Zeo (Fe <sup>2+</sup> )	Argón	400	400	0,0	8,0	100,0	100,0
4	H-Zeo-Fe <sup>3+</sup>	Argón	400	400	5,0	8,0	100,0	100,0

Algunos de los catalizadores usados fueron caracterizados mediante difracción de rayos X, espectroscopia de infrarrojos (FTIR), propiedades texturales y TPD-NH<sub>3</sub> a fin de explicar el comportamiento obtenido en reacción. La metodología empleada fue la misma a la ya descrita en el capítulo 2 y 3.

### 4.1.3 Resultados obtenidos

Como se expresó en la descripción metodológica, inicialmente fue evaluada la reacción empleando metano como agente reductor. La relación CH<sub>4</sub>:NO<sub>x</sub> es la típica usada en la literatura [232-237]. Los resultados de conversión de los dos test realizados son presentados en las Figuras 4-4 y 4-5.

Figura 4-4: Conversión de NO empleando CH<sub>4</sub> como agente reductor

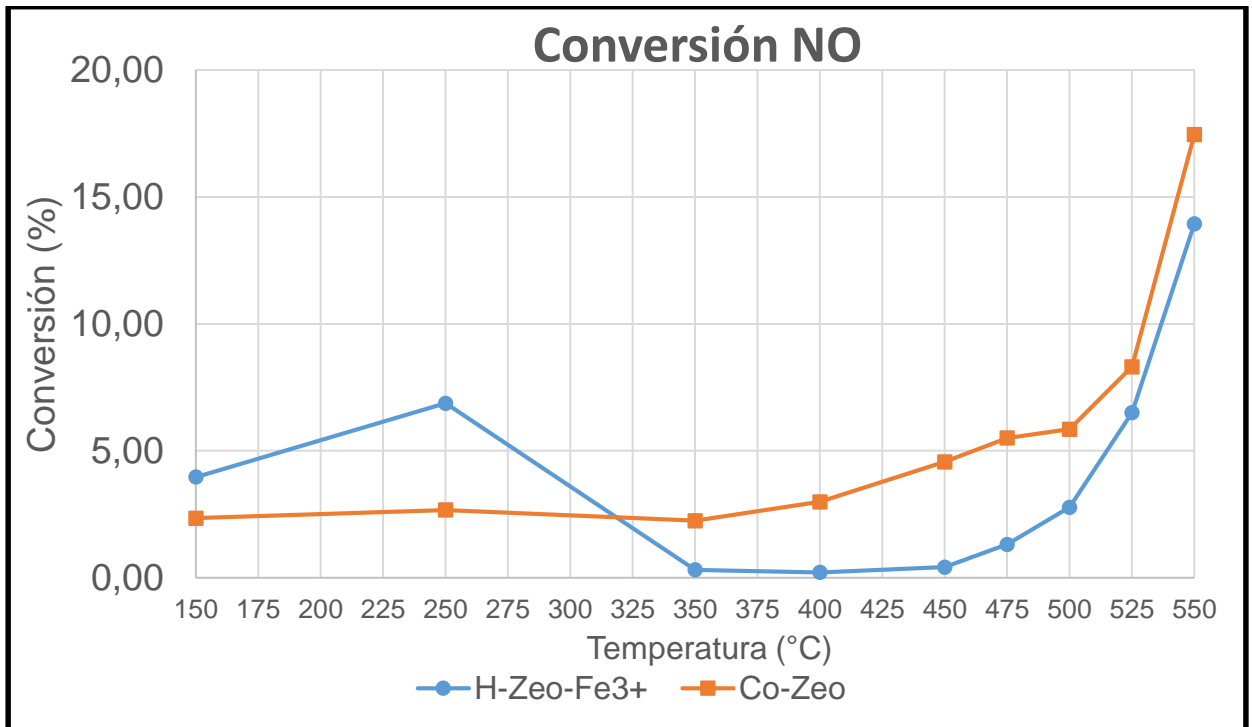
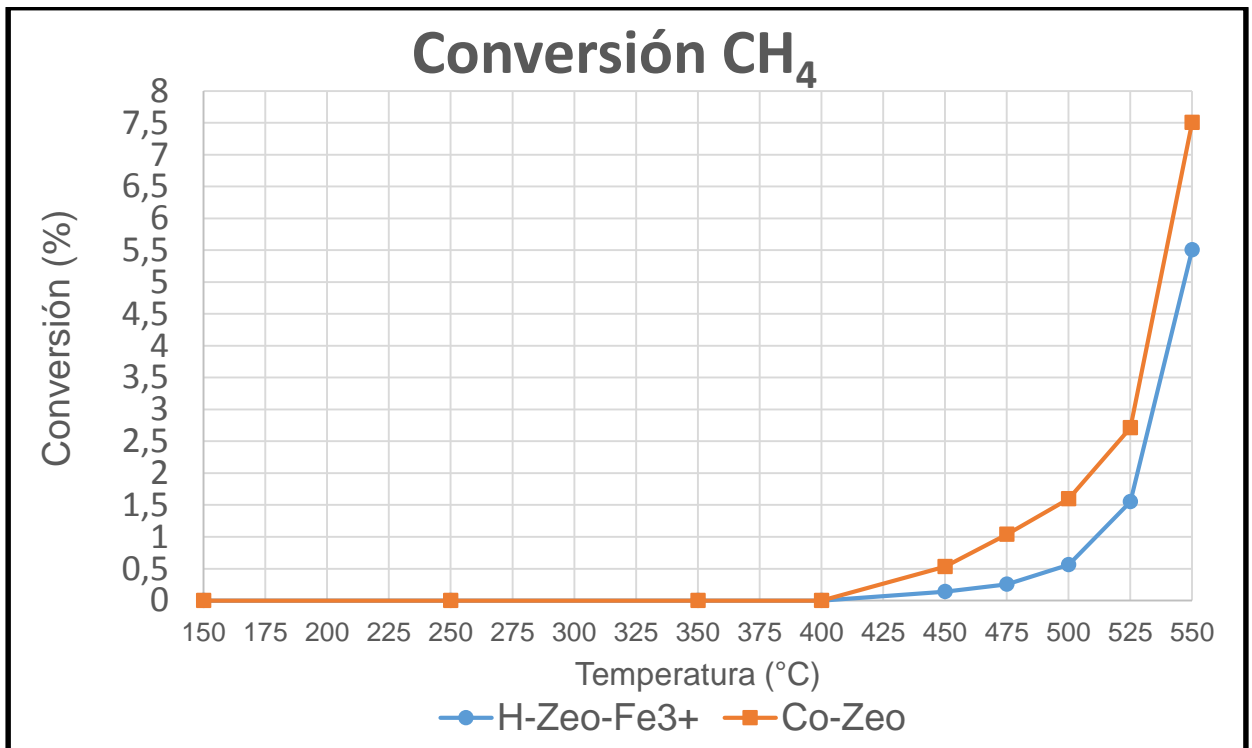


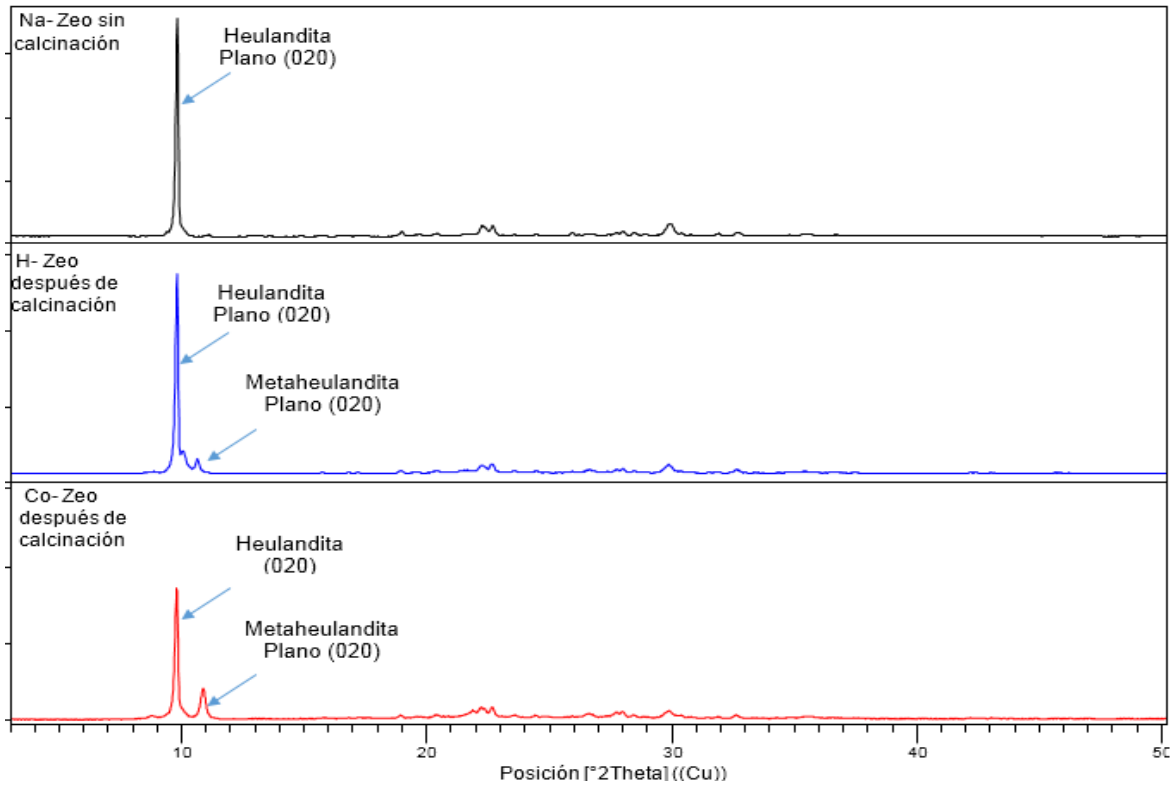
Figura 4-5: Conversión de metano en la reacción de reducción catalítica selectiva de NO



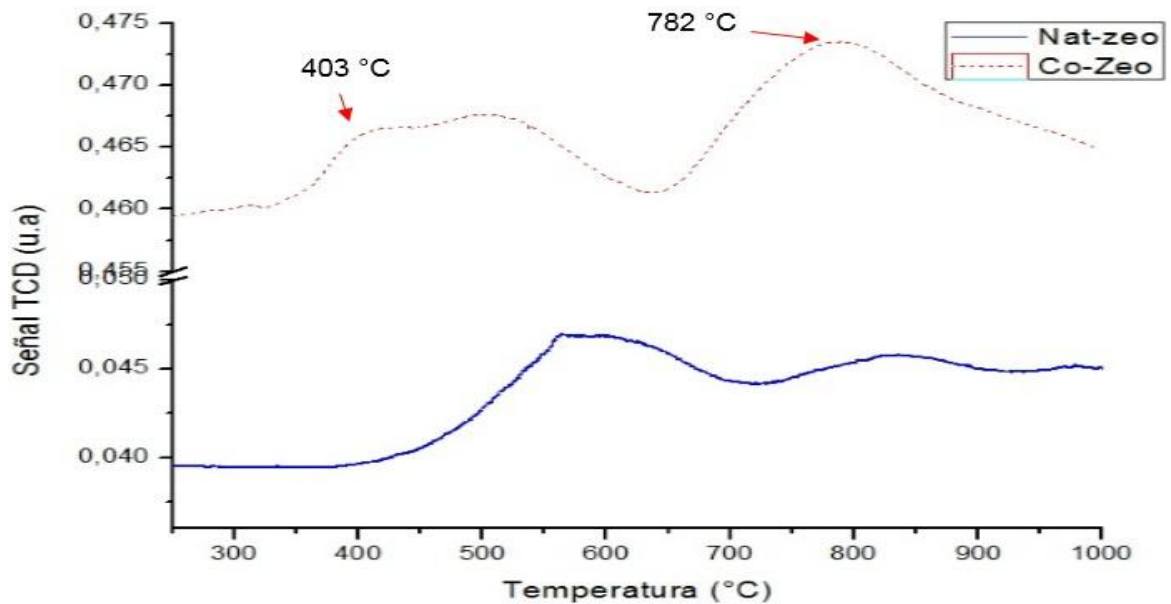
La primera reacción que se hizo fue realizada con la zeolita en su forma protónica (H-Zeo-Fe<sup>3+</sup>). Como se puede ver en la figura 4-4 y 4-5, la conversión de NO (13,9% como máximo en 550 °C) a una velocidad espacial de 54500 h<sup>-1</sup> (valor ajustado a condiciones reales de operación) es bastante baja comparada con otros reportes encontrados en la literatura [232,236]. Este hecho podría estar asociado a la baja conversión de metano (y su rol para formación de intermediarios) como agente reductor (5,5% en 550°C), ya que se ha demostrado que con otra clase de hidrocarburos como el propano y el isobutano el hierro presente en la zeolita como Fe<sup>3+</sup> ha mostrado ser muy activo para la SCR de NO [237]. Este último hecho permite sugerir que la presencia de acidez del material H-Zeo-Fe<sup>3+</sup> no tiene influencia para la activación de la molécula de metano, por tanto se hace necesario la introducción de alguna fase adicional para tal fin.

A fin de poder mejorar la conversión de metano, se adicionó el cobalto como catión de intercambio al material natural (acorde con la revisión de la literatura). Los resultados obtenidos (Figura 4-4 y 4-5) dejan ver que con la adición del cobalto (Co-Zeo) se logró incrementar la conversión de los reactivos, sin embargo esto valores alcanzados (17,5% de NO y 7,5% CH<sub>4</sub>) aún siguen siendo muy bajos en comparación con otros catalizadores reportados en la literatura [232,236]. La alta velocidad espacial, modificación estructural de la zeolita (Co-Zeo) o el entorno químico del cobalto después de intercambio y calcinación podrían afectar el comportamiento en reacción [238]. Las técnicas DRX y TPR-H<sub>2</sub> fueron usadas para caracterizar el catalizador. Los resultados se presentan en las Figuras 4-6 y 4-7.

**Figura 4-6:** Comparación de patrones de difracción rayos X de la zeolita natural intercambiada con sodio, Co-Zeo (calcinada argón 360 °C) y H-Zeo-Fe<sup>3+</sup> (calcinada aire 360 °C)



**Figura 4-7:** Perfil TPR-H<sub>2</sub> del material natural (Natzeo) e intercambiado con cobalto



En los patrones de difracción de la Figura 4-6 se aprecia que luego del proceso de calcinación hay una disminución en la intensidad del plano de reflexión (020) de la zeolita especialmente para la forma intercambiada con Cobalto. Este hecho es debido a la transformación de la estructura HEU a una fase metaestable conocida como metaheulandita (Ver análisis de Figuras 2-22 y 3-2 para más información). Esta nueva fase guarda mucha similitud con la estructura HEU. Se diferencia del material original en que la distancia interplanar para el plano (020) es más pequeña, lo cual implica que hay una contracción y/o disminución del área transversal de los canales de acceso del material (reducción del área transversal efectiva del canal principal de 3,7Å a 2,0Å).

Este nuevo aspecto puede llegar a limitar la difusión de las moléculas de reactivos ( $\text{CH}_4$ : 3,8Å y  $\text{NO}$ : 3,2Å) al interior de los canales del material donde están presentes la mayor parte de los centros ácidos de la zeolita e incluso de iones de hierro  $\text{Fe}^{3+}$  como posibles centros activos para la reacción [237].

El efecto más marcado en la pérdida de la estructura HEU para la forma intercambiada con cobalto podría estar asociado al tipo de sitio preferencial (existe 4 opciones para esta estructura) donde ha quedado ubicado luego del proceso de intercambio y del tipo de coordinación del catión cobalto con la estructura y las moléculas de agua al interior de los canales del material. Este aspecto está documentado en la literatura y ya fue descrito en el capítulo 3, donde fue evidenciado que la forma cálcica afecta significativamente la estabilidad estructural [23-189].

La reducción del cobalto mediante TPR-  $\text{H}_2$  es reportada en la literatura en tres clases de eventos. El primer evento se da en temperaturas cercanas a los 400 °C y está asociado a iones  $\text{Co}^{3+}$  y  $\text{Co}^{2+}$  presentes en la fase  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ; El segundo evento se da entre 600 y 640°C y ha sido asignado a la presencia de iones de  $\text{Co}^{2+}$  en compuestos  $\text{CoO}_x$  en los canales y cavidades de una zeolita; y el tercer evento se da arriba de 700°C el cual ha sido asignado a la presencia de cobalto como catión de intercambio ( $\text{Co}^{2+}$ ) en la zeolita [238-239].

Para el caso del material intercambiado con cobalto se observa en el perfil de reducción de la figura 4-7, dos cambios significativos en comparación con el perfil obtenido para material natural (con solo presencia de hierro). La primera diferencia es la aparición de un nuevo evento en 403°C el cual podría asociarse a la presencia de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  en la superficie

externa de la zeolita (reducción de  $\text{Co}^{3+}$ ). La segunda diferencia se da a la temperatura de  $782^\circ\text{C}$ , en este evento se puede apreciar una señal mucho más intensa que la obtenida para la zeolita natural, lo cual podría estar asociada a la presencia de iones cobalto en otro ambiente químico dentro del material, por la temperatura del evento podría tratarse de  $\text{Co}^{2+}$  presente como catión de intercambio en la estructura HEU.

Acorde con el análisis del estado de oxidación del material intercambiado mediante TPR, se puede inferir que el cobalto se encuentra principalmente como  $\text{Co}^{2+}$ . Este estado de oxidación ha mostrado mayor actividad para la HC-SCR de  $\text{NO}_x$  con otras zeolitas [238-239], por tanto se podría pensar que el catalizador a base de zeolita natural (Co-Zeo) bajo las condiciones de conformado y operación utilizados para la reducción selectiva de NO, se ve afectado significativamente por los cambios de la estructura HEU, producto del tratamiento de calcinación.

Debido a que los resultados obtenidos con  $\text{CH}_4$  como agente reductor, mostraron poca actividad, se procedió a explorar la actividad de los catalizadores (ver Tabla 4-2) con amoníaco como agente reductor. La relación de  $\text{NH}_3:\text{NO}$  fue establecida según la estequiometría de la reacción (8). Las concentraciones y el flujo de reacción (velocidad espacial de  $27250 \text{ h}^{-1}$ ) fueron ajustadas a unas condiciones intermedias de emisión de efluentes gaseosos [218]. Las Figuras 4-8 y 4-9 muestran los resultados de conversión de NO y  $\text{NH}_3$ .

Figura 4-8: Conversión de NO usando amoniaco como agente reductor

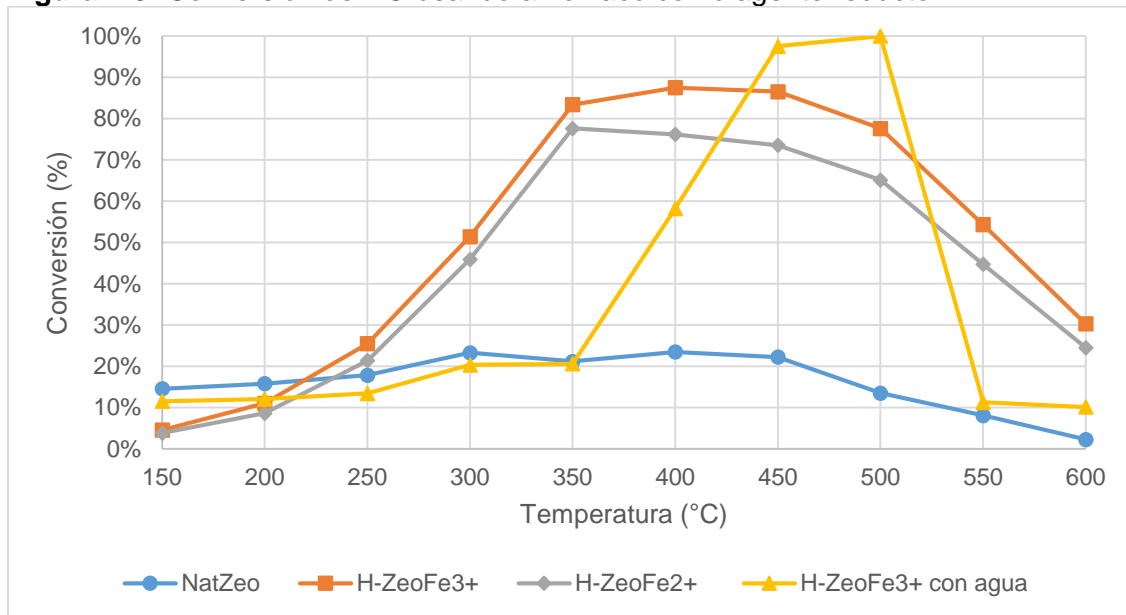
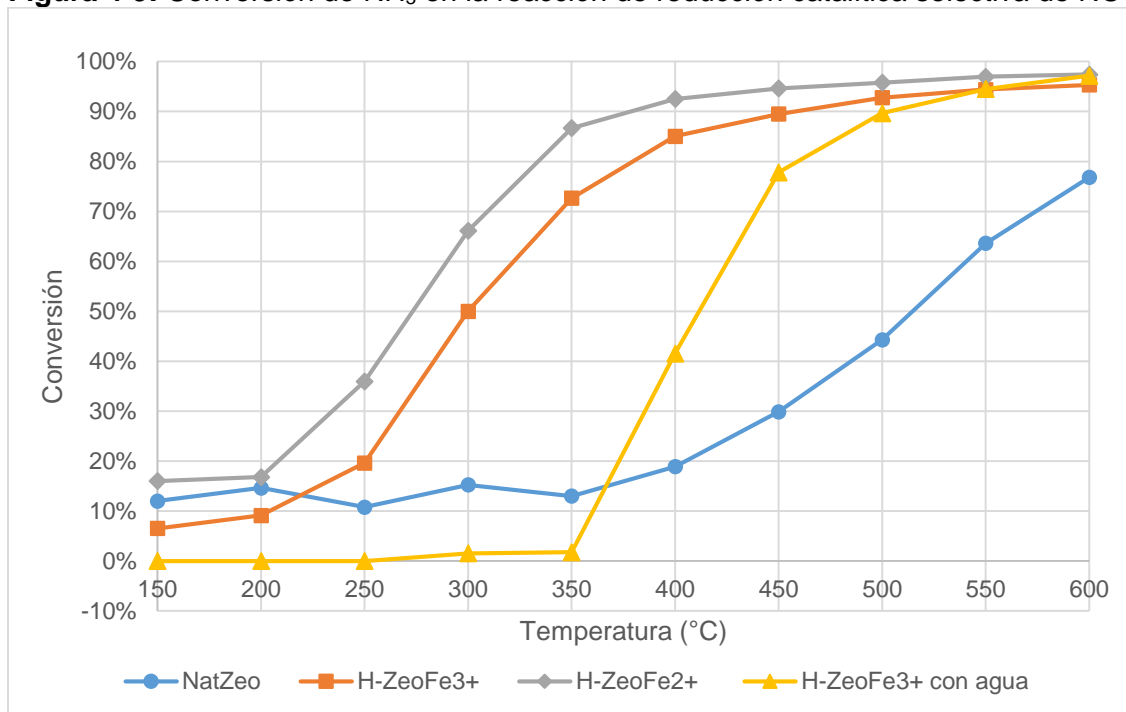


Figura 4-9: Conversión de NH<sub>3</sub> en la reacción de reducción catalítica selectiva de NO



Los catalizadores fueron evaluados en el orden numérico presentado en la Tabla 4-2. El primer test fue hecho con la zeolita natural (Natzeo) sin ningún tratamiento y sin presencia de vapor de agua, esto con el fin de explorar el potencial del hierro y de la acidez del



material como centros activos, acorde con el mecanismo de reacción establecido ya descrito. Los resultados obtenidos (Figura 4-8 y 4-9) muestran que a pesar de que hay actividad, la conversión de NO obtenida es baja en comparación con reportes de la literatura [30,84-89]. Aunque la conversión de NH<sub>3</sub> se ve favorecida arriba de 400°C este hecho está asociado más a un efecto térmico que catalítico acorde con lo descrito en la literatura y a lo planteado en la reacción (11) [218-222].

La zeolita en su forma protónica (H-zeo-Fe<sup>3+</sup>) fue usada como catalizador (test 2). El objetivo establecido fue evaluar si incrementando la acidez del material se ve favorecida la actividad catalítica. Como se puede ver en las Figuras 4-8 y 4-9, efectivamente esta estrategia generó un cambio significativo en la conversión de ambos reactivos (88% para NO y 85% para NH<sub>3</sub> en 400°C). Sin embargo es importante aclarar que para esta prueba no se usó vapor de agua.

En la literatura no existe claridad sobre el efecto del estado de oxidación del hierro en la actividad del catalizador. Para verificar dicho efecto se realizaron pruebas catalíticas con el hierro en estados de oxidación +2 y +3 [30, 227,231]. En este caso la zeolita en su forma protónica (con presencia de Fe<sup>3+</sup>) fue sometida a un proceso de reducción acorde con lo descrito en la metodología. Este test también fue realizado sin presencia de agua. Los resultados del test catalítico muestran (Figuras 4-8 y 4-9) una ligera disminución de la conversión de NO con respecto al catalizador con presencia de Fe<sup>3+</sup>, sin embargo para el caso del NH<sub>3</sub> se da un efecto contrario. Aun así el resultado obtenido es bastante satisfactorio, dejando como conclusión que el hierro puede catalizar la reacción tanto como Fe<sup>2+</sup> como Fe<sup>3+</sup>.

Una prueba adicional (test 4 de Tabla 4-2) fue realizada empleando vapor de agua en la corriente gaseosa a fin de ajustar la reacción hacia condiciones reales de trabajo. Para este caso se seleccionó la zeolita en su forma protónica como catalizador (H-zeo-Fe<sup>3+</sup>), ya que fue con este material que se obtuvo una mayor conversión de NO. Igualmente con este material no se debe hacer tratamiento de reducción, lo cual es una ventaja a la hora de seleccionar el catalizador.

La presencia de vapor de agua en la corriente gaseosa puede afectar considerablemente la actividad catalítica de algunas zeolitas [240-243]. Sin embargo como se puede observar

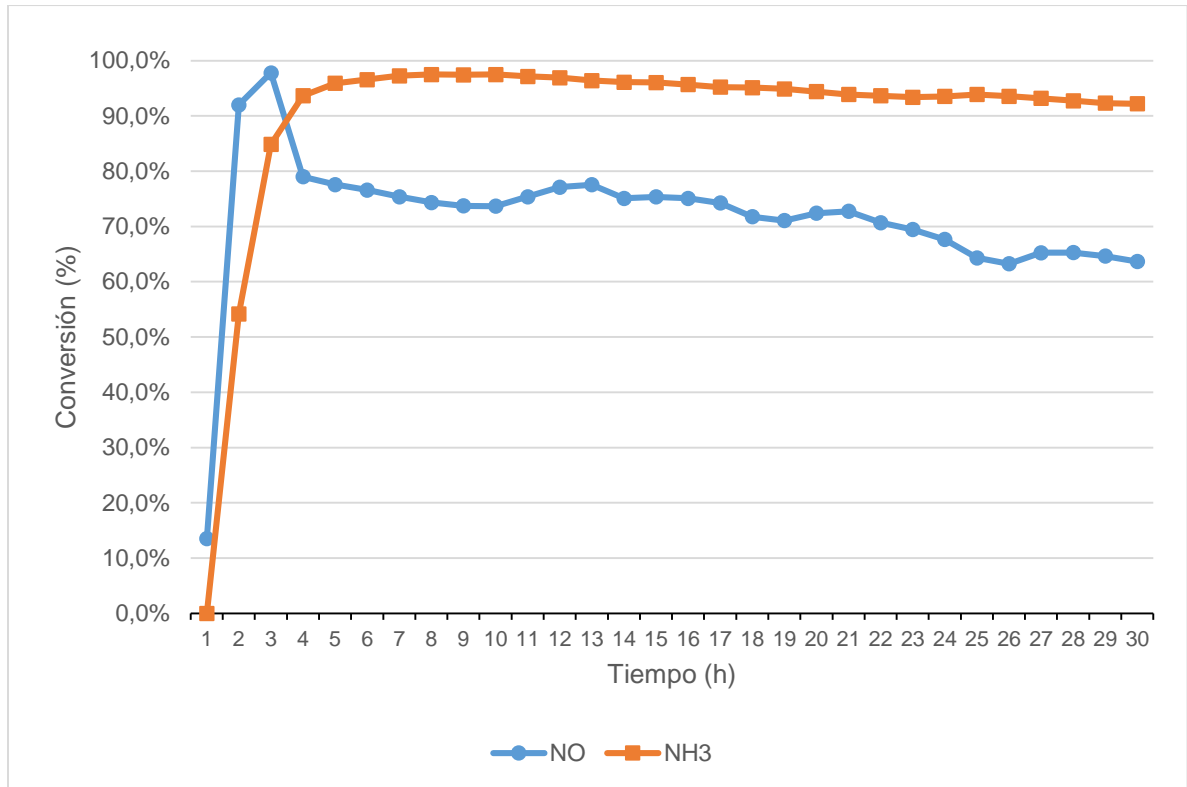
en los resultados de la Figuras 4-8, la presencia de agua favoreció la conversión de NO, alcanzándose una eliminación del 99% en 500°C. En el caso del amoníaco, al parecer se puede estar presentando un caso de adsorción competitiva con el agua sobre los sitios ácidos Brönsted de la zeolita [240-241], ya que se aprecia una ligera disminución en la conversión de dicha fase (respecto al test 2), en temperaturas inferiores a los 500°C. Este resultado obtenido parece ser promisorio para los catalizadores de la reacción de SCR conformados a partir de la zeolita natural usada en este estudio si se compara con otros resultados reportados en la literatura (ver Tabla 4-3), especialmente para aplicaciones entre 450°C y 550 °C.

**Tabla 4-3:** Comparativo de resultados de conversión catalítica de NO en presencia de NH<sub>3</sub>

Catalizador	Reactivos	Flujo (ml/min)	Masa de catalizador (mg)	% Conv.	T <sub>imas</sub> (°C)	Ref.
H-Zeo Fe <sup>3+</sup>	NO=NH <sub>3</sub> :400ppm, O <sub>2</sub> : 8,0% ;H <sub>2</sub> O: 5,0% Balance Ar	100	100,0	98	450	Este trabajo
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -WO <sub>3</sub> / TiO <sub>2</sub> .	NO=NH <sub>3</sub> :500ppm O <sub>2</sub> : 4,0% Balance N <sub>2</sub>	315,0	460,0	98,0	375	[244]
Fe-ZSM-5	NO=NH <sub>3</sub> :1000 ppm O <sub>2</sub> :8,0%; CO <sub>2</sub> :10,0% H <sub>2</sub> O: 8,0% Balance N <sub>2</sub>	5000	1000,0	175	350	[245]
Vermiculita	NO=NH <sub>3</sub> :2500ppm, O <sub>2</sub> : 2,5% Balance He	40,0	100,0	80,0	500	[246]
Flogopita	NO=NH <sub>3</sub> :2500ppm, O <sub>2</sub> : 2,5% Balance He	40,0	100,0	58,0	600	[246]
Esmectita pilareada con Zr	NO=NH <sub>3</sub> :2500ppm, O <sub>2</sub> : 2,5% Balance He	40,0	200,0	82,0	363	[247]
5% Fe-Y	NO=NH <sub>3</sub> :250ppm , O <sub>2</sub> : 9,0% Balance N <sub>2</sub>	1000,0	500	98,0	300	[248]
Fe -ZSM5	NO=NH <sub>3</sub> :500ppm O <sub>2</sub> : 5,0% Balance N <sub>2</sub>	500,0	50,0	88,0	350	[249]

A fin de establecer si el catalizador H-zeo-Fe<sup>3+</sup> es estable para la reacción (largos periodos de trabajo), se procedió a realizar un test de durabilidad, empleando las mismas condiciones del test 4, excepto por la temperatura de reacción la cual fue ajustada en 450°C. Los resultados del test catalítico son presentados en la Figura 4-10.

**Figura 4-10:** Test de durabilidad para la reacción SCR usando amoniaco como agente reductor y el catalizador H-zeo-Fe<sup>3+</sup>

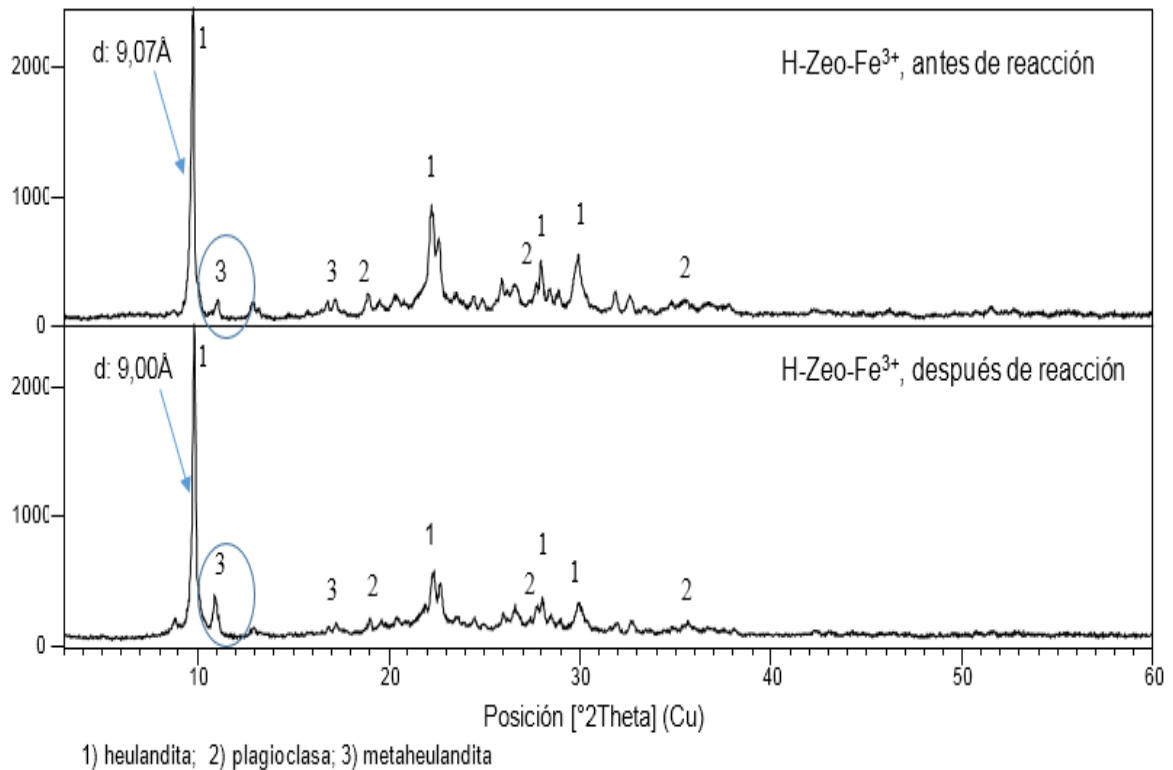


De los resultados de la figura 4-10 se puede resaltar tres etapas. El primero de ellos se da durante las dos primeras horas de reacción. Se evidencia un incremento constante en la conversión del catalizador. Este hecho podría estar asociado a la estabilización del sistema (calentamiento del horno). Una segunda etapa se aprecia entre la segunda y la cuarta hora de reacción. En esta etapa se alcanza la más alta velocidad de reacción, lográndose una conversión superior al 90% para ambos reactivos gaseosos. En la tercera y última etapa (después de la cuarta hora de reacción) se evidencia un decaimiento en la conversión del NO y de NH<sub>3</sub>, con un efecto más marcado para el monóxido de nitrógeno. Esta tendencia parece ser frecuente en catalizadores elaborados a partir de materiales de origen natural y en algunas zeolitas [250-252]. Dos causas podrían estar asociadas a este hecho, la desactivación de los sitios de adsorción del NO/NH<sub>3</sub> y la degradación de la estructura por efectos del agua y del tiempo de reacción.

A fin de corroborar los planteamientos anteriores, difracción de rayos X, espectroscopia de infrarrojos, TPD-NH<sub>3</sub> y adsorción de nitrógeno a 77 K fueron usados para establecer

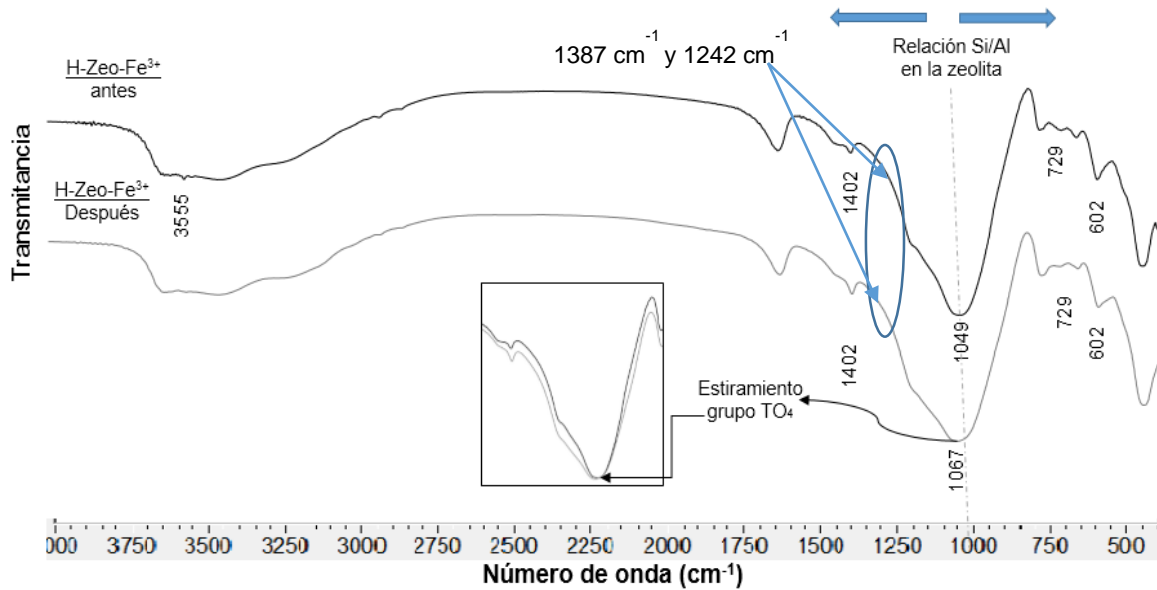
variaciones estructurales, relación Si/Al, presencia de nuevos enlaces (fases depositadas), acidez y cambios texturales en el catalizador H-zeo-Fe<sup>3+</sup> durante la reacción. Los resultados son presentados en las Figuras 4-11 y 4-12, y en las Tablas 4-4 y 4-5.

**Figura 4-11:** Patrón de difracción de rayos X del catalizador H-zeo-Fe<sup>3+</sup> antes y después del test de durabilidad



La comparación de los patrones de difracción de rayos X presentados en la Figura 4-11 deja ver que después de las 30 horas de reacción si hay variaciones estructurales en el catalizador. Dos aspectos son evidentes en el material, el primero de ellos es un incremento de la fase metaheulandita (incremento de la señal en 2θ igual a 10,9°), la cual es formada a partir de la heulandita de baja estabilidad térmica (como ya se ha descrito en los capítulos anteriores). El segundo aspecto es la disminución de la distancia interplanar del plano (020) de la heulandita de 9,07Å a 9,00 Å. Los dos cambios evidenciados conllevan a una disminución del área transversal de los canales de la zeolita, afectando la difusión de los reactivos hacia los centros activos del catalizador. Este hecho puede explicar en parte la disminución de la conversión de NO.

**Figura 4-12:** Espectro FTIR del catalizador H-Zeo-Fe<sup>3+</sup> antes y después del test de durabilidad



Al comparar los espectros FTIR presentados en la figura 4-12 no se evidencia la presencia de nuevas bandas en el catalizador. Este aspecto resulta de gran importancia debido a que de esta forma se descarta la presencia de fases depositadas en el catalizador y que afectan la actividad del catalizador, especialmente la formación de nitrato de amonio (depósito sólido superficial) [253]. La ausencia de la banda en 1387 cm<sup>-1</sup> y 1242 cm<sup>-1</sup> descarta la presencia de los iones nitratos (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) y nitritos (NO<sub>2</sub><sup>-</sup>) en el catalizador usado [254,255].

La banda en 1402 cm<sup>-1</sup> está asociada a la vibración de los iones amonio en el catalizador y está presente antes y después del test de durabilidad [255]. La presencia de estos iones antes de reacción, está asociado al proceso de intercambio catiónico y a la baja temperatura de calcinación usada (360°C por 6 h) la cual no es suficiente para su descomposición total hacia NH<sub>3</sub>. En el caso del material después de reacción (450°C y 30 h) se evidencia un pequeño incremento en la intensidad de la banda de vibración del ion NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, este hecho podría estar asociado a la formación del mismo (adsorción de NH<sub>3</sub>) sobre los sitios Brönsted de la zeolita al final del proceso de reacción.

De la Figura 4-12 también se puede apreciar cambios en la banda de vibración asociada al grupo TO<sub>4</sub> (T puede ser Si o Al) de la estructura HEU, observada entre 1020 cm<sup>-1</sup> y 1070 cm<sup>-1</sup> [170]. Mozgawa et al [170] lograron correlacionar el desplazamiento de esta banda

con la relación Si/Al de la zeolita. Se estableció para la estructura HEU que a mayor contenido de silicio existe un desplazamiento de la banda en dirección del infrarrojo cercano, mientras que un incremento en el contenido de aluminio conllevará a un desplazamiento en dirección al infrarrojo lejano. Al comparar las bandas TO4 del material antes y después de reacción se puede observar que la banda en el catalizador usado, se ha desplazado desde  $1049\text{ cm}^{-1}$  a  $1067\text{ cm}^{-1}$ , hecho que permite inferir que el material ha sufrido un proceso de desaluminización permitiendo así el incremento de la relación Si/Al.

La presencia de vapor de agua y las altas temperaturas de reacción han sido asociadas en la literatura como los factores responsables de la desaluminización. Este hecho puede traer consigo la reducción de los sitios ácidos Brønsted y la degradación estructural/textural de la zeolita, lo cual puede afectar la actividad del catalizador [243,244,253]. Esta afirmación guarda correlación con el resultado de la Figura 4-12 y el análisis de DRX realizado al catalizador usado. De igual manera este hecho podría ser ocasionado por la destrucción o degradación parcial de la estructura HEU, este último hecho se soporta por el ensanchamiento de la banda de vibración TO4 después de reacción (Ver Figura 4-12).

A fin de corroborar los efectos de la desaluminización (confirmados por FTIR), de gradación y modificación estructural del catalizadores, se realizaron análisis asociados con los parámetros texturales y la acidez, las técnicas de adsorción de  $\text{N}_2$  a 77K y de desorción a temperatura programada de amoníaco (TPD- $\text{NH}_3$ ) fueron realizadas. Ver Tablas 4-4 y 4-5.

**Tabla 4-4:** Parámetros texturales de H-Zeo- $\text{Fe}^{3+}$  antes y después del test de durabilidad

Ítem	Área superficial BET ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Área de microporos ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) t-plot	Área de macro poro ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) t-plot	Volumen de microporo ( $\text{cm}^3/\text{g}$ ) t-plot	Ancho promedio de poro (Å) (4V/A por BET)	Volumen total de poro ( $\text{cm}^3/\text{g}$ ) P/Po = 0.993282056
Antes de reacción	28,28	2,58	25,70	0,001539	124,5	0,088045
Después de reacción	26,94	5,59	21,35	0.003091	136,7	0.092101

De la Tabla 4-4 se puede apreciar que luego del test de durabilidad el catalizador sufre una ligera reducción del área superficial. Este hecho puede estar asociado a los cambios estructurales de la zeolita (acorde con el análisis de DRX de la figura 4-11) que dificultan el ingreso del N<sub>2</sub> a los canales de la zeolita. De igual forma, se observan cambios importantes en los demás parámetros texturales, se aprecia el aumento del área de microporos, el ancho promedio de poro y volumen total de poro. Estos cambios podrían estar asociados al proceso de desaluminización descrito anteriormente en el análisis de FTIR.

Moreno González, en su trabajo de tesis expresa que la reducción de NO<sub>x</sub> posiblemente se ve favorecida en los materiales de poro pequeño como la chabazita (áreas transversales en los canales de la estructura CHA <5 Å); en estos pequeños volúmenes de interacción se ven favorecidos la formación de los intermediarios de reacción y por ende la RCS de NO<sub>x</sub> [253]. Para el caso del presente trabajo, el aumento del tamaño y volumen de poro debido a la desaluminización, va en contra del planteamiento descrito por Moreno González, por tanto se podría pensar en la influencia de esta variable en el resultado de conversión presentado en la Figura 4-10.

**Tabla 4-5:** Acidez del catalizador H-Zeo-Fe<sup>3+</sup> antes y después del test de durabilidad (TPD-NH<sub>3</sub>)

Ítem	Desorción por sitios ácidos débiles (μmol NH <sub>3</sub> /g)	Desorción por sitios ácidos fuertes (μmol NH <sub>3</sub> /g)	Total desorción (μmol NH <sub>3</sub> /g)
Antes de reacción	1099	1610	2709
Después de reacción	665	156	821

Los valores asociados a la acidez del material que son presentados en la Tabla 4-5 permiten comprobar que el proceso de desaluminización y la formación de metaheulandita efectivamente contribuyen a disminuir el valor de esta medida. La desaluminización podría ser responsable de una disminución de los centros ácidos del catalizador, afectado el mecanismo de reacción (disminuyendo los sitios activos para el NH<sub>3</sub>) y por ende la eficiencia del catalizador. En el caso de la metaheulandita su efecto podría deberse a la dificultad que tendría la molécula sonda (NH<sub>3</sub>: 2,8 Å) para difundirse por los canales de la metaheulandita (entre 2 y 3,7 Å).

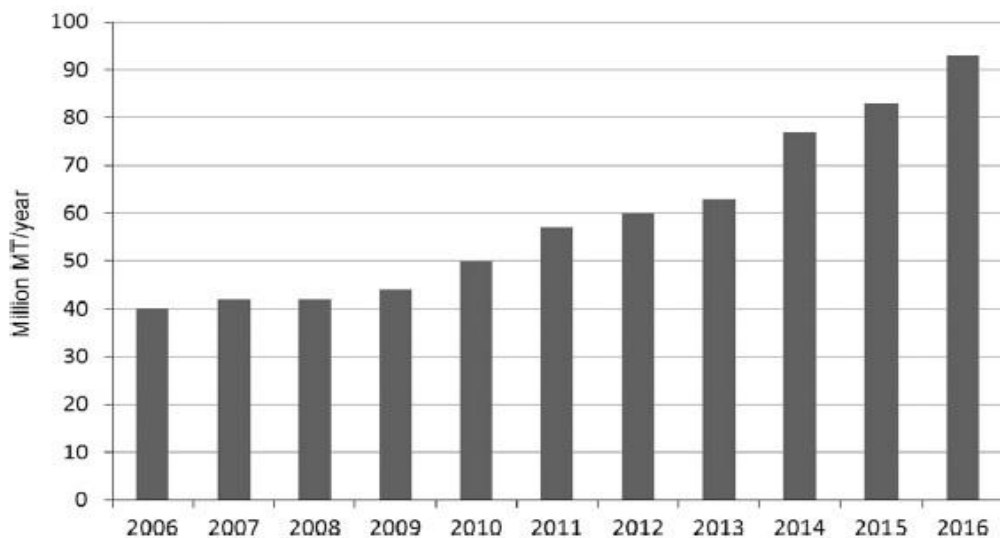
## **4.2 Síntesis de compuestos oxigenados a partir de metano y dióxido de carbono usando catálisis heterogénea asistida por plasma no térmico**

### **4.2.1 Importancia de la reacción**

Los compuestos químicos oxigenados juegan un rol muy importante en la sociedad actual. Metanol, ácido acético, formaldehído o acetona son algunos de estos compuestos de gran importancia como fuente de energía o como materia prima para la síntesis de un gran número de productos de valor agregado [254-257]. Dentro del conjunto de compuestos oxigenados el metanol puede ser considerado como la fase de mayor interés hoy día, puesto que es la materia prima para la obtención de otros oxigenados y porque ha venido ganado terreno dentro del campo de los combustibles [257-258].

Los requerimientos de compuestos oxigenados y especialmente de metanol han venido aumentado considerablemente. Ali et al. en su trabajo de revisión ponen de manifiesto este hecho [257]. La Figura 4-13 muestra la tendencia en la demanda de metanol para la última década acorde con el trabajo realizado por estos autores.

**Figura 4-13:** Tendencia en la demanda de metanol para el periodo 2006-2016



Fuente: [257]



La principal ruta para la obtención de metanol en la actualidad es a través de un proceso de dos etapas, siendo el gas natural la principal materia prima en el proceso [257-258]. La primera etapa consiste en la obtención de gas de síntesis ( $\text{CO} + \text{H}_2$ ) a través de la ruta del reformado de metano (reformado con vapor principalmente), proceso que se lleva a cabo a altas temperaturas de operación y equipamiento robusto para la operación. La segunda etapa es el proceso de síntesis como tal, se trabaja a más baja temperatura (200-300 °C) pero requiere de altas presiones de operación (>50 bar) [257-258].

La obtención de una ruta directa y eficiente para la obtención de metanol ha sido objeto de estudio durante mucho tiempo [259]. El principal objetivo de obtener una nueva ruta está asociado al alto costo de la obtención del gas de síntesis (cerca del 70% del costo de producción del metanol) y de la elevada inversión que es requerida en esta primera etapa del proceso [254,258].

Las restricciones termodinámicas y cinéticas de algunos de los reactivos (metano y dióxido de carbono especialmente) no han permitido a la fecha obtener una ruta de síntesis económicamente viable [259-262]. Para el caso de las reacciones catalíticas (tradicionales) reportadas en la literatura (para la síntesis de compuestos oxigenados), usando metano como fuente de carbono, los valores de conversión obtenidos ( $\text{CH}_4$ ), por lo general no superan el 10%. Adicionalmente se ha observado una tendencia decreciente en la selectividad hacia compuestos oxigenados a medida que aumenta la conversión de la fuente de carbono [259,260,263,264]. Aun sí es importante resaltar, que se han logrado avances significativos en el tema, especialmente en la reacción de hidrogenación de dióxido de carbono [265].

La tecnología del plasma frío o plasma no térmico ha venido ganando interés en los últimos 20 años, especialmente para la obtención de gas de síntesis a partir de la oxidación parcial de metano con oxígeno y/ dióxido de carbono. Los resultados de conversión y selectividad, han mostrado en muchos casos ser prometedores como para competir con el proceso de reformado tradicional, pero con la ventaja de tener una menor inversión en el equipamiento necesario para la reacción [266-269].

En la reacción de oxidación parcial de metano en el reactor de plasma, además de hidrogeno y monóxido de carbono, fueron identificados trazas de compuestos oxigenados

como el metanol y el formaldehído, hecho que ha llamado la atención de los investigadores debido a la posibilidad de encontrar una posible ruta de síntesis que sea económicamente viable [270-271].

A pesar de los trabajos de optimización realizados, ha sido poco los avances que se han logrado para aumentar la selectividad de estos compuestos oxigenados. Este hecho se da especialmente por el poco conocimiento que se tiene sobre los mecanismos de reacción en el reactor de plasma [272-274].

Una posible alternativa que ha surgido entre los investigadores para incrementar la selectividad de los productos oxigenados ha sido el uso de catalizadores dentro del reactor de plasma. Este proceso es conocido en la literatura como catálisis heterogénea asistido por plasma no térmico [275-276].

Aunque se ha logrado incrementar un poco la conversión y la selectividad hacia productos oxigenados con la presencia catalizadores, aun no se ha podido obtener un rendimiento suficiente para poder competir en costos con el proceso tradicional de dos etapas. La gran cantidad de variables que intervienen en el proceso y el poco conocimiento que hay sobre los mecanismos de reacción juegan un papel muy importante en los resultados encontrados en la literatura [277-278]. Como aspecto a resaltar en la literatura, está el hecho de que muchos de los catalizadores que han mostrado ser eficientes en los procesos catalíticos tradicionales no presentan el mismo comportamiento en la reacción asistida por plasma no térmico [279-280].

Acorde con lo anteriormente planteado, la presente investigación se ha realizado a fin de aportar conocimiento para lo obtención de una ruta directa para la obtención de productos oxigenados. En este caso en particular empleado el proceso de catálisis heterogénea asistida por plasma no térmico del tipo de descarga dieléctrica. Este tipo de plasma ha sido seleccionado debido a las características que este puede ofrecer para la síntesis de compuestos químicos (trabajo en presión atmosférica). Las principales características del plasma no térmico son presentadas a continuación.

#### **4.2.2 El plasma no térmico**

El plasma es el cuarto estado de agregación de la materia y el más abundante del universo visible conocido. Es un estado similar al gaseoso pero en el que determinada proporción de sus partículas están cargadas eléctricamente y no poseen equilibrio electromagnético. Las especies más comunes que conforman un plasma son los electrones, iones, radicales, moléculas, átomos y fotones [281-282].

El plasma puede ser clasificado en su forma más simple en dos categorías, el térmico y no térmico. La diferencia entre ambos radica en que en el primer caso todas las especies presentes, se encuentran a las mismas condiciones energéticas (equilibrio), mientras que en el segundo caso, los electrones tienen mayor energía respecto a los iones y las especies neutras (no equilibrio) [281-282].

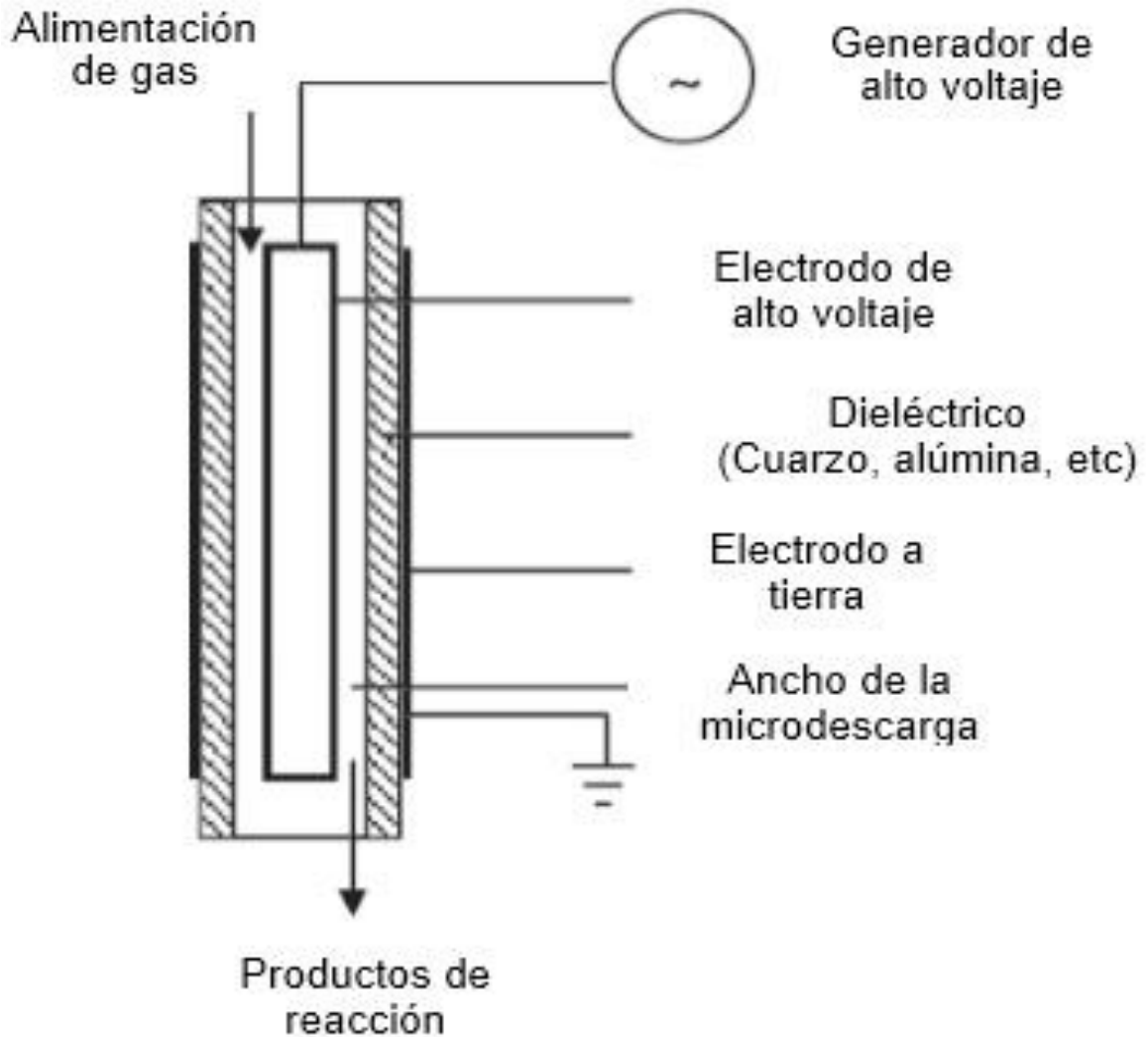
El plasma térmico es generado por la ionización de un gas con el incremento de la temperatura (5000 a 50000 Kelvin) mientras que en el plasma frío su formación se origina a partir de descargas por campos electromagnéticos elevados, generadores de microondas y de radiofrecuencia. En el plasma no térmico la temperatura de los electrones puede estar entre 1000 y 10000 K mientras que el sistema en general presenta una temperatura inferior a los 500 K [281-282].

Dentro de las diferentes posibilidades para obtener el plasma no térmico, la generación por descargas eléctricas es el proceso más utilizado tanto para tratamientos de superficie como tratamiento volumétricos como en este caso en particular. Descargas tipo glow, corona y de barrera dieléctrica son las variantes más típicas reportadas en la literatura [273].

Para la exploración establecida en este trabajo se ha seleccionado el proceso de descarga de barrera dieléctrica DBD (por sus siglas en inglés). Esta variante presenta la ventaja de poder trabajar en modo no estacionario y en altas presiones (presión ambiental), lo cual no se puede lograr combinadamente en las otras dos alternativas [273]. Es importante resaltar que en un reactor de plasma de barrera dieléctrica es posible trabajar con generadores de alto voltaje de señal de pulsos y señal sinusoidal. Esta última opción fue la trabajada en este trabajo.

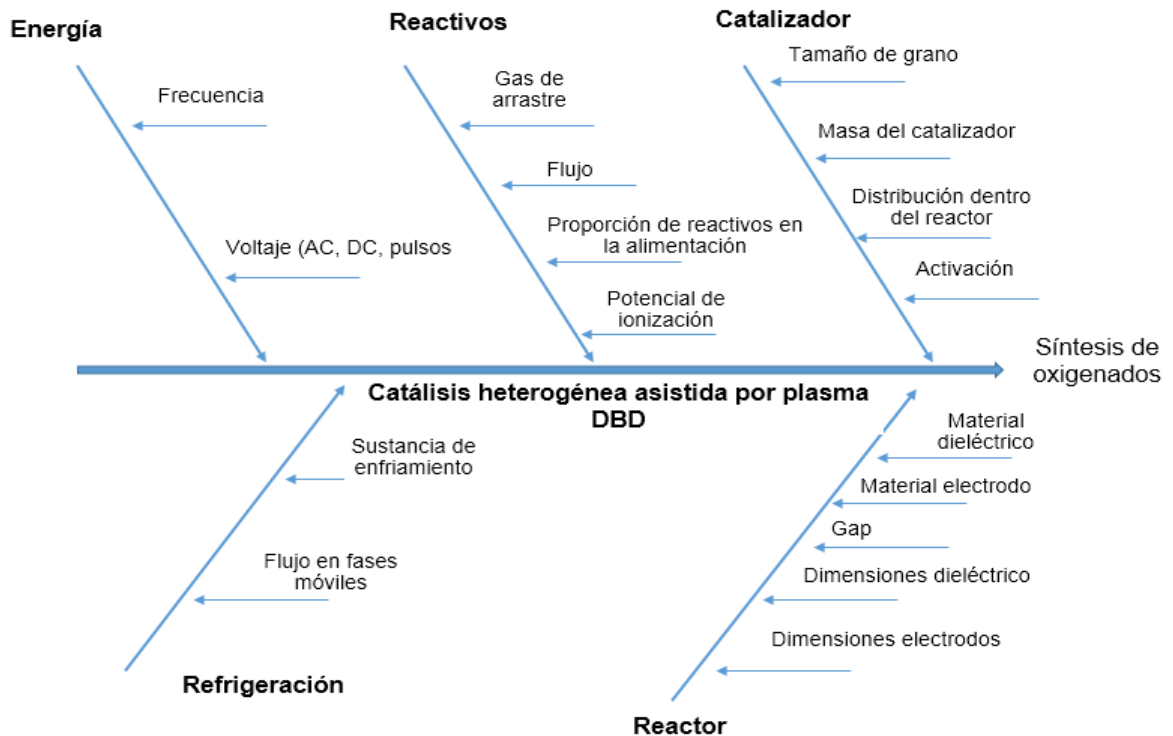
La Figura 4-14 muestra las principales características de un sistema de reacción con plasma tipo DBD y la Figura 4-15 las principales variables que intervienen en una reacción de catálisis heterogénea asistida por plasma no térmico del tipo de descarga dieléctrica.

**Figura 4-14:** Características de un reactor de plasma no térmico tipo DBD coaxial



Fuente: Adaptado de [266]

**Figura 4-15:** Variables presentes en la reacción de catálisis heterogénea asistida por plasma no térmico del tipo de descarga dieléctrica para la síntesis de oxigenados

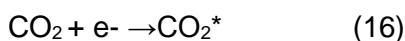
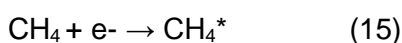


Fuente: Elaborado a partir de la información de la literatura

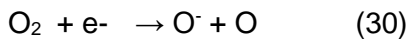
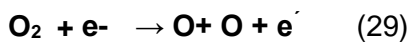
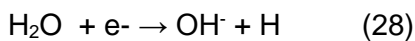
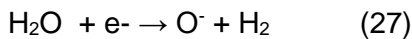
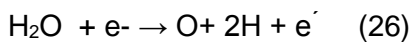
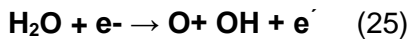
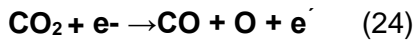
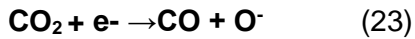
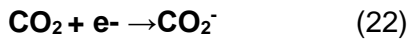
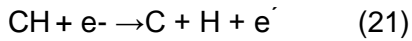
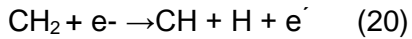
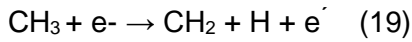
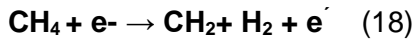
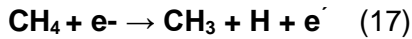
Como se puede apreciar en la Figura 4-15 son muchas las variables que intervienen en un sistema de reacción catalítica acoplado con plasma no térmico. Ligeros cambios en la configuración pueden generar variaciones importantes tanto en la conversión como en la selectividad de la reacción, tal como se aprecia en los reportes de la literatura [276-277].

Las principales reacciones producidas en el reactor (excitación, disociación, ionización) son generadas inicialmente por electrones energéticos (energías entre 96,49 y 964,87 kJ/mol). Posteriormente especies metaestables, radicales e iones pueden intervenir en el proceso para la formación de nuevas especies. Las principales reacciones en un reactor de plasma DBD para la mezcla de CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> y He se muestran a continuación [283-286].

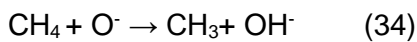
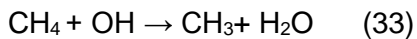
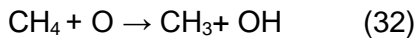
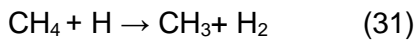
Reacciones de excitación



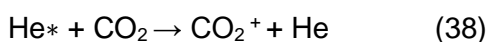
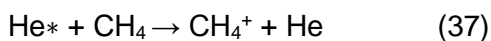
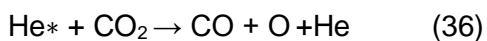
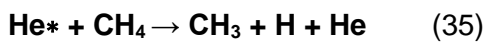
Reacciones de disociación del CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O por la acción de electrones



Reacciones de disociación del CH<sub>4</sub> por la acción de especies radicales



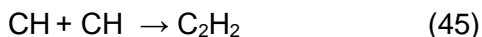
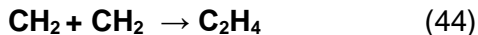
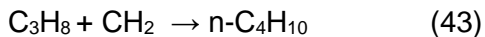
Reacciones de ionización o disociación del CH<sub>4</sub> por efecto Penning (especies metaestables)



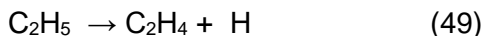
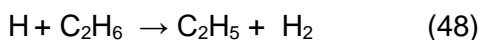
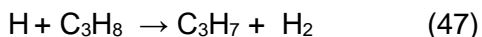
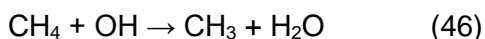
Reacciones de síntesis de H<sub>2</sub> y CO adicionales



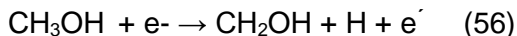
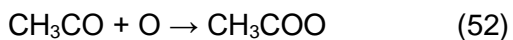
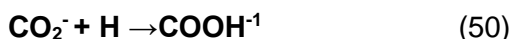
Reacciones de síntesis de hidrocarburos



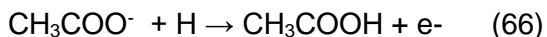
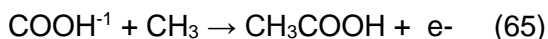
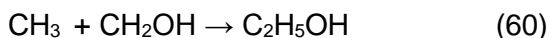
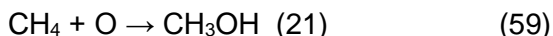
Reacciones de disociación de hidrocarburos por la acción de especies radicales

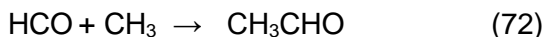
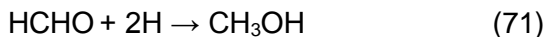
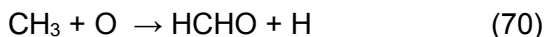
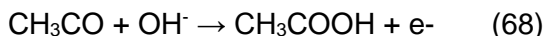
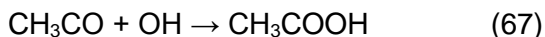


Reacciones de formación de intermediarios para la síntesis de ácidos carboxílicos y alcoholes

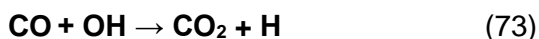


Reacciones de síntesis de oxigenados





Reacciones de síntesis de  $\text{CO}_2$



### 4.2.3 Descripción metodológica

La reacción fue realizada en un reactor de cuarzo de 6,0 mm de diámetro externo y 4,0 mm de diámetro interno. El electrodo de alto voltaje usado esta hecho de acero inoxidable con un diámetro de 1,0 mm, generando un ancho de descarga (gap) de 1,5 mm. Se ha podido correlacionar en la literatura que gap inferiores a 2,0 mm favorecen la formación de compuestos oxigenados (además se evidenció que en gap cercanos a 1,5 mm se obtiene una mayor potencia de descarga) [287-288]. El electrodo a tierra usado fue una cinta de cobre de 50 mm de largo, 25 mm de ancho y 25  $\mu\text{m}$  de espesor, marca Advance tapes referencia AT526.

La alimentación fue establecida en 40 ml/min ya que en este valor se logra un nivel aceptable de conversión de los reactivos, acorde con los resultados de estudios previos realizados [289-290]. Helio, metano y dióxido de carbono fueron los reactivos gaseosos alimentados al reactor (reacciones con solo plasma y en presencia de catalizador). Agua líquida fue ingresada también en el reactor. El tiempo de reacción de todas las reacciones fue 1 h.

El contenido de helio fue fijado en 30 ml/min. En la literatura se ha podido establecer que la presencia de gases nobles y especialmente helio, contribuyen a mejorar la conversión de metano y dióxido de carbono para la producción de gas de síntesis a partir del efecto Penning [291-292]. Ver reacciones (14), (35), (36), (37), (38)

La potencia de consumo en el reactor DBD fue calculada a partir del área de la figura de Lissajous, la cual es obtenida a partir de la integración de la corriente de



descarga (a través de un capacitor), el voltaje aplicado y la frecuencia empleada en el generador [293-294]. Todo con la ayuda de sondas de alto voltaje, osciloscopio (con una alta tasa de adquisición de datos) y un pequeño software para el tratamiento de datos. Las características del equipamiento eléctrico/electrónico se presentan a continuación.

El generador de señal sinusoidal utilizado fue un equipo TG1010A Aim-TTi, de la marca Thurlby Thandar Instruments. El amplificador de voltaje empleado fue un equipo marca Trek, modelo 20/20C. Las señales eléctricas fueron seguidas con un Osciloscopio Lecroy modelo waveRunner 62 Xi f usando sondas de alto voltaje de la marca PMK, modelo PHV4-2757 de 14 KVAC. Un capacitor de cerámica de 5,82 nF fue usado en el sistema (CM 20 KV,482Z).

La potencia de descarga fue fijada al inicio de cada reacción en 6,0 watts (gap de 1,5 mm). Manteniendo constante la frecuencia en 5,0 kHz y ajustado el voltaje (entre 16 y 18 kV) hasta alcanzar el valor de potencia pre establecido. Este valor de potencia establecido es bajo, comparado con los utilizados en otros trabajos reportados en la literatura (>40 watts) [288,295], sin embargo fue fijado de esta manera, ya que se ha evidenciado que a pesar de que se incrementa la conversión de reactivos en mayores potencias de descarga, la eficiencia energética por mol de oxigenados producidos se ve desfavorecida [288]. El valor de frecuencia se estableció a partir de un estudio preliminar, donde se exploró el efecto de altas (10,0 kHz) y bajas (1,0 kHz) frecuencias sobre la conversión de los reactantes. El resultado no mostró un efecto concluyente; por tanto se estableció un valor intermedio para la reacción.

El flujo de reactantes fue de 10 ml/min. Cuatro conjuntos de reacciones fueron realizados en este trabajo. En el primer grupo se utilizó solo el reactor de plasma sin presencia de catalizador y en ausencia de agua. Se varió la concentración de metano en 3,0, 5,0, y 7,0 ml/min a fin de observar los cambios en la selectividad hacia productos oxigenados.

El segundo grupo de reacciones fue muy similar al anterior, sin embargo en este caso se utilizó un flujo de agua de 0,06 ml/min dentro del reactor de plasma. Las condiciones experimentales para ambos grupos se pueden apreciar en la Tabla 4-6.

**Tabla 4-6:** Resumen de condiciones experimentales reacciones grupo 1 y 2

Test	He (ml/min)	CH <sub>4</sub> (ml/min)	CO <sub>2</sub> (ml/min)	Agua (ml/min)	Potencia descarga (watts)	Frecuencia (kHz)
1	30,0	3,0	7,0	0,0	6,0	5,0
2	30,0	3,0	7,0	0,06	6,0	5,0
3	30,0	5,0	5,0	0,0	6,0	5,0
4	30,0	5,0	5,0	0,06	6,0	5,0
5	30,0	7,0	3,0	0,0	6,0	5,0
6	30,0	7,0	3,0	0,06	6,0	5,0

El objetivo inicial de la adición de agua dentro del reactor de plasma fue disolver las moléculas de oxigenados formadas y protegerlas del plasma y mantener la temperatura del reactor lo más baja posible, ya que según la termodinámica a bajas temperaturas se favorece la formación de metanol [259,296]. Sin embargo se evidenció en el transcurso de proceso que parte del agua líquida puede reaccionar en el proceso. Por tanto se procedió a realizar dos test adicionales (grupo 3 de reacciones) en flujos de agua de 0,02 y 0,1 ml/min empleando la relación CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> que arrojó la mayor selectividad hacia productos oxigenados en el grupo 2. La temperatura del reactor fue seguida en la parte exterior del mismo mediante la ayuda de una pistola de infrarrojo.

En el 4 grupo de reacciones el catalizador fue introducido al reactor de plasma, con y sin presencia de agua. Para este grupo se trabajó con la relación CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> que presentó el mejor comportamiento para la obtención de oxigenados, usando la reacción con solo plasma. Todos los catalizadores con excepción de la lana de vidrio se les fue ajustado la granulometría a un tamaño de grano entre 250 y 1000 µm. Este ajuste se realizó, puesto que en granulometrías más finas que 250 µm, se presentaban caídas de presión que no permitían tener un flujo constante a la salida del reactor. Tamaños de partícula arriba de 1 mm, resultan difícil de ingresar al reactor. Las características de estos materiales se presentan en la Tabla 4-7.

**Tabla 4-7:** Catalizadores utilizados en el reactor DBD

<b>Catalizador</b>	<b>Características de preparación</b>	<b>Masa usada para llenar el volumen de reacción (mg)</b>
Material concentrado (NatZeo=NZ)	Sin tratamiento	612,0
Natzeo calcinada (NZN)	Calcinación en aire a 500°C y 2 h	620,0
Material concentrado intercambiado con Fe <sup>3+</sup> (NZFe-III)	Intercambio catiónico y calcinación en aire a 500°C y 2 h	624,0
Lana de vidrio Across organics	Sin tratamiento	357,0
7% MgO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Sasol germany GmbH	Calcinado a 500 °C por 2 horas	378,0

El material con presencia de magnesio es un catalizador básico, que logra activar el dióxido de carbono en un proceso de catálisis tradicional. Se usó en este trabajo para observar si se tiene el mismo comportamiento y comparar el resultado con el obtenido por la zeolita natural. La lana de vidrio fue usada como catalizador debido a sus propiedades dieléctricas y por la morfología del material, el cual puede tener algún efecto en la reacción (mayor facilidad para la difusión de los gases a través del lecho catalítico).

El material concentrado (Natzeo) fue usado a fin de explorar si presentaba actividad en la reacción. La forma calcinada (a partir de Natzeo) en aire se utilizó a fin de evidenciar las posibles variaciones respecto al material natural. El material concentrado (Natzeo) intercambiado con cationes de Fe<sup>3+</sup> fue usado a fin de incrementar el contenido de hierro en la zeolita y observar su influencia en la síntesis de productos oxigenados acorde con los reportes de la literatura. El proceso de intercambio catiónico se llevó a cabo con las siguientes condiciones: Agitación de 600 rpm, temperatura de 100°C y concentración de 0.1 M de Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 9H<sub>2</sub>O (Merck), se realizó renovación de la solución cada 24 horas, la duración total del proceso fue de 5 días. Posterior a ello se hicieron los lavados respectivos, secado a 110°C y calcinación en aire a 500 °C por un tiempo de 2 h. Los aspectos más importantes del sistema de reacción son mostrados en las Figura 4-16 y 4-17.

Figura 4-16: Montaje empleado para la síntesis de compuestos oxigenados

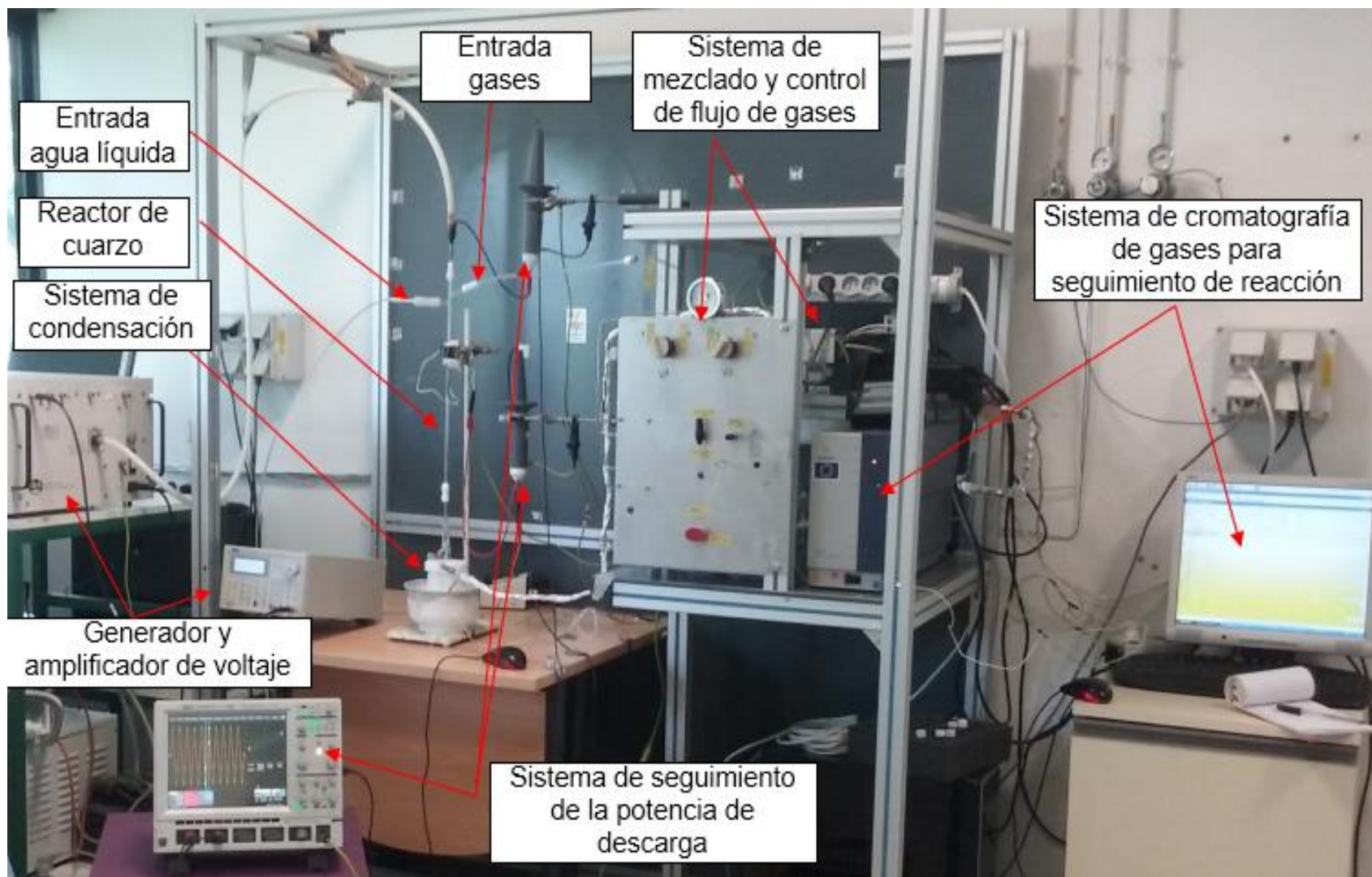
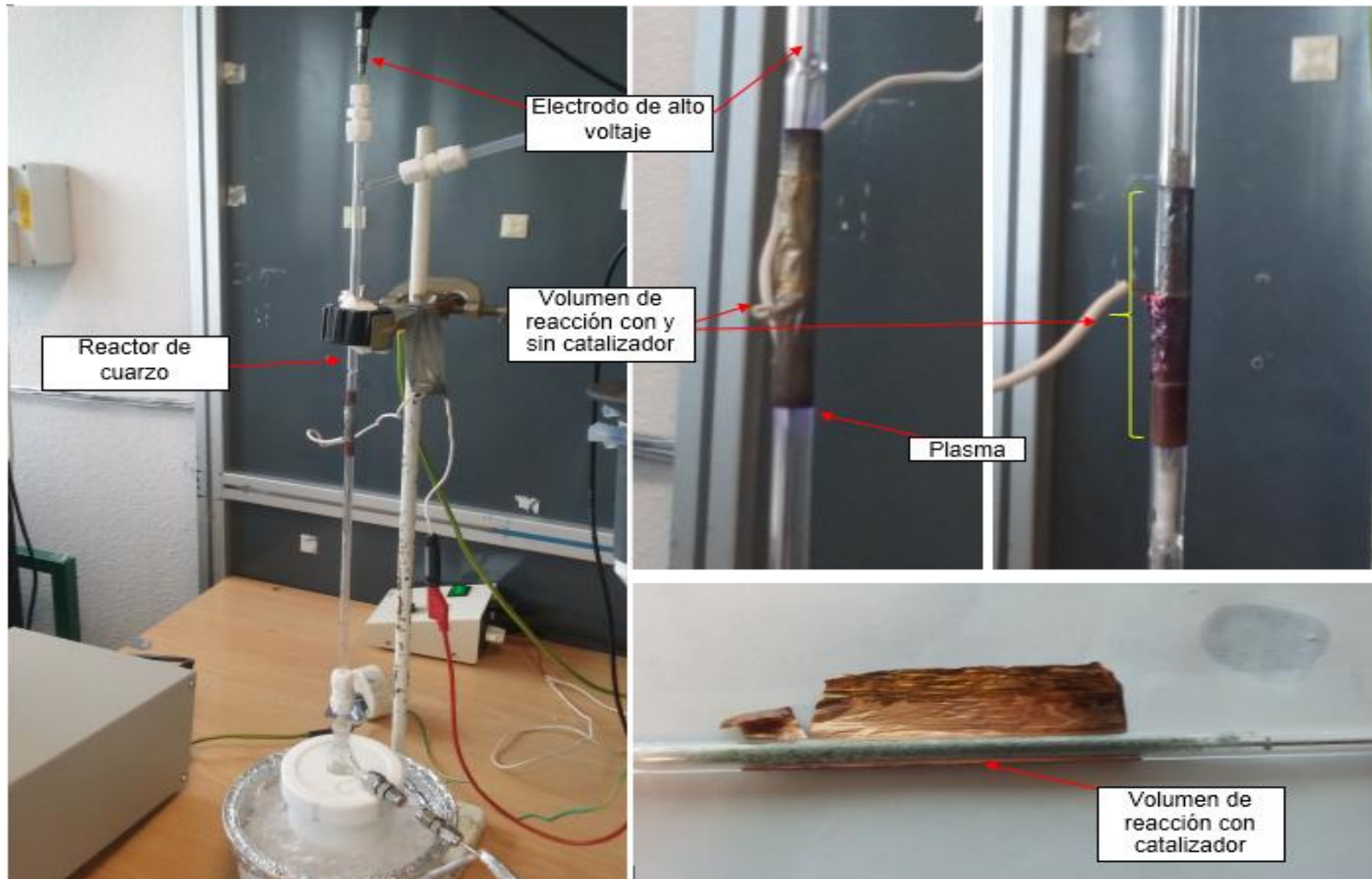


Figura 4-17: Características del volumen de reacción en el reactor de plasma DBD utilizado



El flujo de gases fue manipulado con controladores de flujo másico, marca Bronkhorst, los cuales son manipulados con el software Flow DDE V 4.67 MBC FLOW-BUS host. El control del flujo de agua líquida fue hecho con una bomba peristáltica marca metrohm, modelo 765.

El seguimiento de los productos gaseosos fue hecho en un micro cromatógrafo de gases marca Varian modelo 4900, el cual trabajó con detectores de conductividad térmica (TCD) y fue operado con argón como gas de arrastre en la columna. El equipo operó con 2 columnas capilares con las condiciones mostradas en la Tabla 4-8.

**Tabla 4-8:** Condiciones de trabajo en el cromatógrafo Varian 4900

Columna				Inyector		Backflush	Compuestos analizados	Duración método (s)
Fase	Largo (m)	T(°C)	Presión (psi)	Tiempo	T (°C)	Tiempo (s)		
Poraplot Q	10,0	40,0	7,3	100	100	25	O <sub>2</sub> ,CO,CH <sub>4</sub> ,CO <sub>2</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> ,C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	210
Molsieve 5Å	10,0	40,0	7,3	100	100	20	H <sub>2</sub> , O <sub>2</sub>	210

La identificación y cuantificación de las fase gaseosas definidas en la Tabla 4-8 se realizó a través de la inyección de una mezcla patrón certificada (Air Liquide, France industrie) en el cromatógrafo de gases. A partir de este proceso se pudo establecer los tiempos de retención de cada fase (TRC) y los factores de respuesta molar (a partir de la concentración molar establecida en la mezcla patrón y el área bajo la curva obtenida para cada fase) para la cuantificación.

Productos líquidos fueron analizados por cromatografía gaseosa (GC) y cromatografía líquida (LC). En el primer caso se empleó un equipo Varian 3900 usando nitrógeno como gas de arrastre, el cual trabajó con una columna capilar Agilent J&W, 50m\*0,25 mm,0,2 µm P/N y un detector de ionización de llama (FID). Con este equipo fueron cuantificados metanol, etanol, propanol, butanol y acetaldehído. El método usado tuvo una duración de 16 minutos, la temperatura del horno fue mantenida en 40 °C por 7 minutos y posterior esta variable se incrementó a una velocidad de 7 °C/min hasta alcanzar la temperatura de 70 °C. La temperatura del inyector fue establecida en 200 °C y en el caso del detector esta

fue ajustada en 280°C. El proceso de cuantificación se realizó mediante el uso del método de estándar interno, empleando como estándar acetona para realizar la curva de calibración para las 5 fases anteriormente mencionadas.

La cromatografía líquida (LC) fue realizada en un equipo Agilent Technologies serie 1200, empleando una columna marca Transgenomic referencia ICsep ICE-COREGEL-87H3. La fase móvil utilizada fue una solución de ácido sulfúrico 0,05 M empleando un flujo de fase móvil de 0,5 ml/min. Para la cuantificación de los productos se utilizó un detector ultravioleta de arreglo de diodos (siguiendo la absorbancia en 210 nm). Los compuestos analizados por LC fueron el ácido fórmico, ácido acético, ácido propanoico y ácido oxálico. La identificación y cuantificación de las fases se llevó a cabo de forma similar que por cromatografía gaseosa. Las características de los compuestos usados para la identificación y cuantificación son presentadas en la Tabla 4-9.

**Tabla 4-9:** Compuestos de referencia para el análisis cualitativo y cuantitativo

<b>Compuesto</b>	<b>Marca y pureza</b>
metanol	Fisher chemical,99,5%
etanol	VWR chemical 99,9%
propanol	Sigma Aldrich, 99%
butanol	Fisher chemical, 99%
acetona	Sigma Aldrich, 99,5%
ácido fórmico	Acros organics, 99%
ácido acético	Fisher chemical,99%
ácido propanoico	Merck, 98%
ácido oxálico dihidratado	Alfa Aesar, 98%
acetaldehído	Acros organics, 99,5%

Un analizador de carbono orgánico total marca Shimadzu TOC-V CSH fue utilizado para establecer el contenido de carbono disuelto en los condensados obtenidos, cuando agua líquida fue adicionada al reactor.

Los cálculos de conversión y selectividad fueron establecidos acorde con las siguientes expresiones.

**En fase gas**

$$\% \text{ Conversión } (\text{CH}_4, \text{CO}_2) = 100 * (\text{GC}_0 - \text{GC}_i) / \text{GC}_0 \quad (74)$$

Con

GC<sub>0</sub>: Área medida antes de reacción (promedio de 7 inyecciones)

GC<sub>i</sub>: Área medida durante reacción (promedio de 10 inyecciones en una hora de trabajo)

*Los moles que ingresaron al sistema fueron calculados a partir de*

$$n = PV/RT \quad (75)$$

Donde el volumen de gas fue establecido de la siguiente expresión

$$\text{Volumen} = \text{Flujo volumétrico de cada reactivo (ml/min)} * \text{tiempo reacción (60min)}$$

*Los moles reaccionados fueron establecidos a partir del producto de (74) y (75)*

La selectividad en fase gas fue calculada de la siguiente manera

$$\% \text{ Sel H}_2 = 100 * (\text{F.R}_{\text{H}_2} * \text{GC}_i \text{ H}_2) / 2 * (\text{GC}_0 \text{ CH}_4 - \text{GC}_i \text{ CH}_4) * \text{FR}_{\text{CH}_4} \text{ (en ausencia de agua)} \quad (76)$$

$$\% \text{ Sel CO} = 100 * (\text{F.R}_{\text{CO}} * \text{GC}_i \text{ CO}) / ((\text{GC}_0 \text{ CH}_4 - \text{GC}_i \text{ CH}_4) * \text{FR}_{\text{CH}_4} + (\text{GC}_0 \text{ CO}_2 - \text{GC}_i \text{ CO}_2) * \text{FR}_{\text{CO}_2}) \quad (77)$$

$$\% \text{ Sel C}_2\text{H}_6 = 100 * 2 * (\text{F.R}_{\text{C}_2\text{H}_6} * \text{GC}_i \text{ C}_2\text{H}_6) / ((\text{GC}_0 \text{ CH}_4 - \text{GC}_i \text{ CH}_4) * \text{FR}_{\text{CH}_4} + (\text{GC}_0 \text{ CO}_2 - \text{GC}_i \text{ CO}_2) * \text{FR}_{\text{CO}_2}) \quad (78)$$

$$\% \text{ Sel C}_2\text{H}_4 = 100 * 2 * (\text{F.R}_{\text{C}_2\text{H}_4} * \text{GC}_i \text{ C}_2\text{H}_4) / ((\text{GC}_0 \text{ CH}_4 - \text{GC}_i \text{ CH}_4) * \text{FR}_{\text{CH}_4} + (\text{GC}_0 \text{ CO}_2 - \text{GC}_i \text{ CO}_2) * \text{FR}_{\text{CO}_2}) \quad (79)$$

$$\% \text{ Sel C}_2\text{H}_2 = 100 * 2 * (\text{F.R}_{\text{C}_2\text{H}_2} * \text{GC}_i \text{ C}_2\text{H}_2) / ((\text{GC}_0 \text{ CH}_4 - \text{GC}_i \text{ CH}_4) * \text{FR}_{\text{CH}_4} + (\text{GC}_0 \text{ CO}_2 - \text{GC}_i \text{ CO}_2) * \text{FR}_{\text{CO}_2}) \quad (80)$$

$$\% \text{ Sel C}_3\text{H}_8 = 100 * 3 * (\text{F.R}_{\text{C}_3\text{H}_8} * \text{GC}_i \text{ C}_3\text{H}_8) / ((\text{GC}_0 \text{ CH}_4 - \text{GC}_i \text{ CH}_4) * \text{FR}_{\text{CH}_4} + (\text{GC}_0 \text{ CO}_2 - \text{GC}_i \text{ CO}_2) * \text{FR}_{\text{CO}_2}) \quad (81)$$

Con:

%Sel: Porcentaje de selectividad

F.R: Factor de respuesta establecido a partir de la mezcla patrón para cada fase

**En fase líquida**

$$\% \text{ Sel CH}_3\text{OH} = 100 * n_{\text{CH}_3\text{OH}} \text{ calculados} / (n_{\text{CH}_4} + n_{\text{CO}_2}) \text{ reaccionados} \quad (82)$$

$$\% \text{ Sel C}_2\text{H}_5\text{OH} = 100 * 2n_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} \text{ calculados} / (n_{\text{CH}_4} + n_{\text{CO}_2}) \text{ reaccionados} \quad (83)$$

$$\% \text{ Sel C}_3\text{H}_7\text{OH} = 100 * 3n_{\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}} \text{ calculados} / (n_{\text{CH}_4} + n_{\text{CO}_2}) \text{ reaccionados} \quad (84)$$

$$\% \text{ Sel C}_4\text{H}_9\text{OH} = 100 * 4n_{\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}} \text{ calculados} / (n_{\text{CH}_4} + n_{\text{CO}_2}) \text{ reaccionados} \quad (85)$$

$$\% \text{ Sel CH}_3\text{CHO} = 100 * 2n_{\text{CH}_3\text{CHO}} \text{ calculados} / (n_{\text{CH}_4} + n_{\text{CO}_2}) \text{ reaccionados} \quad (86)$$

$$\% \text{ Sel HCOOH} = 100 * (n_{\text{HCOOH}} \text{ calculados} / (n_{\text{CH}_4} + n_{\text{CO}_2}) \text{ reaccionados}) \quad (87)$$



$$\% \text{ Sel CH}_3\text{COOH} = 100 * (2 n\text{CH}_3\text{COOH calculados} / (n\text{CH}_4 + n\text{CO}_2) \text{ reaccionados}) \quad (88)$$

$$\% \text{ Sel CH}_3\text{CH}_2\text{COOH} = 100 * (3n\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH calculados} / (n\text{CH}_4 + n\text{CO}_2) \text{ reaccionados}) \quad (89)$$

$$\% \text{ Sel HOCCOOH} = 100 * (2n\text{HOCCOOH calculados} / (n\text{CH}_4 + n\text{CO}_2) \text{ reaccionados}) \quad (90)$$

Con:

n: moles

Calculado: establecido mediante cromatografía gaseosa o líquida

( $n\text{CH}_4 + n\text{CO}_2$ ) reaccionados): establecidos a partir del producto de (74) y (75)

El rendimiento de la reacción para los compuestos oxigenados fue calculado a partir de la división entre los moles calculados para cada fase y la cantidad total de moles de reactivos que ingresaron al reactor de plasma, este último calculado a partir de (75). Con P: 1,0 atm (Poitiers, Francia) y T: 50 °C (El flujo fue medido a la entrada del GC, donde se da esta temperatura producto de la manta de calentamiento presente en la línea).

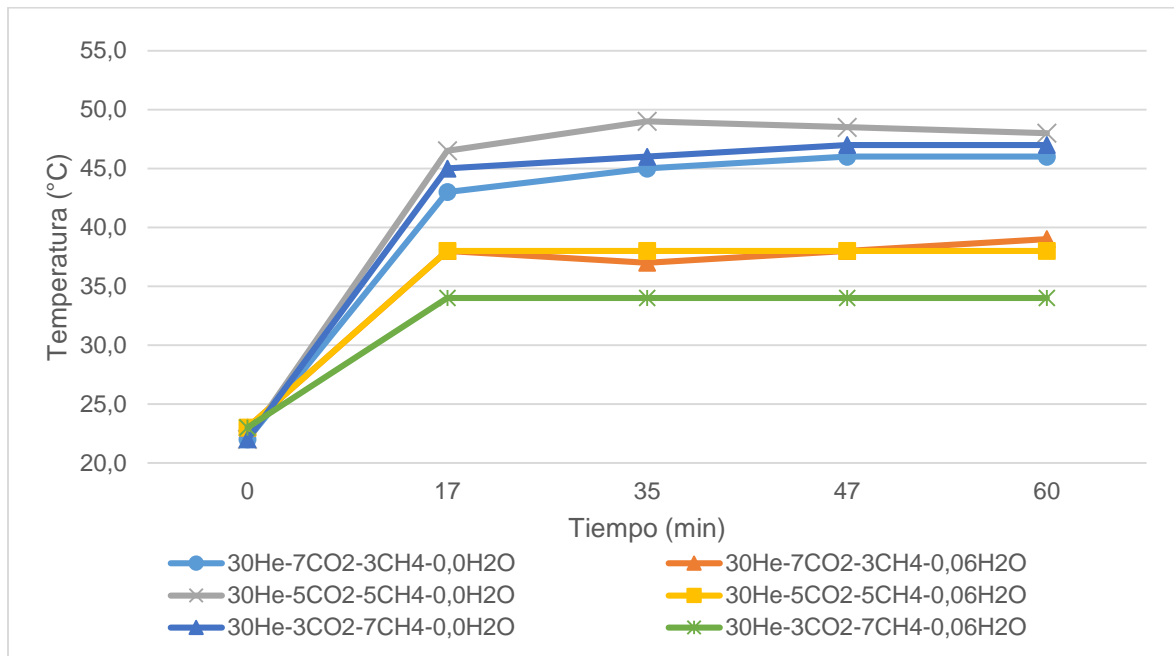
Debido al bajo valor del balance de carbono del catalizador MgO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, análisis térmico por TG/DSC fue usado para caracterizar este material después de reacción. Este ensayo fue hecho para corroborar si en el material ha quedado depositado el carbono que es requerido para completar el balance de carbono. La prueba se llevó a cabo en un equipo Q600 de TA Instruments, en una atmósfera oxidante (10% O<sub>2</sub> balance argón) en un flujo de 100 ml/min y a una velocidad de calentamiento de 10°C/min. Se empleó crisoles de alúmina.

#### **4.2.4 Resultados obtenidos**

- **Cambios en la potencia de descarga y en la temperatura del reactor (grupos de reacción 1 y 2)**

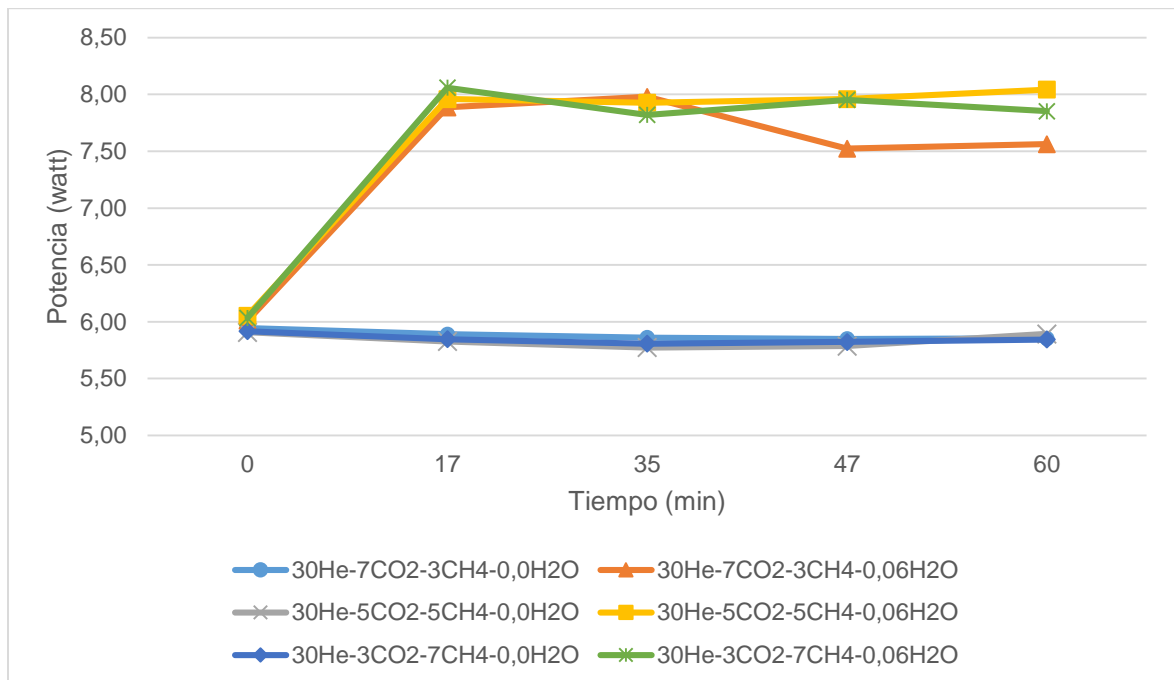
Antes de presentar los resultados de conversión, se dan a conocer los cambios en la potencia de descarga y en la temperatura ya que a partir de esta información se puede explicar parte de los cambios que puedan darse durante el proceso de reacción. Los resultados se pueden ver en las Figuras 4-18 y 4-19.

**Figura 4-18:** Variación de la temperatura en la parte exterior del reactor DBD (solo plasma)



Flujo total de gas de 40 ml/min; potencia 6 watts; Frecuencia de 5 KHz; Gap 1,5 mm

**Figura 4-19:** Variación de la potencia de descarga en el reactor DBD (solo plasma)



Condiciones: Flujo total de gas de 40 ml/min; Frecuencia de 5 KHz; Gap 1,5 mm

De la Figura 4-18 es posible observar que la adición de un flujo de agua al interior del reactor contribuye a reducir la temperatura del volumen de reacción. Acorde con algunos reportes de la literatura este hecho puede ser catalogado como positivo ya que se favorece la condensación de productos oxigenados en las paredes del reactor de plasma [259,285, 297]. Aunque se evidencia un incremento de la temperatura del reactor, esta logra estabilizarse en el transcurso de unos minutos con o sin presencia de agua.

En relación a la potencia de descarga, los resultados presentados en la Figura 4-19 dejan ver que la adición de agua conlleva a un incremento en la medida cuando esta fase líquida es adicionada al reactor. Este hecho podría estar asociado a las propiedades de conductividad eléctrica del agua, la cual hace que se exista un incremento en el flujo de corriente medido en la sonda de alto voltaje. Este hecho no implica que haya una mayor conversión de los reactivos en fase gas.

▪ **Resultados de conversión en ausencia de catalizador (grupos 1 y 2, reacción solo plasma)**

La conversión durante la hora de reacción para las diferentes mezclas de CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> se mantuvo constante. El resultado es presentado en la Tabla 4-10

**Tabla 4-10:** Conversión después de 1 hora de reacción (grupo 1 y 2)

Test	Reacción	CH <sub>4</sub> (%)	CO <sub>2</sub> (%)
1	30He-7CO <sub>2</sub> -3CH <sub>4</sub> -0,0H <sub>2</sub> O	25,4	11,8
2	30He-7CO <sub>2</sub> -3CH <sub>4</sub> -0,06 H <sub>2</sub> O	13,3	4,6
3	30He-5CO <sub>2</sub> -5CH <sub>4</sub> -0,0 H <sub>2</sub> O	19,9	10,9
4	30He-5CO <sub>2</sub> -5CH <sub>4</sub> -0,06 H <sub>2</sub> O	13,0	6,4
5	30He-3CO <sub>2</sub> -7CH <sub>4</sub> -0,0 H <sub>2</sub> O	16,8	10,9
6	30He-3CO <sub>2</sub> -7CH <sub>4</sub> -0,06 H <sub>2</sub> O	10,1	4,8

De los resultados de la Tabla 4-10 se puede apreciar que a mayor concentración del agente oxidante (CO<sub>2</sub>) en la mezcla de reactivos, se obtiene una mayor conversión de metano. De igual forma se puede evidenciar que la presencia de agua líquida en el reactor conlleva a una disminución en la conversión de los reactivos en casi todas las mezclas. Este efecto es más marcado para el dióxido de carbono. Esta disminución podría estar asociada a dos

aspectos, el primero de ellos al efecto de la solubilidad de los gases en el agua líquida (88 mg/100 ml para el CO<sub>2</sub> y 3,3 mg/100 ml para el CH<sub>4</sub> a 20°C) [298], y segundo a una posible conversión de agua líquida la cual consume parte de la energía que inicialmente estaba destinada a los reactivos gaseosos.

▪ **Resultados de selectividad en ausencia de catalizador (grupos 1 y 2, solo plasma)**

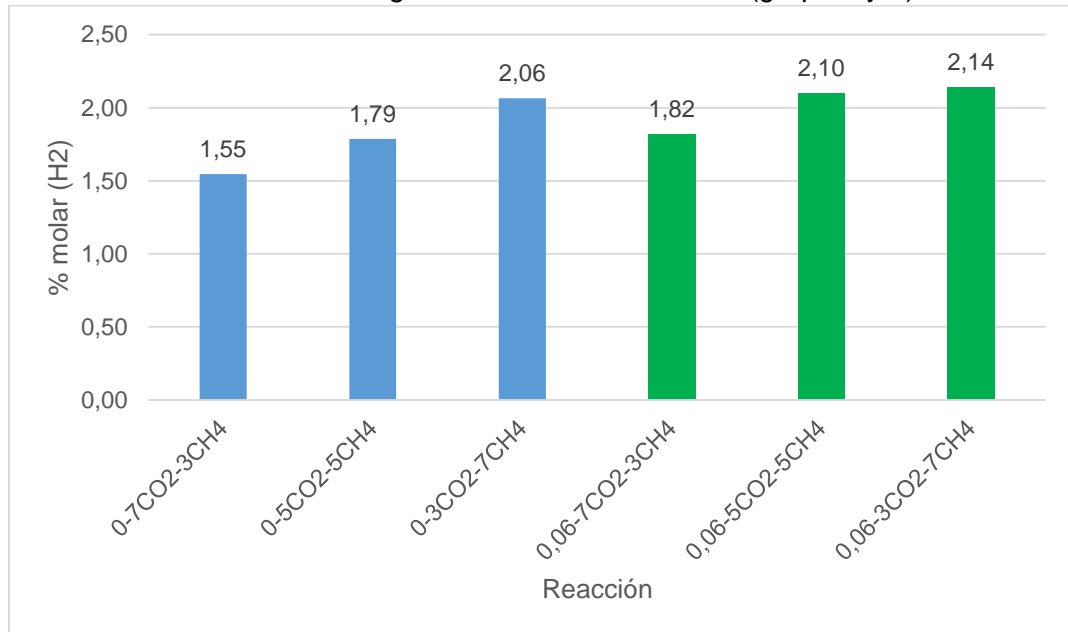
Los resultados son presentados de forma separada para la fase gas y para la fase líquida. En relación a la fase gaseosa, los principales compuestos reportados en la literatura son H<sub>2</sub>, CO, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> y C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, todos fueron seguidos en este trabajo [261,262,266,267]. Se evidenció en los cálculos, que en presencia de agua se obtiene una selectividad de H<sub>2</sub> superior al 100%. Este resultado implicaría que parte del hidrógeno debe provenir de la descomposición del agua líquida y que los datos obtenidos resultan contradictorios con lo reportado en la literatura (no conversión) [259,285]. Debido a este hecho no se pudo calcular la selectividad hacia hidrogeno en los test con presencia de agua, ya que fue difícil calcular con exactitud la cantidad de agua que ha reaccionado. La Tabla 4-11 presenta el consolidado de selectividad de fase gas para los test de los grupos 1 y 2.

**Tabla 4-11:** Selectividad en fase gas (grupo 1 y 2, solo plasma)

Test	Reacción	H <sub>2</sub>	CO	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>
		(%) selectividad					
1	30He-7CO <sub>2</sub> -3CH <sub>4</sub> -0,0H <sub>2</sub> O	46,5	65,1	0,2	0,0	0,0	0,0
2	30He-7CO <sub>2</sub> -3CH <sub>4</sub> -0,06 H <sub>2</sub> O	---	70,5	0,0	0,0	0,0	0,0
3	30He-5CO <sub>2</sub> -5CH <sub>4</sub> -0,0 H <sub>2</sub> O	41,8	45,1	0,5	0,0	0,1	0,0
4	30He-5CO <sub>2</sub> -5CH <sub>4</sub> -0,06 H <sub>2</sub> O	---	47,6	0,2	0,0	0,0	0,0
5	30He-3CO <sub>2</sub> -7CH <sub>4</sub> -0,0 H <sub>2</sub> O	40,5	27,5	0,6	0,0	0,1	0,0
6	30He-3CO <sub>2</sub> -7CH <sub>4</sub> -0,06 H <sub>2</sub> O	---	50,0	0,6	0,0	0,0	0,0

A fin de poder comparar la producción de hidrógeno en las 6 reacciones, se utilizó el factor de respuesta obtenido de la mezcla patrón, con lo cual se pudo conocer la concentración molar de H<sub>2</sub> en la mezcla de gases a la salida del reactor de plasma. El resultado obtenido es presentado en la Figura 4-20.

**Figura 4-20:** Concentración de hidrógeno a la salida del reactor (grupo 1 y 2)

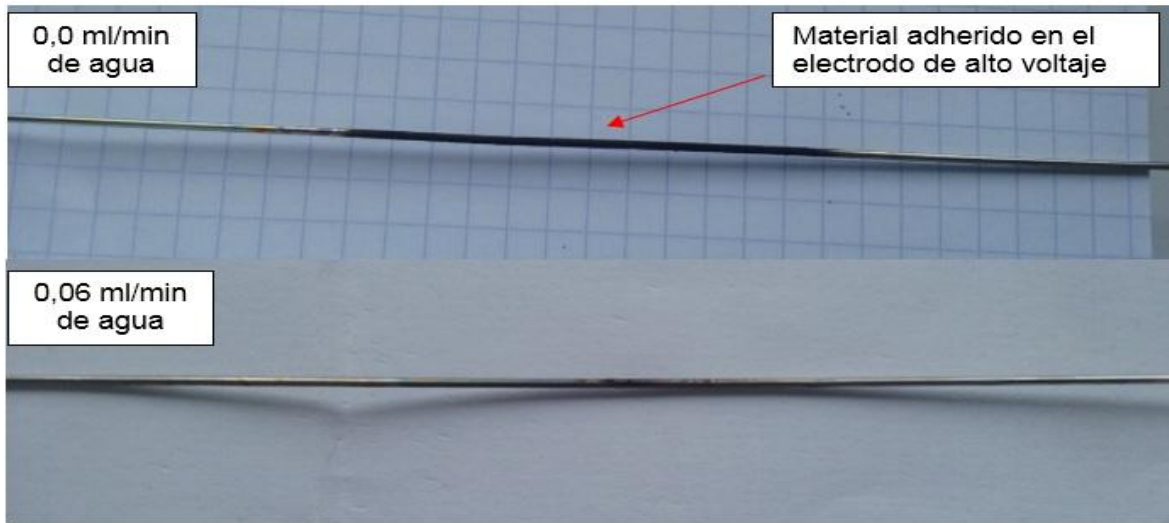


De la Figura 4-20 se puede evidenciar que la adición de agua en el reactor conlleva a una mayor producción de hidrógeno a la salida del mismo. Este hecho corrobora lo anteriormente planteado y puede estar asociado al proceso de disociación presentado en la reacción (27).

En relación a la selectividad del carbono, se puede apreciar que el principal producto de reacción en fase gas es el monóxido de carbono. La formación de esta fase está directamente asociada al contenido de CO<sub>2</sub> en la mezcla y correlacionada con la reacciones (23) y (24). De igual forma este compuesto puede provenir del metano a partir de la reacción (40).

Un aspecto a resaltar sobre esta fase (CO) es el aumento en su concentración cuando agua líquida es adicionada al reactor. La respuesta a este hecho puede estar asociado con las reacciones (21) y (40). La primera reacción (21) está asociada a la formación de carbono sólido en el reactor y fue evidenciada cuando los test se realizaron en ausencia de agua (ver Figura 4-21). La reacción de oxidación (40) se ve favorecida gracias al aumento de especies de oxígeno formadas por la descomposición del agua, acorde con las reacciones (25), (26), (27) y (28). La relación de H<sub>2</sub>/CO calculadas a partir del factor de respuesta de la mezcla patrón son presentados en el anexo C.

**Figura 4-21:** Formación de fase sólida en el reactor de plasma con y en ausencia de agua líquida (grupos 1 y 2, solo plasma)



Otro aspecto importante a resaltar de la Tabla 4-11 es la baja selectividad hacia hidrocarburos (reacciones 41 a 45). En muchos de los trabajos reportados en la literatura [261,262,266,267] se ha evidenciado una mayor selectividad de estos compuestos especialmente la formación de  $C_2H_6$  y  $C_2H_2$ . Esta variación podría estar asociado a los aspectos de diseño del reactor.

En relación a la selectividad en fase líquida, son varios los productos oxigenados que han sido reportados en la literatura. *Metanol, etanol, propanol, butanol, ácido fórmico, ácido acético, ácido propanoico, ácido butanoico, formaldehído, acetaldehído, acetona, metilformiato, oxido de propileno y peróxido de hidrogeno* han sido encontrados en los productos de reacción (en cursiva los más representativos) [277-280,283,285-286,289].

Metanol, etanol, propanol, butanol, ácido fórmico, ácido acético, ácido propanoico, ácido oxálico (no identificado hasta ahora en los reportes de la literatura consultados) y acetaldehído fueron los productos que fueron sometidos a cuantificación mediante cromatografía líquida y gaseosa. La selectividad en fase líquida, fue seguida inicialmente mediante cromatografía gaseosa a fin de evidenciar que tratamientos presentan una mayor tendencia hacia compuestos oxigenados. Metanol, etanol, propanol, butanol y acetaldehído fueron seguidos en el equipo disponible para tal fin. Los resultados son presentados en la Tabla 4-12.

**Tabla 4-12:** Selectividad en fase líquida (grupo 1 y 2) realizada por cromatografía gaseosa

Test	Test	Metanol	Etanol	Propanol	Butanol	Acetaldehído	Total
		% selectividad					
1	30He-7CO <sub>2</sub> -3CH <sub>4</sub> -0,0H <sub>2</sub> O	0,03	0,02	0,02	0,02	0,02	<b>0,11</b>
2	30He-7CO <sub>2</sub> -3CH <sub>4</sub> -0,06 H <sub>2</sub> O	2,68	0,31	0,04	0,00	0,13	<b>3,16</b>
3	30He-5CO <sub>2</sub> -5CH <sub>4</sub> -0,0 H <sub>2</sub> O	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	<b>0,04</b>
4	30He-5CO <sub>2</sub> -5CH <sub>4</sub> -0,06 H <sub>2</sub> O	2,91	0,48	0,09	0,00	0,18	<b>3,66</b>
5	30He-3CO <sub>2</sub> -7CH <sub>4</sub> -0,0 H <sub>2</sub> O	0,01	0,01	0,01	0,02	0,02	<b>0,07</b>
6	30He-3CO <sub>2</sub> -7CH <sub>4</sub> -0,06 H <sub>2</sub> O	4,35	1,10	0,38	0,08	0,48	<b>6,38</b>

De los resultados de la Tabla 4-12 se puede apreciar que cuando agua líquida es usada en el reactor, la selectividad de los productos oxigenados analizados aumenta significativamente, siendo el metanol la fase con mayor selectividad para todos los tratamientos. Se evidencia que a medida que se incrementa el contenido de metano en el gas de alimentación, hay también un incremento en la formación de compuestos oxigenados.

A fin de evaluar el efecto del flujo de agua en la producción de compuestos oxigenados, se procedió a realizar otras reacciones (reacciones grupo 3) empleando la proporción de CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> que mostró el mejor comportamiento en los resultados presentados en la Tabla 4-12. Los nuevos resultados de conversión y selectividad son presentados en las Tablas 4-13, 4-14, 4-15 y Figura 4-22.

**Tabla 4-13:** Conversión de reactivos en diferentes flujos de agua en el reactor DBD para las mezcla con mayor producción de oxigenados (reacciones grupo 3)

Reacción	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>
	% conversión	
30He-3CO <sub>2</sub> -7CH <sub>4</sub> -0,0 H <sub>2</sub> O	16,8	10,9
30He-3CO <sub>2</sub> -7CH <sub>4</sub> -0,02 H <sub>2</sub> O	13,8	6,4
30He-3CO <sub>2</sub> -7CH <sub>4</sub> -0,06 H <sub>2</sub> O	10,1	4,8
30He-3CO <sub>2</sub> -7CH <sub>4</sub> -0,1 H <sub>2</sub> O	10,2	4,5

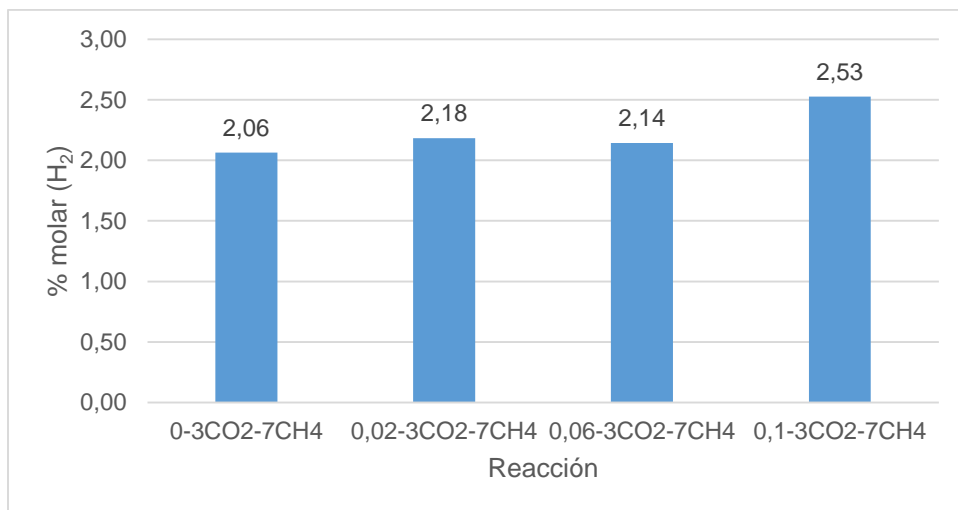
De la Tabla 4-13 se puede apreciar que a medida que se incrementa el flujo de agua en el reactor, la conversión de los reactivos se ve reducida. Las explicaciones de este hecho ya fueron discutidas con anterioridad. Es importante resaltar que los cambios en la conversión para la reacción con un flujo de 0,06 y 0,1 ml/min no son tan marcados. Sin embargo si se evidenciaron variaciones importantes en la cantidad de oxigenados obtenidos como se podrá ver más adelante en la Tabla 4-15.

**Tabla 4-14:** Selectividad en fase gas a diferentes flujos de agua en el reactor DBD para las mezclas con mayor producción de oxigenados (reacciones grupo 3)

Reacción	H <sub>2</sub>	CO	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>
	% selectividad					
30He-3CO <sub>2</sub> -7CH <sub>4</sub> -0,02 H <sub>2</sub> O	N.D	37,5	0,7	0,0	0,0	0,0
30He-3CO <sub>2</sub> -7CH <sub>4</sub> -0,06 H <sub>2</sub> O	N.D	50,0	0,6	0,0	0,0	0,0
30He-3CO <sub>2</sub> -7CH <sub>4</sub> -0,1 H <sub>2</sub> O	N.D	56,4	0,2	0,0	0,0	0,0

En relación a la selectividad en fase gas, se observa que una mayor cantidad de monóxido de carbono es producida a medida que se incrementa el flujo de agua en el reactor. Para el caso de los hidrocarburos, aunque su concentración es baja, se puede apreciar para el etano que hay una disminución de la concentración a medida que se incrementa el flujo de agua.

**Figura 4-22:** Concentración de hidrógeno a la salida del reactor a diferentes flujos de agua en el reactor DBD (grupo 3, mayor concentración de metano en la alimentación)





De la Figura 4-22, se evidencia que existe una tendencia creciente en la producción de hidrógeno a medida que se incrementa el flujo de agua. Este hecho corrobora la conversión del agua en el reactor. La relación  $H_2/CO$  para las reacciones realizadas es presentada en el anexo C.

Los resultados de selectividad en fase líquida son presentados en la Tabla 4-15. En este caso se han presentado análisis hechos tanto por cromatografía gaseosa como líquida. Para este último caso, se presenta la cuantificación para el ácido fórmico, ácido acético, ácido propanoico y ácido oxálico.

Debido a que no todos los productos en fase líquida se cuantificaron, la sumatoria de selectividad en fase líquida de la Tabla 4-15 es solo resultado parcial. A fin de poder tener una mejor estimación al respecto, se procedió a realizar una prueba de carbono orgánico total (COT) a fin de establecer que cantidad de carbono (mg) está presente en los líquidos condensados recolectados. Este valor es presentado en la Tabla 4-16 el cual además presenta el balance de carbono calculado en miligramos.

**Tabla 4-15:** Selectividad en fase líquida para todos los ensayos realizados en presencia de agua líquida (grupos 2 y 3)

Reacción	Metanol	Etanol	Propanol	Butanol	Acetaldehído	Ácido Fórmico	Ácido Acético	Ácido Propanoico	Ácido Oxálico	Total
30He-7CO <sub>2</sub> -3CH <sub>4</sub> -0,06 H <sub>2</sub> O	2,68	0,31	0,04	0,00	0,13	0,07	0,00	0,00	0,00	<b>3,23</b>
30He-5CO <sub>2</sub> -5CH <sub>4</sub> -0,06 H <sub>2</sub> O	2,91	0,48	0,09	0,00	0,18	0,24	0,00	0,00	0,11	<b>4,01</b>
30He-3CO <sub>2</sub> -7CH <sub>4</sub> -0,02 H <sub>2</sub> O	2,49	0,63	0,28	0,07	0,06	0,03	0,03	0,06	0,04	<b>3,69</b>
30He-3CO <sub>2</sub> -7CH <sub>4</sub> -0,06 H <sub>2</sub> O	4,35	1,10	0,38	0,08	0,48	1,08	0,46	1,07	0,00	<b>9,00</b>
30He-3CO <sub>2</sub> -7CH <sub>4</sub> -0,1 H <sub>2</sub> O	10,28	2,50	0,51	0,00	0,81	2,30	0,74	1,16	0,21	<b>18,51</b>

**Tabla 4-16:** Balance de carbono para todos los ensayos realizados en presencia de agua líquida (grupos 2 y 3)

Reacción	mg (C) obtenidos en fase gas	mg (C) calculados por GC/LC en fase líquida (1)	mg(C) obtenidos por COT fase líquida (2)	(%) diferencia (2)-(1)	Total mg (C) convertidos	Fracción en fase gas (%p/p) (3)	Fracción en fase líquida por GC/LC (%p/p) (4)	Fracción en fase líquida por COT (%p/p) (5)	Total (3)+(4) (%p/p)	Total (3)+(5) (%p/p)
30He-7CO <sub>2</sub> -3CH <sub>4</sub> -0,06 H <sub>2</sub> O	13,67	0,63	2,06	69,42	19,52	70,03	3,23	10,55	<b>73,26</b>	<b>80,58</b>
30He-5CO <sub>2</sub> -5CH <sub>4</sub> -0,06 H <sub>2</sub> O	12,72	1,09	3,95	72,41	26,32	48,33	4,14	15,01	<b>52,47</b>	<b>63,34</b>
30He-3CO <sub>2</sub> -7CH <sub>4</sub> -0,02 H <sub>2</sub> O	12,19	1,83	3,98	54,02	31,46	38,75	5,82	12,65	<b>44,56</b>	<b>51,40</b>
30He-3CO <sub>2</sub> -7CH <sub>4</sub> -0,06 H <sub>2</sub> O	11,81	1,74	10,53	83,48	23,19	50,93	7,50	45,41	<b>58,43</b>	<b>96,33</b>
30He-3CO <sub>2</sub> -7CH <sub>4</sub> -0,1 H <sub>2</sub> O	9,45	4,33	18,7	76,84	23,11	40,89	18,74	80,92	<b>59,63</b>	<b>121,81</b>

(C): carbono

De la tabla 4-15 se puede apreciar que los productos oxigenados de mayor concentración son el metanol y el ácido fórmico. También se puede corroborar en la misma Tabla, que para la mayoría de fases analizadas hay un incremento de su concentración a medida que se incrementa el flujo de agua.

Los valores de selectividad obtenidos, muestran potencial (especialmente los datos obtenidos en un flujo de 0,1 ml/min) al ser comparados con otras referencias presentadas en la literatura, donde los mejores valores de selectividad (solo CH<sub>4</sub> y CO<sub>2</sub> como reactivos) no superan el 10%, aun empleado potencias de descarga muy altas a la empleada en este trabajo (100 Watt en 60 ml/min). Otro aspecto a resaltar, es el hecho que en el presente trabajo (con CO<sub>2</sub>) los principales productos de reacción son el metanol y el ácido fórmico, mientras que en la literatura sobresalen el etanol y el ácido acético [277-280,283,285-286,289].

De la Tabla 4-16 se puede observar que los resultados obtenidos por COT arrojaron una mayor cantidad de carbono (mg) en comparación con la calculada por cromatografía gaseosa y cromatografía líquida (GC/LC). Los datos arrojados por la técnica (COT) muestran también la relación directa entre la producción de oxigenados y el flujo de agua utilizado en el reactor.

Estos datos de COT obtenidos permiten tener un mejor panorama acerca de la cantidad de compuestos oxigenados obtenidos en cada reacción. Este hecho permite modificar la representatividad de los productos oxigenados obtenidos (asumiendo que todo el carbono presente en el condensado son compuestos oxigenados), por ejemplo en el caso de la reacción 30He-3CO<sub>2</sub>-7CH<sub>4</sub>-0,1 H<sub>2</sub>O la representatividad de carbono en fase líquida (% p/p) cambió de 18,74% a 80,92%. Este último valor obtenido se encuentra en proceso de revisión ya que el balance de carbono fue superior al 100%.

Los rendimientos de reacción basados en los cálculos de GC/LC son presentados en la Tabla 4-17. Como se puede apreciar, los valores obtenidos son muy bajos. Este hecho se debe a la baja conversión de los reactivos en comparación a la cantidad de moles que ingresaron al reactor. Aun así debería evaluarse el valor agregado de los productos obtenidos (gas de síntesis y productos oxigenados) y los requerimientos de inversión para descartar totalmente la viabilidad del proceso.

En la Tabla 4-18 se presenta un resultado de rendimiento hacia compuestos oxigenados en función de la cantidad de carbono establecido mediante COT. Aunque los resultados mejoran respecto a los presentados en la Tabla 4-17 aún son bajos comparados con los obtenidos para el proceso tradicional [299-301].

**Tabla 4-17:** Rendimiento de los productos oxigenados para todos los ensayos realizados en presencia de agua líquida (solo plasma)

Reacción	% Rendimiento									
	Metanol	Etanol	Propanol	Butanol	Acetaldehído	Fórmico	Acético	Propanoico	Oxálico	Total
30He-7CO <sub>2</sub> -3CH <sub>4</sub> -0,06 H <sub>2</sub> O	0,19	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	<b>0,20</b>
30He-5CO <sub>2</sub> -5CH <sub>4</sub> -0,06 H <sub>2</sub> O	0,28	0,02	0,00	0,00	0,01	0,02	0,00	0,00	0,01	<b>0,34</b>
30He-3CO <sub>2</sub> -7CH <sub>4</sub> -0,02 H <sub>2</sub> O	0,29	0,04	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	<b>0,34</b>
30He-3CO <sub>2</sub> -7CH <sub>4</sub> -0,06 H <sub>2</sub> O	0,37	0,05	0,01	0,00	0,02	0,09	0,02	0,03	0,00	<b>0,59</b>
30He-3CO <sub>2</sub> -7CH <sub>4</sub> -0,1 H <sub>2</sub> O	0,87	0,11	0,01	0,00	0,03	0,20	0,03	0,03	0,02	<b>1,30</b>

**Tabla 4-18:** Rendimiento de productos oxigenados con base en el resultado de COT

Reacción	mg de C ingresados al reactor	COT (mg de C)	Rendimiento (%)
30He-7CO <sub>2</sub> -3CH <sub>4</sub> -0,06 H <sub>2</sub> O	805,97	2,06	<b>0,26</b>
30He-5CO <sub>2</sub> -5CH <sub>4</sub> -0,06 H <sub>2</sub> O	679,19	3,95	<b>0,58</b>
30He-3CO <sub>2</sub> -7CH <sub>4</sub> -0,02 H <sub>2</sub> O	552,41	3,98	<b>0,72</b>
30He-3CO <sub>2</sub> -7CH <sub>4</sub> -0,06 H <sub>2</sub> O	552,41	10,53	<b>1,91</b>
30He-3CO <sub>2</sub> -7CH <sub>4</sub> -0,1 H <sub>2</sub> O	552,41	18,70	<b>3,39</b>

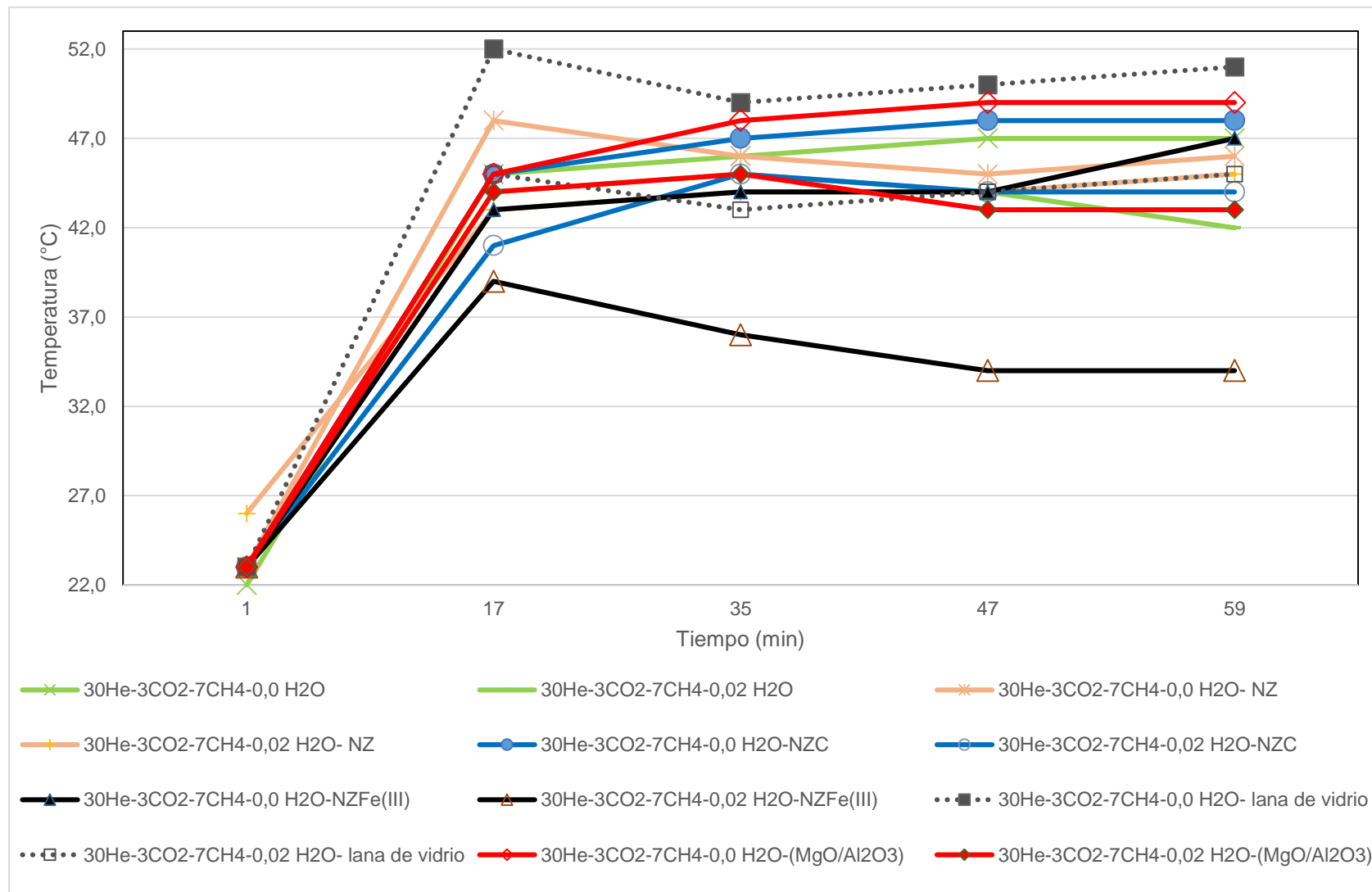
▪ **Resultados de conversión en presencia de catalizador (grupo 4)**

Para el desarrollo de esta fase de la investigación fue seleccionada la reacción  $30\text{He}-3\text{CO}_2-7\text{CH}_4$  ya que con esta relación se obtuvo un mejor comportamiento para la obtención de productos oxigenados. Las condiciones de potencia de descarga, frecuencia de trabajo y flujo de reacción (fase gas) fueron las mismas que se emplearon en las reacciones con solo plasma.

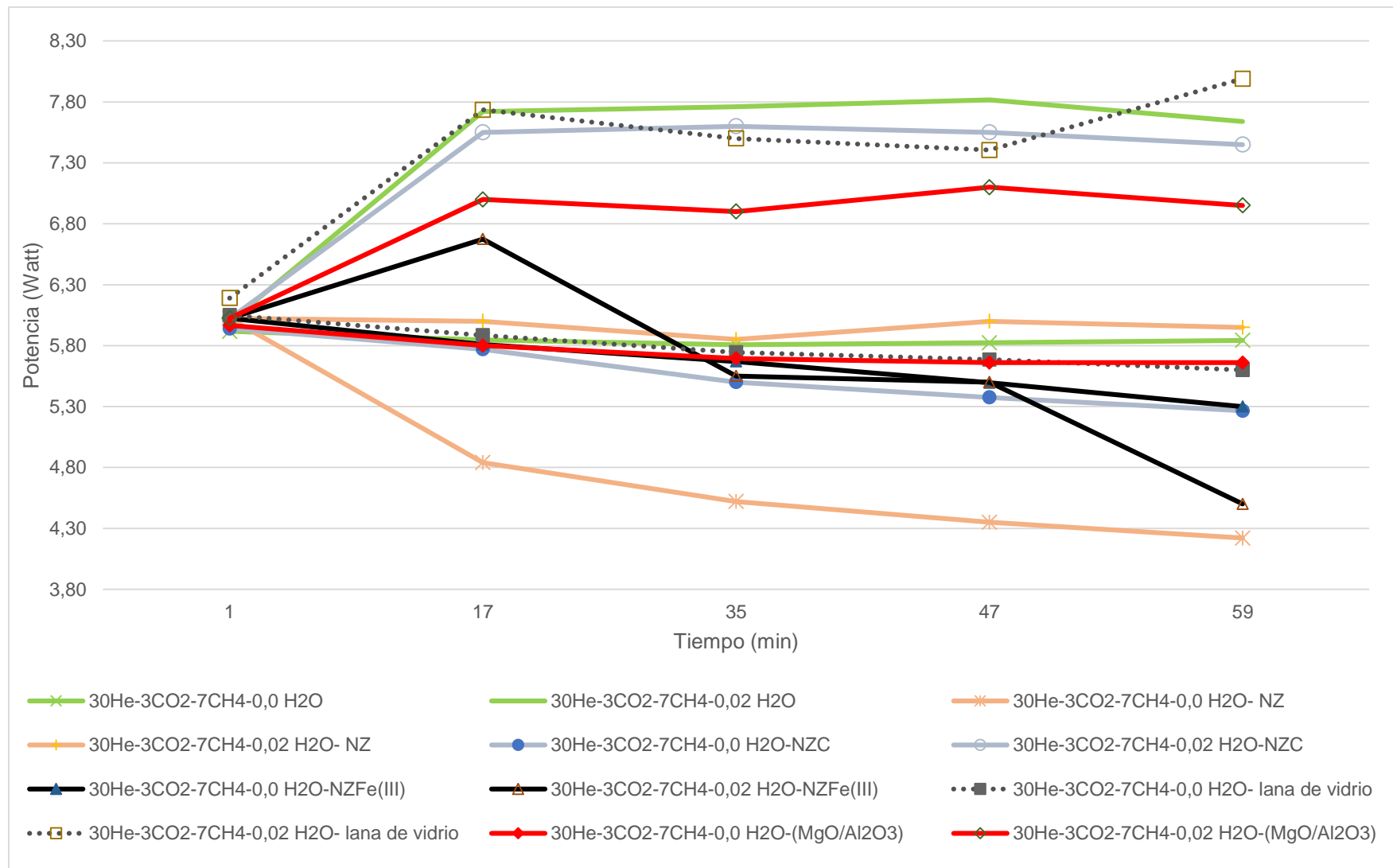
La presencia de agua en el reactor fue ajustada en 0,02 ml/min. Valores superiores no fueron posibles de trabajar debido a la forma en que fue depositado el catalizador en el reactor, lo cual limita la difusión de agua a través del volumen de reacción y no permite la estabilidad del plasma. Este último hecho conlleva a que la conversión de reactivos sea inferior al 1%.

Al igual que con las reacciones con solo plasma, el primer aspecto presentado son los cambios en la temperatura externa del reactor y en la potencia de descarga calculada a partir de la Figura de Lissajous. Los resultados son presentados en las Figuras 4-23 y 4-24.

Figura 4-23: Variación de la temperatura del reactor (exterior) en presencia de catalizadores (grupo 4)



**Figura 4-24:** Variación de la potencia de descarga en el reactor (exterior) en presencia de catalizadores (grupo 4)





De la Figura 4-23 se puede evidenciar un comportamiento similar en la temperatura al observado cuando se trabajó con solo plasma. La presencia de agua actúa como refrigerante del sistema permitiendo una ligera disminución en la temperatura medida en la parte exterior del reactor (aproximadamente una disminución de 4,0 °C cuando se usa un flujo de 0,02 ml/min de agua). Se evidencia también que después de cierto tiempo la temperatura del sistema parece estabilizarse.

Un aspecto adicional evidenciado en este trabajo, es la correlación entre la temperatura del reactor y el grado de conversión de los reactivos (ver Tabla 4-19). Se aprecia las mayores temperaturas para la lana de vidrio y el óxido de magnesio soportado en alúmina (mayor conversión). De igual forma se aprecia las temperaturas más bajas para el material zeolítico intercambiado con Fe<sup>3+</sup> la cual presentó el menor grado de conversión.

En relación a la potencia del sistema (Figura 4-24) una disminución en la señal medida es evidenciada para las reacciones con los catalizadores de zeolita en ausencia de flujo de agua. Este hecho podría estar asociado a la presencia del agua coordinada en los canales de zeolita, la cual causa modificaciones en la potencia de descarga tal como fue apreciado en los test con solo plasma. Por ahora se empezará por reportar los valores de conversión. Ver Tabla 4-19

**Tabla 4-19:** Resultados de conversión en presencia de catalizadores (grupo 4)

Reacción	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>
	% conversión	
30He-3CO <sub>2</sub> -7CH <sub>4</sub> -0,0H <sub>2</sub> O	16,85	10,95
30He-3CO <sub>2</sub> -7CH <sub>4</sub> -0,02 H <sub>2</sub> O	13,80	6,40
30He-3CO <sub>2</sub> -7CH <sub>4</sub> -0,0 H <sub>2</sub> O - Natzeo	15,98	10,62
30He-3CO <sub>2</sub> -7CH <sub>4</sub> -0,02 H <sub>2</sub> O- Natzeo	11,92	5,15
30He-3CO <sub>2</sub> -7CH <sub>4</sub> -0,0 H <sub>2</sub> O – NatZeo Calcinada	18,73	12,39
30He-3CO <sub>2</sub> -7CH <sub>4</sub> -0,02 H <sub>2</sub> O-NatZeoCalcinada	15,42	6,45
30He-3CO <sub>2</sub> -7CH <sub>4</sub> -0,0 H <sub>2</sub> O –Zeo Fe(III)	7,90	4,46
30He-3CO <sub>2</sub> -7CH <sub>4</sub> -0,02 H <sub>2</sub> O-Zeo Fe(III)	2,92	0,73
30He-3CO <sub>2</sub> -7CH <sub>4</sub> -0,0 H <sub>2</sub> O - lana de vidrio	22,83	15,81
30He-3CO <sub>2</sub> -7CH <sub>4</sub> -0,02 H <sub>2</sub> O- lana de vidrio	15,44	6,74
30He-3CO <sub>2</sub> -7CH <sub>4</sub> -0,0 H <sub>2</sub> O -(MgO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	19,12	12,15
30He-3CO <sub>2</sub> -7CH <sub>4</sub> -0,02 H <sub>2</sub> O-(MgO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	17,38	6,54

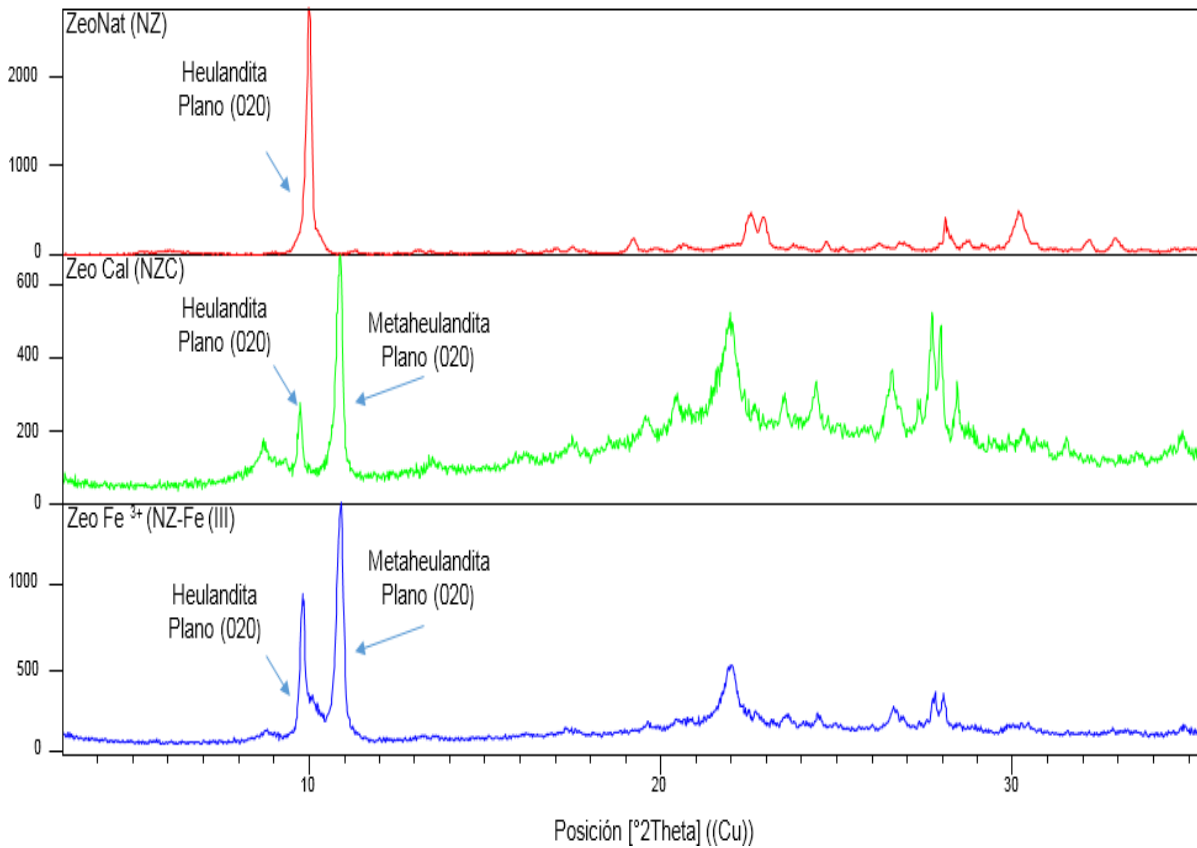
En relación a los resultados de conversión mostrados en la Tabla 4-19, se puede apreciar que con excepción de la zeolita intercambiada con  $\text{Fe}^{3+}$  todos los catalizadores mejoran o mantienen el grado de conversión obtenido cuando se realiza la reacción con solo plasma. El siguiente orden fue evidenciado Lana de vidrio >  $\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  > Natzeo calcinada ((NZC) > Natzeo (NZ) > Zeo intercambiada con Fe (NZ Fe III).

Una posible explicación a este comportamiento podría estar asociado a las propiedades eléctricas del catalizador, entre estas la resistividad, capacitancia y constante dieléctrica de cada material [302-303]. Esta posibilidad ha sido descrita por Kim y colaboradores quienes han evidenciado una relación directa entre la conversión y el valor de la constante dieléctrica en diferentes materiales [302]. Estos autores manifiestan que en los catalizadores con más altos valores de constante dieléctrica se evidenció una mayor formación de microdescargas en la superficie del catalizador (adicionales a las formadas directamente por el plasma) lo cual aparentemente favoreció la conversión. En el caso del presente trabajo el vidrio y la alúmina son los materiales que presentan los más altos valores de constante dieléctrica lo cual se correlaciona con los resultados de conversión y se ajusta a lo planteado por Kim y colaboradores.

La baja conversión del catalizador NZ Fe (III) podría estar asociada a cambios estructurales en comparación con la zeolita natural (producto del proceso de calcinación) tal como se aprecia en la Figura 4-25. La formación de metaheulandita podría tener algún efecto, ya que se disminuye la posibilidad del ingreso de reactantes al interior de los canales de la zeolita [304], donde aparentemente se ve favorecida la activación de los reactivos acorde con lo reportado en la literatura (en el sistema plasma + catalizador zeolitico) [302-303]. Sin embargo, un resultado contrario se evidenció en el caso del material natural calcinado (NZC), donde a pesar de haber una alta formación de metaheulandita (Figura 4-25), la conversión se ve más favorecida en comparación con el material natural (Natzeo = NZ).

Ya que aparentemente la metaheulandita no es la responsable de los cambios en la conversión, existe la posibilidad de algún efecto de los cationes de intercambio presentes en ambos materiales, los cuales podrían afectar la difusión de los reactantes (debido a la ubicación de los cationes en sitios preferenciales que pueden reducir aún más el área transversal del canal, en este caso el catión de  $\text{Fe}^{3+}$ ) o por que no alguna influencia del catión sobre las propiedades dieléctricas de la zeolita [189,302,303].

**Figura 4-25:** Patrón de difracción de rayos X de la zeolita natural, calcinada y de su forma intercambiada con hierro luego de calcinación a 500 °C

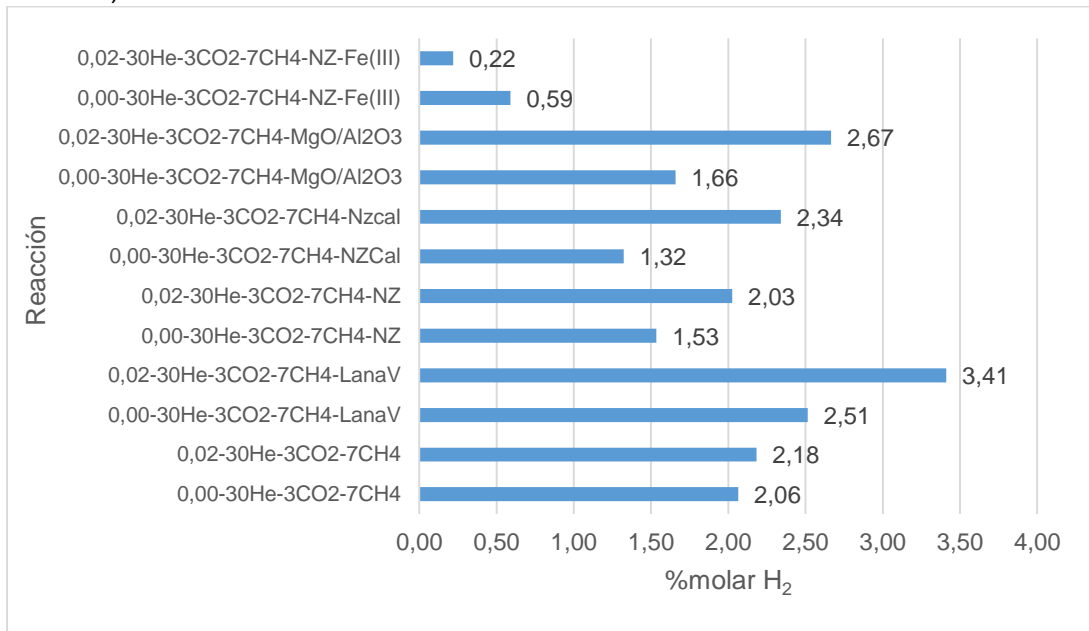


El efecto de los catalizadores sobre la selectividad en fase gas y fase líquida son presentados en las Tablas 4-20 y 4-21 y en la Figura 4-26.

**Tabla 4-20:** Resultados de selectividad en fase gas y en presencia de catalizadores (grupo 4)

Reacción	H <sub>2</sub>	CO	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>
	(%) selectividad					
30He-3CO <sub>2</sub> -7CH <sub>4</sub> -0,0H <sub>2</sub> O	40,45	27,47	0,57	0,00	0,11	0,00
30He-3CO <sub>2</sub> -7CH <sub>4</sub> -0,02 H <sub>2</sub> O	---	37,51	0,74	0,00	0,00	0,00
30He-3CO <sub>2</sub> -7CH <sub>4</sub> -0,0 H <sub>2</sub> O – Natzeo (NZ)	31,93	28,67	0,55	0,00	0,16	0,00
30He-3CO <sub>2</sub> -7CH <sub>4</sub> -0,02 H <sub>2</sub> O- Natzeo (NZ)	---	51,49	0,37	0,00	0,10	0,00
30He-3CO <sub>2</sub> -7CH <sub>4</sub> -0,0 H <sub>2</sub> O –NZC	23,25	32,24	0,35	0,09	0,70	0,00
30He-3CO <sub>2</sub> -7CH <sub>4</sub> -0,02 H <sub>2</sub> O-NZC	---	47,14	0,27	0,00	0,12	0,00
30He-3CO <sub>2</sub> -7CH <sub>4</sub> -0,0 H <sub>2</sub> O -NZFe(III)	24,70	25,83	0,23	0,19	0,87	0,00
30He-3CO <sub>2</sub> -7CH <sub>4</sub> -0,02 H <sub>2</sub> O-NZFe(III)	---	36,29	0,24	0,00	0,11	0,00
30He-3CO <sub>2</sub> -7CH <sub>4</sub> -0,0 H <sub>2</sub> O - lana de vidrio	36,52	36,13	0,56	0,07	0,42	0,00
30He-3CO <sub>2</sub> -7CH <sub>4</sub> -0,02 H <sub>2</sub> O- lana de vidrio	---	67,49	0,38	0,00	0,09	0,00
30He-3CO <sub>2</sub> -7CH <sub>4</sub> -0,0 H <sub>2</sub> O -(MgO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	28,80	30,17	0,39	0,02	0,31	0,00
30He-3CO <sub>2</sub> -7CH <sub>4</sub> -0,02 H <sub>2</sub> O-(MgO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	---	36,73	0,33	0,00	0,09	0,00

**Figura 4-26:** Concentración de hidrógeno a la salida del reactor (en presencia de catalizador)



De la Figura 4-26 se puede apreciar el comportamiento en la producción de hidrógeno con y sin catalizador. La concentración de  $H_2$  a la salida del reactor aparentemente se ve influenciada por el grado de conversión del metano y del agua que ingresan al reactor. Como aspecto a resaltar está el hecho que los materiales zeolíticos son los que producen la más baja producción de hidrogeno molecular, lo cual podría sugerir que con este catalizador se disminuye el efecto de destrucción de las especies  $CH_x$  en el volumen de reacción acorde con las reacciones (18) a (21). Esta característica podría favorecer la síntesis de productos oxigenados.

En relación al monóxido de carbono, se evidencia un comportamiento similar al observado con las reacciones con solo plasma, es decir que en presencia de agua se genera un incremento en la selectividad del CO. Sin embargo en presencia de catalizador se evidencia diferentes grados de oxidación, siendo el nivel más alto para la lana de vidrio y el más bajo para el  $MgO/Al_2O_3$ . En este último caso, el efecto es debido a la absorción/adsorción de carbono sobre el catalizador acorde con los resultados de balance de carbono de la Tabla 4-22 y el análisis TG de la Figura 4-28 que serán presentados más adelante. Para el caso de los hidrocarburos, no se evidencia incrementos significativos en su concentración debido a la presencia de catalizadores, de igual manera se aprecia una disminución de los mismos en presencia de agua en el reactor.

**Tabla 4-21:** Selectividad en fase líquida para las reacciones en presencia de catalizador (grupo 4)

Reacción	Metanol	Etanol	Propanol	Butanol	Acetaldehído	Fórmico	Acético	Propanoico	Oxálico	Total
30He-3CO <sub>2</sub> -7CH <sub>4</sub> -0,0H <sub>2</sub> O	0,01	0,01	0,01	0,02	0,02	ND	ND	ND	ND	<b>0,07</b>
30He-3CO <sub>2</sub> -7CH <sub>4</sub> -0,02 H <sub>2</sub> O	2,49	0,63	0,28	0,07	0,06	0,03	0,00	0,00	0,00	<b>3,56</b>
30He-3CO <sub>2</sub> -7CH <sub>4</sub> -0,0 H <sub>2</sub> O – Natzeo (NZ)	0,03	0,05	0,02	0,01	0,00	ND	ND	ND	ND	<b>0,11</b>
30He-3CO <sub>2</sub> -7CH <sub>4</sub> -0,02 H <sub>2</sub> O- Natzeo (NZ)	5,91	1,04	0,27	0,04	0,32	0,53	0,77	0,93	0,00	<b>9,81</b>
30He-3CO <sub>2</sub> -7CH <sub>4</sub> -0,0 H <sub>2</sub> O -N <sub>2</sub> C	0,02	0,02	0,01	0,00	0,00	ND	ND	ND	ND	<b>0,05</b>
30He-3CO <sub>2</sub> -7CH <sub>4</sub> -0,02 H <sub>2</sub> O-N <sub>2</sub> C	4,50	0,80	0,25	0,04	0,21	0,00	0,00	0,00	0,00	<b>5,80</b>
30He-3CO <sub>2</sub> -7CH <sub>4</sub> -0,0 H <sub>2</sub> O – N <sub>2</sub> Fe(III)	0,21	0,09	0,04	0,02	0,00	ND	ND	ND	ND	<b>0,37</b>
30He-3CO <sub>2</sub> -7CH <sub>4</sub> -0,02H <sub>2</sub> O- N <sub>2</sub> Fe(III)	4,81	1,11	0,36	0,07	0,00	0,65	0,00	0,00	0,00	<b>7,00</b>
30He-3CO <sub>2</sub> -7CH <sub>4</sub> -0,0 H <sub>2</sub> O - lana de vidrio	0,58	0,22	0,12	0,04	0,00	ND	ND	ND	ND	<b>0,96</b>
30He-3CO <sub>2</sub> -7CH <sub>4</sub> -0,02 H <sub>2</sub> O- lana de vidrio	5,00	0,92	0,29	0,05	0,33	0,00	0,89	1,69	0,00	<b>9,17</b>
30He-3CO <sub>2</sub> -7CH <sub>4</sub> -0,0 H <sub>2</sub> O - (MgO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	0,02	0,01	0,00	0,00	0,00	ND	ND	ND	ND	<b>0,04</b>
30He-3CO <sub>2</sub> -7CH <sub>4</sub> -0,02 H <sub>2</sub> O- (MgO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	3,20	0,55	0,23	0,05	0,11	0,00	0,00	0,00	0,00	<b>4,13</b>

ND: no disponible o no calculado

De la Tabla 4-21 se puede apreciar que al igual que cuando se trabaja con solo plasma, metanol es la principal fase oxigenada obtenida de la reacción de  $\text{CH}_4$  y  $\text{CO}_2$ .

Se puede observar que en la presencia de catalizador y en ausencia de agua no se logró un aumento significativo de la selectividad hacia oxigenados. Este hecho podría estar asociado a la mayor dificultad para la difusión de las fases oxigenadas formadas a través del lecho catalítico, es decir un mayor tiempo de residencia en el reactor, con lo cual se aumenta la probabilidad de destrucción de estas fases por las especies presentes en la región de plasma. Esta afirmación es establecida a partir de los datos obtenidos para la lana de vidrio; el ordenamiento de las fibras del material pudo haber facilitado la difusión de las moléculas de oxigenados formados, permitiendo así obtener el más alto nivel de selectividad acorde con la información presentada en la Tabla 4-21.

En presencia de agua, se evidenció una mejora significativa en la síntesis de compuestos oxigenados en todos los catalizadores. La selectividad total calculada fue mejor en todos los catalizadores, comparados con el test realizado con solo plasma y flujo de agua de 0,02 ml/min. El mejor comportamiento para la obtención de oxigenados según los valores de la Tabla 4-21, han sido obtenidos con el material concentrado (Natzeo = NZ) y con la lana de vidrio.

En el caso de la lana de vidrio, la formación de oxigenados probablemente se vio favorecido por el mayor grado de conversión de los reactivos (propiedades eléctricas) y por el menor tiempo de residencia de las moléculas de oxigenados en el volumen de reacción tal como fue descrito con anterioridad [302].

En el caso de los materiales zeolíticos, la situación parece más compleja, pues la conversión fue más baja en comparación con la lana de vidrio, además de esto el lecho catalítico dificulta la difusión de los productos formados. Una posibilidad que permite explicar este hecho ha sido reportado por Kim y colaboradores [305] quienes exploraron la sinergia de la zeolita "Y" en su forma protónica e impregnada con plata para la eliminación de compuestos orgánicos volátiles (VOC). Este equipo de trabajo evidenció que para esta zeolita, relaciones de Si/Al más bajas, favorecían la conversión de reactivos ya que se obtenía estados de oxidación de las fases activas (Ag o Fe) que permitían mayores

“depósitos de especies de oxígeno” en la superficie del catalizador, favoreciendo así la oxidación de la fase orgánica.

Las características de la zeolita natural (Natzeo) empleada en este trabajo (relación de Si/Al de 3,76 para el material concentrado y 4,52 para los cristales de heulandita; presencia de hierro en el material concentrado) presentan unas características similares a las mejores condiciones establecidas por Kim y su equipo de trabajo para la obtención de depósitos de especies de oxígeno en la zeolita, con lo cual se abre una posible ruta para la formación de los compuestos oxigenados, a partir de la interacción de estas especies de oxígeno almacenadas en la superficie del catalizador y las especies de descomposición/excitación producidas por los reactivos acorde con el grupo de reacciones (16) a (38).

A pesar de la afirmación anteriormente planteada queda la duda del por qué los otros dos materiales zeolíticos (el material calcinado y el intercambiado con hierro), no presentaron el mismo comportamiento, si cumplen las mismas condiciones del material natural. La respuesta podría estar asociada a las restricciones para la difusión de las especies en reacción hacia la superficie presente en el interior de los canales de la zeolita (ver Figura 4-25 para ver la formación de metaheulandita), la cual sería importante para la adsorción de especies de oxígeno y por ende para la formación de compuestos oxigenados.

Al igual que en las pruebas con solo plasma, análisis de carbono orgánico total (COT) fueron realizadas para evidenciar el contenido real de carbono presente en el condensado de las reacciones en presencia de agua. Los resultados obtenidos junto al balance de carbono en miligramos son presentados en la Tabla 4-22.



**Tabla 4-22:** Balance de carbono para los ensayos realizados en presencia de agua líquida y catalizador (grupo 4)

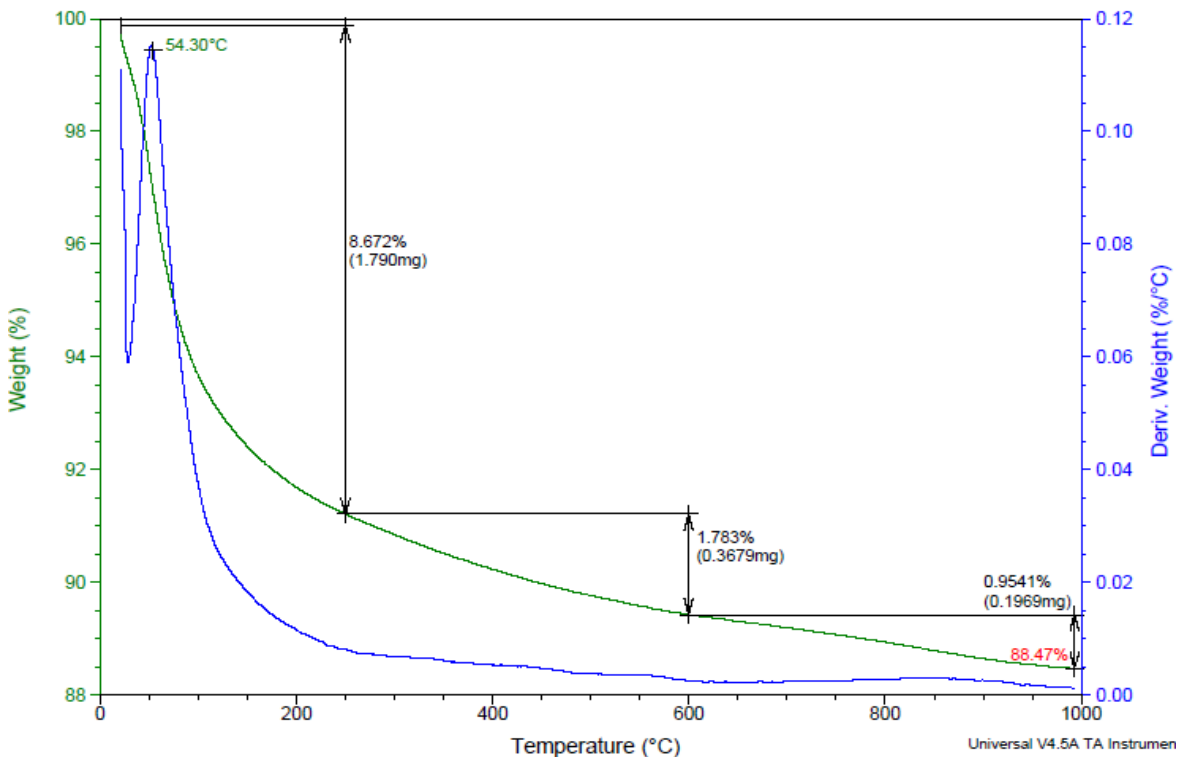
Reacción	mg (C) obtenidos en fase gas	mg (C) calculados por GC/LC en fase líquida (1)	mg(C) obtenidos por COT fase líquida (2)	(%) diferencia (2)-(1)	Total mg (C) convertidos	Fracción en fase gas (%p/p) (3)	Fracción en fase líquida GC/LC (%p/p) (4)	Fracción en fase líquida Por COT (%p/p) (5)	Total (3)+(4) (%p/p)	Total (3)+(5) (%p/p)
30He-3CO <sub>2</sub> -7CH <sub>4</sub> -0,02 H <sub>2</sub> O	12,19	1,43	3,98	64,07	31,46	38,75	4,55	12,65	<b>43,29</b>	<b>51,40</b>
30He-3CO <sub>2</sub> -7CH <sub>4</sub> -0,02 H <sub>2</sub> O- (Natzeo=NZ)	14,05	2,39	6,19	61,39	26,86	52,31	8,90	23,05	<b>61,21</b>	<b>75,35</b>
30He-3CO <sub>2</sub> -7CH <sub>4</sub> -0,02 H <sub>2</sub> O- NZC	16,59	2,01	4,30	53,26	34,58	47,98	5,81	12,43	<b>53,79</b>	<b>60,41</b>
30He-3CO <sub>2</sub> -7CH <sub>4</sub> -0,02 H <sub>2</sub> O- NZFe(III)	2,18	0,47	2,41	80,50	6,14	35,50	7,65	39,25	<b>43,16</b>	<b>74,76</b>
30He-3CO <sub>2</sub> -7CH <sub>4</sub> -0,02 H <sub>2</sub> O- lana de vidrio	23,37	3,20	10,27	68,84	34,86	67,04	9,18	29,46	<b>76,22</b>	<b>96,50</b>
30He-3CO <sub>2</sub> -7CH <sub>4</sub> -0,02 H <sub>2</sub> O -(MgO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	14,42	1,59	4,59	65,36	38,39	37,56	4,14	11,96	<b>41,70</b>	<b>49,52</b>

(C): Carbono

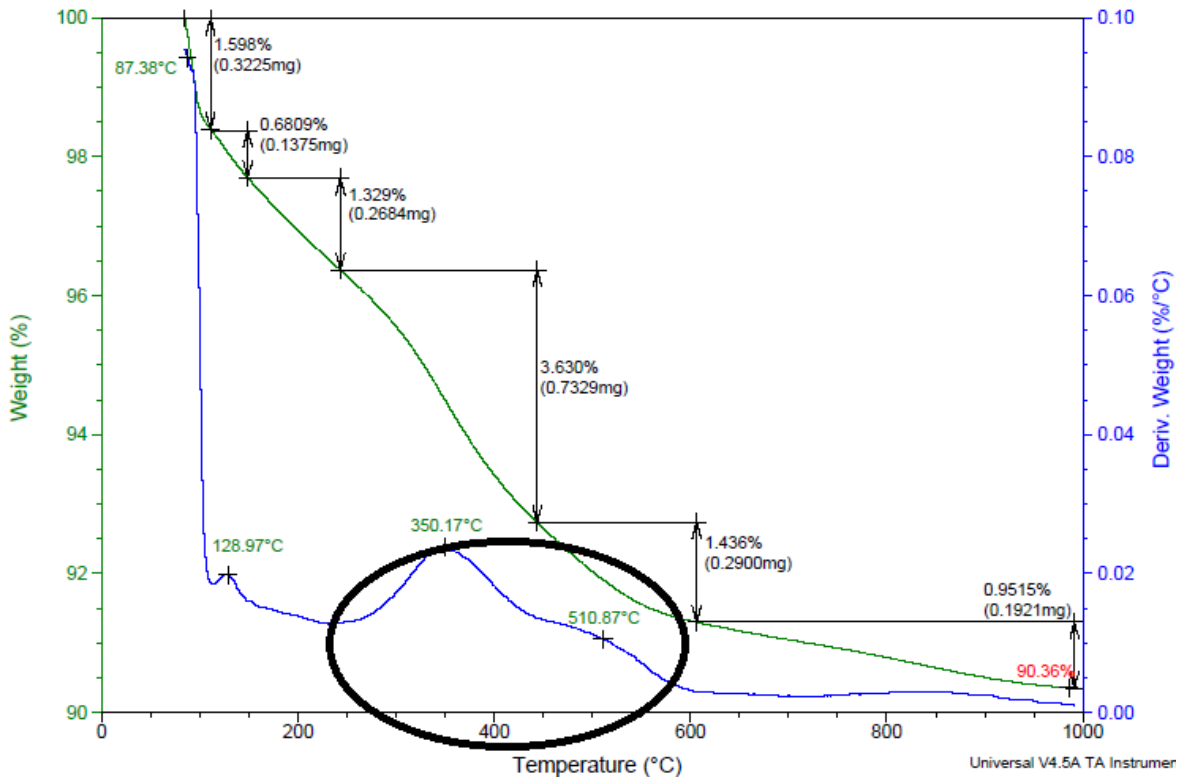
Del resultado de COT de la Tabla 4-22 se puede evidenciar que más del 50% del carbono presente en los condensados obtenidos empleando catalizador no han sido cuantificados. Esto pone de manifiesto una mayor selectividad hacia fases oxigenadas asumiendo la no existencia de hidrocarburos líquidos en solución. La comparación de resultados de COT revela que el mayor contenido de carbono en fase líquida es producido por la reacción en presencia de lana de vidrio, seguido por el material zeolítico concentrado (Natzeo). El comportamiento obtenido es similar al presentado en la Tabla 4-21 con excepción del catalizador NZFe (III), el cual se justifica en la baja conversión de los reactivos.

En relación al balance de carbono y tomando como base las medidas de COT, se aprecia que el mejor comportamiento es obtenido cuando la lana de vidrio es usada como catalizador, alcanzo un valor de 96,5%. Por otro lado, el valor más bajo fue obtenido en la reacción con  $MgO/Al_2O_3$ , hecho que permite sugerir que el carbono restante, ha quedado absorbido/adsorbido en el catalizador. A fin de corroborar esta hipótesis un análisis por TG fue realizado a este material (antes y después de reacción). Los resultados son presentados en las Figuras 4-27 y 4-28, y en la Tabla 4-23.

**Figura 4-27:** Perfil TG del catalizador  $MgO/Al_2O_3$  antes de reacción (atmosfera 10% de oxígeno-balance argón)



**Figura 4-28:** Perfil TG del catalizador MgO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> después de reacción y en presencia de 0,02 ml/min de agua (atmosfera 10% de oxígeno-balance argón).



Al comparar las Figuras 4-27 y 4-28 se puede apreciar que para el catalizador después de reacción existe una pérdida de masa entre 250°C y 600°C que no está presente en el material original. Este pérdida de masa puede ser asociada a compuestos con presencia de carbono (evento exotérmico en el perfil DSC no presentado aquí) depositados en el catalizador. Al hacer los cálculos respectivos se encontró que esta pérdida de masa en el catalizador después de reacción equivale a 12,41 mg, con lo cual se logra mejorar el balance de carbono para la reacción. Asumiendo que esta masa corresponde a solo carbono, el balance pasa de 49,5% a 81,8%. Un efecto similar podría darse para los demás catalizadores.

### 4.3 Conclusiones de capítulo

- En relación a la reducción catalítica selectiva de óxido nítrico

A pesar de que la forma protónica del material zeolítico usado (H-Zeo = H-zeo-Fe<sup>3+</sup>) presenta un valor alto de acidez, los sitios ácidos presentes tienen poco efecto para la activación de la molécula de metano.

Las limitaciones en la estabilidad térmica de la estructura cristalina de la zeolita heulandita (formación de metaheulandita), le restan interés al material para su uso en la reacción, cuando cobalto es usado para la activación del metano (Introducción por intercambio catiónico) como agente reductor.

La utilización de amoníaco como agente reductor permitió establecer que el material zeolítico concentrado, sin adición de fases metálicas y con la acidez presente en el mineral, presenta actividad para la reducción catalítica selectiva de óxido nítrico (22% de conversión), pero un nivel bajo comparado con los catalizadores comerciales (>90%).

Mediante el incremento de la acidez al material concentrado, se evidenció una mejora muy significativa para la reducción de NO, lográndose conversiones de hasta el 89% en 400 °C. La adición de agua a la alimentación deja un efecto positivo en la conversión, contrario a lo que se sucede con otros catalizadores evaluados en la literatura.

Los iones de Fe<sup>3+</sup> presentes en el material zeolítico concentrado (Natzeo), mostraron ser activos para la reducción del óxido nítrico. Sin embargo aún queda por discriminar si la actividad es ocasionada por los iones en posición tetrahedral, posición octahedral o ambos pueden ser activos para la reacción.

El catalizador H-Zeo (con presencia de Fe<sup>3+</sup>) mostró una alta actividad entre 400 y 500°C, este rango de operación es un poco diferente al obtenido con otros catalizadores de zeolitas que usaron otra fase metálica para la activación de NO. En el caso de zeolitas intercambiadas con cobre, el rango de mayor conversión fue encontrado entre 300 y 400°C. El test de durabilidad con el catalizador H-Zeo-Fe<sup>3+</sup> dejó en evidencia que hay limitaciones para el uso del material. El efecto de una posible desaluminización, pérdida de cristalinidad y transformaciones de fase juegan un rol muy importante el resultado obtenido, por tanto se debería pensar en encontrar alternativas que permitan reducir los efectos negativos sin afectar el buen nivel de conversión.

- En relación a la síntesis de compuestos oxigenados

La formación de compuestos oxigenados a partir de la activación no convencional de metano y dióxido de carbono usando plasma de descarga de barrera dieléctrica fue

evidenciada. La selectividad total obtenida no supero el 1,0% cuando se trabajó en ausencia de agua líquida y con solo el efecto del plasma DBD para la activación.

La presencia de agua líquida en la alimentación (reaccione solo plasma), mejoró significativamente la formación de compuestos oxigenados. Se observó una relación directa entre el flujo de agua adicionado y la cantidad de oxigenados producidos. Sin embargo es importante resaltar que el uso de este compuesto, conlleva a una disminución de la conversión de los reactantes en fase gas, especialmente para el dióxido de carbono.

La experimentación con diferentes relaciones de  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  y en presencia de agua líquida (solo plasma), dejó ver que una mayor concentración de metano en la alimentación favorece la obtención de compuestos oxigenados.

En este trabajo se logró evidenciar que el agua líquida usada en la alimentación puede reaccionar, siendo un resultado diferente a lo planteado en trabajos encontrados en la literatura. La producción de hidrógeno, superior a la esperada teóricamente a partir del  $\text{CH}_4$  fue la evidencia tenida en cuenta para hacer esta afirmación.

Además de favorecer la formación de compuestos oxigenados, la presencia de agua líquida en el reactor, permite reducir la formación de fases solidas depositadas en la zona de reacción (electrodo y paredes). El aumento de especies oxidantes, posiblemente de la descomposición de la molécula de agua, permite la oxidación de esta fase sólida, dando paso a la formación de monóxido de carbono.

Como aspecto adicional a resaltar, está el hecho que con el uso de agua líquida en el reactor se puede obtener modificaciones controlables del gas de síntesis obtenido (ver anexo C). En el caso de la reacción con 0,1 ml/min de agua (solo plasma) y en mayor contenido de metano (7ml/min) se logra obtener una relación de  $\text{H}_2/\text{CO}$  de 3,3 el cual se encuentra en un nivel adecuado para actuar como materia prima para la síntesis de metanol mediante el proceso tradicional.

La formación de hidrocarburos evidenciada en este trabajo fue baja comparada con otros reportes de la literatura. Este efecto fue asociado a las condiciones de diseño del reactor.

Sin embargo es importante resaltar que bajo esta característica de diseño posiblemente se ve favorecida la formación de productos en fase líquida.

Alcoholes y ácidos carboxílicos de bajo peso molecular fueron evidenciados dentro de los productos oxigenados analizados. Metanol y ácido fórmico fueron los principales oxigenados evidenciados. Un aspecto a resaltar en este trabajo, es el reporte de la formación de ácido oxálico, el cual no ha sido evidenciado en los trabajos presentes en la literatura.

En relación a la presencia de catalizador en el volumen de reacción y en ausencia de agua se evidenció que solo algunos materiales pueden incrementar la selectividad hacia compuestos oxigenados. La lana de vidrio, material zeolítico intercambiado con  $\text{Fe}^{3+}$  y la zeolita natural (material concentrado Natzeo) mostraron una mayor selectividad en comparación con el resultado obtenido con solo plasma.

Al igual que con la reacción usando solo plasma. La presencia de agua permite incrementar significativamente la selectividad de compuestos oxigenados. Con todos los catalizadores se logró obtener una mayor selectividad de oxigenados en comparación con el resultado obtenido con solo plasma (empleando un flujo de agua de 0,02 ml/min). Mayores tiempo de residencia en el volumen de reacción de los reactantes (en comparación con solo plasma), morfología del catalizador (y su distribución en la zona de reacción), efectos de microdescargas en la superficie del catalizador (ocasionadas por las propiedades eléctricas del material como la constante dieléctrica y la resistividad) y un posible efecto de adsorción de especies oxidantes en el catalizador han sido propuestos como variables influyentes en este resultado.

Lana de vidrio y el material zeolítico concentrado (Natzeo) fueron los materiales con los cuales se consiguió tener una mayor selectividad hacia compuestos oxigenados acorde con los resultados de GC/LC y COT. Metanol, ácido fórmico y acético fueron los principales productos evidenciados.

En el caso de la lana de vidrio, es posible que la existencia de una mayor constante dieléctrica (respecto a los otros materiales) y la morfología del material resalten como los factores que podrían explicar este resultado. Para el material concentrado (Natzeo), la

microporosidad y la superficie presente al interior de la misma parecen tener una influencia importante en el resultado obtenido. La disminución del área transversal de los canales en los catalizadores NZC y NZ-Fe(III) permiten hacer esta proposición. La relación Si/Al y presencia de iones de elementos de transición ( $\text{Fe}^{3+}$  en este caso) en algunas zeolitas han sido relacionados en la literatura por causar cambios en las propiedades eléctricas del material, favoreciendo la oxidación de los reactivos en reacciones de catálisis heterogénea asistida por plasma no térmico.

## **Capítulo 5. Conclusiones generales**

En este capítulo se presentan las principales conclusiones obtenidas en el presente trabajo de investigación. Los principales aspectos destacados de este trabajo son:

Mediante la utilización de diferentes técnicas complementarias se logró caracterizar mineralógicamente los cantos rodados recolectados del cauce de la quebrada La sucia (municipio de la pintada), los cuales presentan zeolitas en su composición. El proceso de caracterización realizado permitió establecer que estas rocas son de tipo ígneo, principalmente basaltos andesíticos acorde con la clasificación TAS.

En estas rocas analizadas se evidenció la presencia de fase zeolíticas como la chabazita, mordenita, phillipsita y heulandita/clinoptilolita, siendo esta última fase la de mayor representatividad en las rocas recolectadas. Mediante la complementariedad de técnicas de caracterización como MOLPP, DRX, FTIR y EDX se logró plantear una hipótesis para la formación de estas zeolitas, las cuales parecen tener su origen en depósitos volcanoclásticos, que han sido afectados por procesos hidrotermales.

Refinamiento Rietveld fue usado para cuantificar las fases presentes en las rocas recolectadas. La concentración másica de zeolitas presentó un valor promedio del 9%, el cual es bajo en comparación con varios yacimientos explotados alrededor del mundo (> al 60% de zeolitas). Sin embargo es importante resaltar que estos últimos yacimientos han sido formados por procesos diagenéticos (material piroclástico). Este resultado obtenido puede servir de guía para el desarrollo de posteriores trabajos, que permitan tener un mejor conocimiento de la mineralogía de la zona y de posibles aplicaciones debido a la versatilidad del mineral. Esta contribución es un aporte importante, ya que es escasa la información en la literatura sobre zeolitas naturales formadas en el territorio colombiano.



Caracterización mineralógica fue realizada al material concentrado en zeolitas (obtenidos a partir de las rocas recolectadas). La información de recolectada permitió identificar las principales características del material, como su composición química, aspectos morfológicos, fases presentes y su concentración. Este resultado sirvió de insumo para la toma de decisiones en la elección de las aplicaciones realizadas en este trabajo. Al igual que con la caracterización de las rocas esta información obtenida puede llegar a ser de interés para el desarrollo de nuevos trabajos, en diferentes campos de estudio.

La información de caracterización fisicoquímica realizada al material concentrado (Natzeo), permitió evidenciar las ventajas y desventajas que puede tener este material para su uso en aplicaciones de catálisis heterogénea. Este resultado ha servido de insumo para la toma de decisiones para la elección de las aplicaciones realizadas en este trabajo. De igual forma este resultado podrá servir de guía para el desarrollo de nuevos trabajos en el campo de la catálisis y otras áreas de trabajo. Como aspecto a resaltar, está el hecho que el material zeolítico presenta cierta versatilidad en algunas de sus propiedades como la acidez/basicidad, lo cual puede llegar a ser benéfico en su potencial uso como catalizador.

Aspectos como la limitada estabilidad térmica del material, cantidad de hierro el material concentrado y el tamaño de los canales de acceso de la zeolita fueron tenidos en cuenta para la elección de las aplicaciones evaluadas en este trabajo.

La estabilidad térmica de la estructura zeolítica, tiene un efecto significativo en los resultados de reducción catalítica selectiva de óxido nítrico. La formación de metaheulandita (en temperaturas superiores a 320 °C) ocasiona una disminución en el tamaño de los canales de la estructura zeolítica, dificultando la difusión de los reactivos hacia los sitios activos presentes al interior del material (sitios ácidos, cationes, óxidos). Este hecho fue más evidente cuando cobalto fue usado como centro activo (intercambio catiónico) para la activación de metano como agente reductor.

La hipótesis de que el hierro presente de forma natural en el material concentrado (Natzeo) junto con los sitios ácidos de la zeolita podría actuar como sitios activos para la SCR de óxido nítrico (NO) usando amoníaco como agente reductor parece ser cierta, acorde con los resultados obtenidos. El aumento de la acidez del material conllevó a tener conversiones de óxido nítrico superior al 90% incluso en presencia de agua en la

alimentación (entre 400 y 500°C). Se requieren mayores estudios para establecer el efecto de los iones de hierro en diferente estado de coordinación estructural.

El test de durabilidad realizado con el catalizador (H-Zeo-Fe<sup>3+</sup>), evidenció falencias en el material para su uso a nivel comercial. El efecto de la desaluminización y la limitada estabilidad de la heulandita son responsables de este efecto. A pesar de los efectos evidenciados los resultados pueden ser considerados como buenos, al ser comparados con otros obtenidos con materiales de origen natural e incluso con algunos de tipo sintético.

En relación a los resultados de síntesis de compuestos oxigenados a partir de metano y dióxido de carbono, variables como la relación CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>, flujo de agua líquida en la alimentación y presencia de catalizador fueron evaluados.

Bajo las condiciones de potencia y flujo empleados, la reacción en ausencia de agua no permitió obtener valores de selectividad (total) superiores al 1,0%. Presencia de fase sólida depositada en el electrodo de alto voltaje, catalizador y en las paredes del reactor fueron evidenciados, especialmente cuando existe mayor concentración de metano en la alimentación.

En presencia de agua líquida en la alimentación; se evidenció que una mayor concentración de metano como fuente de carbono permite incrementar la formación de compuestos oxigenados.

Una relación directa fue encontrada entre el flujo de agua presente en la alimentación y la cantidad de oxigenados obtenidos (cuando hay una mayor concentración de metano presente).

Metanol, ácido fórmico y ácido acético fueron los principales productos oxigenados identificados en los condensados obtenidos. La mayor selectividad (productos cuantificados) fue de 18,51% la cual fue obtenida en un flujo de 0,1 ml/min de agua empleando solo plasma para la activación. Los análisis de carbono orgánico total (COT) de los condensados mostraron que la concentración de carbono en fase líquida es superior a la cuantificada en todos los casos. El valor obtenido por COT para un flujo de agua de 0,1ml/min indica que del total de carbono reaccionado más del 50% se encuentra en fase

líquida. Este resultado obtenido es muy superior a los ya reportados en literatura para la obtención de oxigenados a partir de  $\text{CH}_4$  y  $\text{CO}_2$ .

La presencia de catalizador en el reactor de plasma y en ausencia de agua, no mostró diferencias significativas en la síntesis de compuestos oxigenados en comparación con los resultados obtenidos usando solo plasma. El catalizador de NZ-Fe(III) y la lana de vidrio fueron los que mostraron los más altos valores de selectividad.

La adición de agua líquida en el reactor de plasma con presencia de catalizador, permitió incrementar la síntesis de compuestos oxigenados en comparación con el resultado con solo plasma (en un flujo de 0,02 ml/min). Variables como mayores tiempo de permanencia de las especies reaccionantes en el volumen de reacción, propiedades eléctricas del catalizador, morfología y capacidad de adsorción de especies de oxígeno puede estar interviniendo en el resultado obtenido.

La lana de vidrio, NZ-Fe (III) y el material zeolítico concentrado (Natzeo) fueron los catalizadores que mostraron el mejor comportamiento para la síntesis de compuestos oxigenados en presencia de agua (0,02 ml/min). El resultado de COT reveló que del total de carbono reaccionado 29,4% está presente en fase líquida para el condensado obtenido con la lana de vidrio, 23,1% para Natzeo y 39,25 % para la zeolita intercambiada con iones de  $\text{Fe}^{3+}$ . Sin embargo en este último caso la conversión fue muy baja.

## A. Anexo: Glosario

**Acicular:** Aspecto asociado a la morfología de agregados cristalinos, en este caso agregados delgados similares a agujas.

**Adsorción:** Proceso por el cual átomos, iones o moléculas son atrapados o retenidos en la superficie de un material, puede ser de tipo físico como químico.

**Augita:** Aluminosilicato de hierro, calcio y magnesio, pertenece al grupo de los piroxenos.

**Automorfo:** Es un cristal de un mineral que se ha formado con sus caras bien desarrolladas. También se conoce como cristal euhedral o idiomorfo.

**Basalto:** Es una roca ígnea volcánica, de color oscuro, rica en silicatos de magnesio y hierro y bajo contenido en sílice.

**Catálisis heterogénea:** Es un término químico que describe la catálisis cuando el catalizador está en una fase diferente a los reactivos. Por lo general se da los casos sólido-gas y sólido-líquido. Ambos casos son empleados en este trabajo.

**Canto rodado:** Los cantos rodados son fragmentos de roca, susceptibles de ser transportados por medios naturales, como las corrientes de agua, los corrimientos de tierra, etc.

**Celadonita:** Mineral filosilicato, del grupo de las micas, común en rocas ígneas alteradas.

**Desorción a temperatura programada:** Técnica empleada en este documento para establecer sitios ácidos o básicos en un material, mediante el uso de una molécula sonda como el amoníaco o el dióxido de carbono.

**Fenocristal:** Es un cristal de tamaño considerable respecto al resto de los componentes de una roca, comunes en rocas de tipo ígneo.

**Geocatalizador:** Mineral que actúa como catalizador en una reacción química.

**Intercambio catiónico:** Propiedad de un material para retener o liberar iones positivos, como en el caso de las zeolitas. Permite cargar elementos o compuestos de interés en un soporte catalítico.

**Impregnación:** Proceso utilizado para cargar elementos o compuestos de interés en un soporte catalítico.

**NOx:** Término empleado para referirse a los óxidos de nitrógeno que se producen durante el proceso de combustión.

**Parámetros hiperfinos:** Se refiere a las interacciones nucleares que son observadas en la espectroscopia Mössbauer.

**Piroxenos:** Conjunto de silicatos presentes en rocas ígneas y metamórficas.

**Plagioclasa:** Minerales feldespáticos que conforman la solución sólida entre la albita rica en sodio y la anortita rica en calcio. Las fases intermedias son la oligoclasa, andesina, labradorita y bitownita.

**Plasma:** Hace referencia al cuarto estado de agregación de la materia. Cuando se produce artificialmente se puede clasificar en plasma térmico y plasma no térmico, este último también conocido como plasma frío.

**Plasma térmico:** Formado por la ionización de un gas a muy altas temperaturas. Todas las especies están a la misma temperatura.

**Plasma no térmico:** A diferencia del plasma térmico, solo los electrones alcanzan una temperatura elevada, las demás especies como iones, átomos, moléculas y radicales están a una temperatura cercana a la ambiental.

**Porfirítico:** concepto usado para definir la textura de una roca volcánica, en este caso en particular es una textura con cristales que se pueden apreciar a simple vista embebidos en una matriz de microcristales no diferenciables a simple vista.

**Precursor catalítico:** En este caso particular se trata de un material que con algunas modificaciones químicas o físicas puede convertirse en un catalizador de una reacción química.

**Reducción a temperatura programada:** Técnica en la cual se somete un material a calentamiento en una atmosfera de un gas reductor como el hidrogeno o el monóxido de carbono y se recopila información sobre los eventos de reducción obtenidos, mediante la ayuda de un detector de conductividad térmica.

**Reducción catalítica selectiva de NOX:** Reacción catalítica que busca la transformación de los óxidos a nitrógeno molecular mediante el uso de un agente reductor.

**Refinamiento de fases Rietveld:** Modelo teórico que permite establecer de forma semicuantitativa la concentración másica de las fases presentes en muestras policristalinas, mediante el uso de la técnica de difracción de rayos X.

**Sitio activo:** Región específica del catalizador donde se lleva a cabo la reacción química. Los principales sitios activos son los de tipo ácido, básico, metálico, y las vacancias.

**Textura Vesicular:** Es un tipo de textura relacionada con la presencia de huecos circulares o semicirculares en la roca volcánica, estos orificios fueron formados por la salida de gases de origen magmático durante el proceso de enfriamiento.

**Xenomorfo:** (anhedral), granos con formas irregulares, (ameboides, relleno huecos, etc.).

## **B. Anexo: Aspectos generales de las zeolitas**

### **Zeolitas y zeolitas naturales**

El término fue acuñado en 1756, cuando el geólogo sueco A. Cronstedt observó que ciertos minerales, como la estilbita, al ser calentados liberaban vapor de agua, por lo que les denominó zeolitas, del griego “zeo” hervir y “lithos” piedra. Wey en 1845 observó que estos minerales eran capaces de retener sales de amonio en disoluciones acuosas, siendo los primeros descubrimientos de la capacidad de intercambio catiónico. Mc Bain en 1932 evidenció que estos materiales una vez anhidros, podían adsorber selectivamente distintos compuestos dándoles el apelativo de malla molecular [12].

En la actualidad el término zeolita es usado para referirse tanto a los materiales de origen natural (ver Tabla B-1) como a los que se han desarrollado de forma sintética en el laboratorio (Ver Tabla B-2). Acerca de estos últimos materiales, los primeros registros de la literatura se remontan a la década de los 40 cuando Barrer en 1944 reportó la síntesis de la mordenita sintética, posterior otros autores siguieron trabajando en el tema, como por ejemplo Breck en 1956 quien reportó la síntesis de la estructura tipo A [18-19].

**Tabla B-1:** Algunas zeolitas naturales

<b>Nombre</b>	<b>Fórmula</b>	<b>Código IZA</b>
Analcima	$[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})] [\text{AlSi}_2\text{O}_6]$	ANA
Barrerita	$[(\text{Na},\text{K},\text{Ca}_{0.5})_8(\text{H}_2\text{O})_{26}] [\text{Al}_8\text{Si}_{28}\text{O}_{72}]$	STI
Chabazita	$[(\text{Ca}_{0.5},\text{K},\text{Na})_x(\text{H}_2\text{O})_{12}] [\text{Al}_x \text{Si}_{12-x} \text{O}_{24}] \quad x = 2.4 - 5.0$	CHA
Clinoptilolita	$[(\text{Ca}_{0.5},\text{Na},\text{K},\text{Sr}_{0.5},\text{Ba}_{0.5},\text{Mg}_{0.5})_6(\text{H}_2\text{O})_{20}] [\text{Al}_6 \text{Si}_{30} \text{O}_{72}]$	HEU
Dachiardita	$[(\text{Ca}_{0.5},\text{Na},\text{K})_5(\text{H}_2\text{O})_{13}] [\text{Al}_5 \text{Si}_{19} \text{O}_{48}]$	DAC
Epistilbita	$[(\text{Ca},\text{Na}_2)_3(\text{H}_2\text{O})_{16}] [\text{Al}_6\text{Si}_{18}\text{O}_{48}]$	EPI

Fuente: Elaborado con información de la página web de la IZA

**Tabla B-1:** Algunas zeolitas naturales (continuación)

Nombre	Fórmula	Código IZA
Erionita	$[(K_2(Ca_{0.5},Na)_8(H_2O)_{30}) [Al_{10}Si_{26}O_{72}]$	ERI
Estellerita	$[(Ca)_4(H_2O)_{28}] [Al_8Si_{28}O_{72}]$	STI
Estilbita	$[(Ca_{0.5}, Na,K)_9(H_2O)_{30}][Al_9 Si_{27} O_{72}]$	STI
Faujasita	$[(Ca_{0.5},Na,Mg_{0.5},K)_x(H_2O)_{16}][Al_xSi_{12-x}O_{24}] \quad x = 3.3 - 3.9$	FAU
Ferrierita	$[Na, K, Mg_{0.5}, Ca_{0.5}]_6(H_2O)_{20} [Al_6Si_{30}O_{72}]$	FER
Garronita	$[(Ca_{0.5},Na)_6 (H_2O)_{14}] [Al_6Si_{10}O_{32}]$	GIS
Gismondina	$[Ca_4 (H_2O)_{18}] [Al_8Si_8O_{32}]$	GIS
Harmotoma	$[(Ba_{0.5},Ca_{0.5},K,Na)_5(H_2O)_{12}] [Al_5Si_{11}O_{32}]$	PHI
Laumontita	$[Ca_4(H_2O)_{18}] [Al_8Si_{16}O_{48}]$	LAU
Levyna	$[(Ca_{0.5},Sr,K,Na)_6(H_2O)_{17}] [Al_6Si_{12}O_{36}]$	LEV
Merlionita	$[(K,Ca_{0.5},Ba_{0.5},Na)_{10} (H_2O)_{22}] [Al_{10}Si_{22}O_{64}]$	MER
Mordenita	$[Na_2,Ca,K_2]_4(H_2O)_{28} [Al_8Si_{40}O_{96}]$	MOR
Natrolita	$[Na_2(H_2O)_2] [Al_2Si_3O_{10}]$	NAT
Phillipsita	$[(Ca_{0.5},Na,K)_x(H_2O)_{12}] [Al_xSi_{16-x}O_{32}] \quad x = 4.1 - 6.8$	PHI
Thomsonita	$[(Ca_2Na)(H_2O)_6] [Al_5Si_5O_{20}]$	THO
Wairakita	$[Ca(H_2O)_2] [Al_2Si_4O_{12}]$	ANA
Yugawaralita	$[Ca_2 (H_2O)_8] [Al_4Si_{12}O_{32}]$	YUG

**Tabla B-2:** Algunas zeolitas sintéticas

Nombre	Fórmula	Código IZA
BETA	$[Si_{64}O_{128}]$	BEA
Linde tipo A	$[Na_{95}(H_2O)_{39}] [Si_{96}Al_{96}O_{384}]$	LTA
Linde tipo L	$[Na_3K_6(H_2O)_{21}] [Si_{27}Al_{19}O_{72}]$	LTL
Linde tipo N	$INa_{384}(H_2O)_{394} [Si_{384}Al_{384}O_{1536}]$	LTN
ZSM-5	$H_{0.32} [Si_{95.68} Al_{0.32} O_{192}]$	MFI
ZSM-11	$[Si_{96}O_{192}]$	MEL
MCM-22	$[Si_{72}O_{144}]$	MWW
Sodalita-Bicchulita	$ICa_8(OH)_8 [Si_4Al_8O_{24}]$	SOD
X-Na	$Na_{88}(H_2O)_{220} [Si_{104}Al_{88}O_{384}]$	FAU

Fuente: Elaborado con información de la página web de la IZA



Dentro de las zeolitas naturales las más comunes y abundantes son la heulandita-clinoptilolita, mordenita, chabazita, phillipsita y analcima [2-3]. En el caso de los materiales sintéticos las más comunes son las zeolitas A, X y Y del grupo FAU y las estructuras del grupo MFI especialmente la ZSM-5 y la ZSM-11[12]. Acorde con la información presente en la Asociación Internacional de Zeolitas (IZA por sus siglas en inglés) existen 67 estructuras definidas para las zeolitas naturales y 164 para las de tipo sintético en la última actualización del año 2015. A Todas estas estructuras para fines de clasificación se les ha dado un código de identificación de tres letras tal como se aprecia en la Figura B-1.

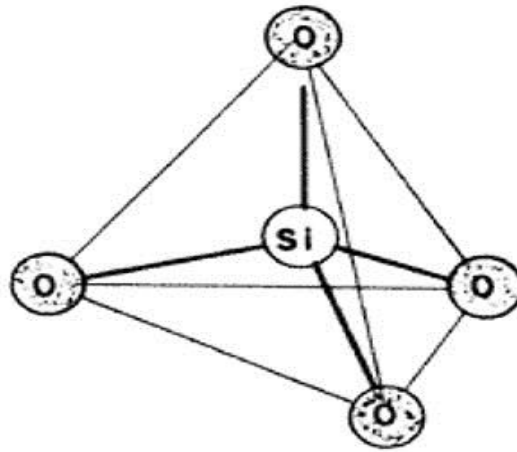
**Figura B-1:** Códigos de clasificación establecidos por la Asociación Internacional de Zeolitas (IZA)

ABW	ACO	AEI	AEL	AEN	AET	AFG	AFI	AFN	AFO	AFR	AFS
AFT	AFV	AFX	AFY	AHT	ANA	APC	APD	AST	ASV	ATN	ATO
ATS	ATT	ATV	AVL	AWO	AWW	BCT	*BEA	BEC	BIK	BOF	BOG
BOZ	BPH	BRE	BSV	CAN	CAS	CDO	CFI	CGF	CGS	CHA	-CHI
-CLO	CON	CSV	CZP	DAC	DDR	DFO	DFT	DOH	DON	EAB	EDI
EEI	EMT	EON	EPI	ERI	ESV	ETR	EUO	*-EWT	EZT	FAR	FAU
FER	FRA	GIS	GIU	GME	GON	GOO	HEU	IFO	IFR	-IFU	IFW
IFY	IHW	IMF	IRN	IRR	-IRY	ISV	ITE	ITG	ITH	*-ITN	ITR
ITT	-ITV	ITW	IWR	IWS	IWV	IWW	JBW	JNT	JOZ	JRY	JSN
JSR	JST	JSW	KFI	LAU	LEV	LIO	-LIT	LOS	LOV	LTA	LTF
LTJ	LTL	LTN	MAR	MAZ	MEI	MEL	MEP	MER	MFI	MFS	MON
MOR	MOZ	*MRE	MSE	MSO	MTF	MTN	MTT	MTW	MVY	MWF	MWW
NAB	NAT	NES	NON	NPO	NPT	NSI	OBW	OFF	OKO	OSI	OSO
OWE	-PAR	PAU	PCR	PHI	PON	POS	PSI	PUN	RHO	-RON	RRO
RSN	RTE	RTH	RUT	RWR	RWY	SAF	SAO	SAS	SAT	SAV	SBE
SBN	SBS	SBT	SEW	SFE	SFF	SFG	SFH	SFN	SFO	SFS	*SFV
SFW	SGT	SIV	SOD	SOF	SOS	SSF	*-SSO	SSY	STF	STI	*STO
STT	STW	-SVR	SVV	SZR	TER	THO	TOL	TON	TSC	TUN	UEI
UFI	UOS	UOV	UOZ	USI	UTL	UWY	VET	VFI	VNI	VSV	WEI
-WEN	YUG	ZON									

Fuente: International Zeolite Association,2015

Las zeolitas son estructuras de tipo cristalino, formada por la combinación tridimensional de tetraedros de la forma  $TO_4$  (ver Figura B-2), siendo O la representación del elemento oxígeno presente en los vértices y T un elemento en coordinación tetraedral; los elementos más comunes en esta posición son Si, Al, Fe para la zeolitas naturales; y para las zeolitas sintéticas se tiene la presencia adicional de elementos como Ga, P, Ge, B, Ti, V entre otros elementos que pueden sustituir parcial o totalmente al silicio o aluminio que han sido siempre los más representativos en los procesos de síntesis [20].

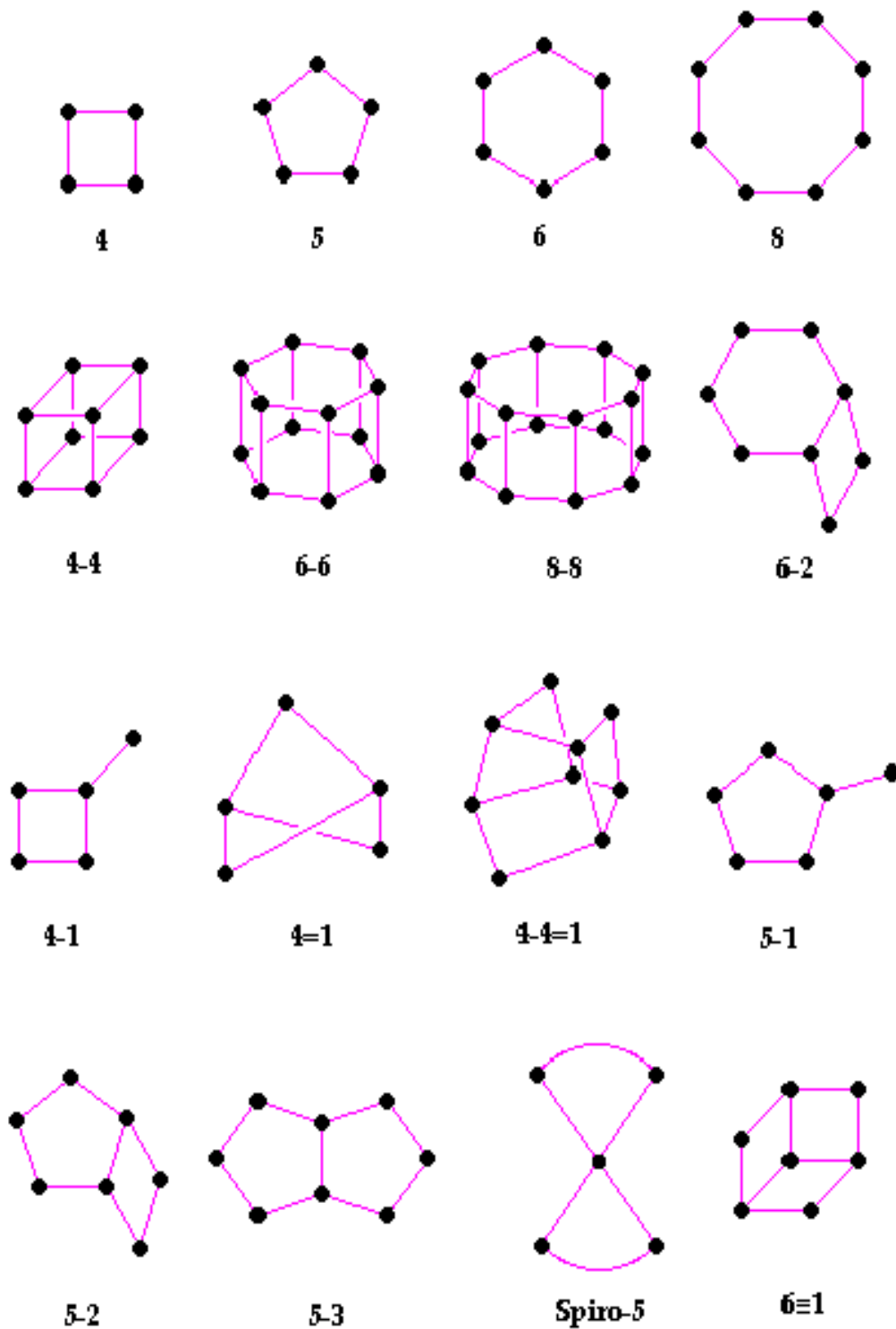
**Figura B-2:** Unidad estructural primaria de las zeolitas



Fuente: [21]

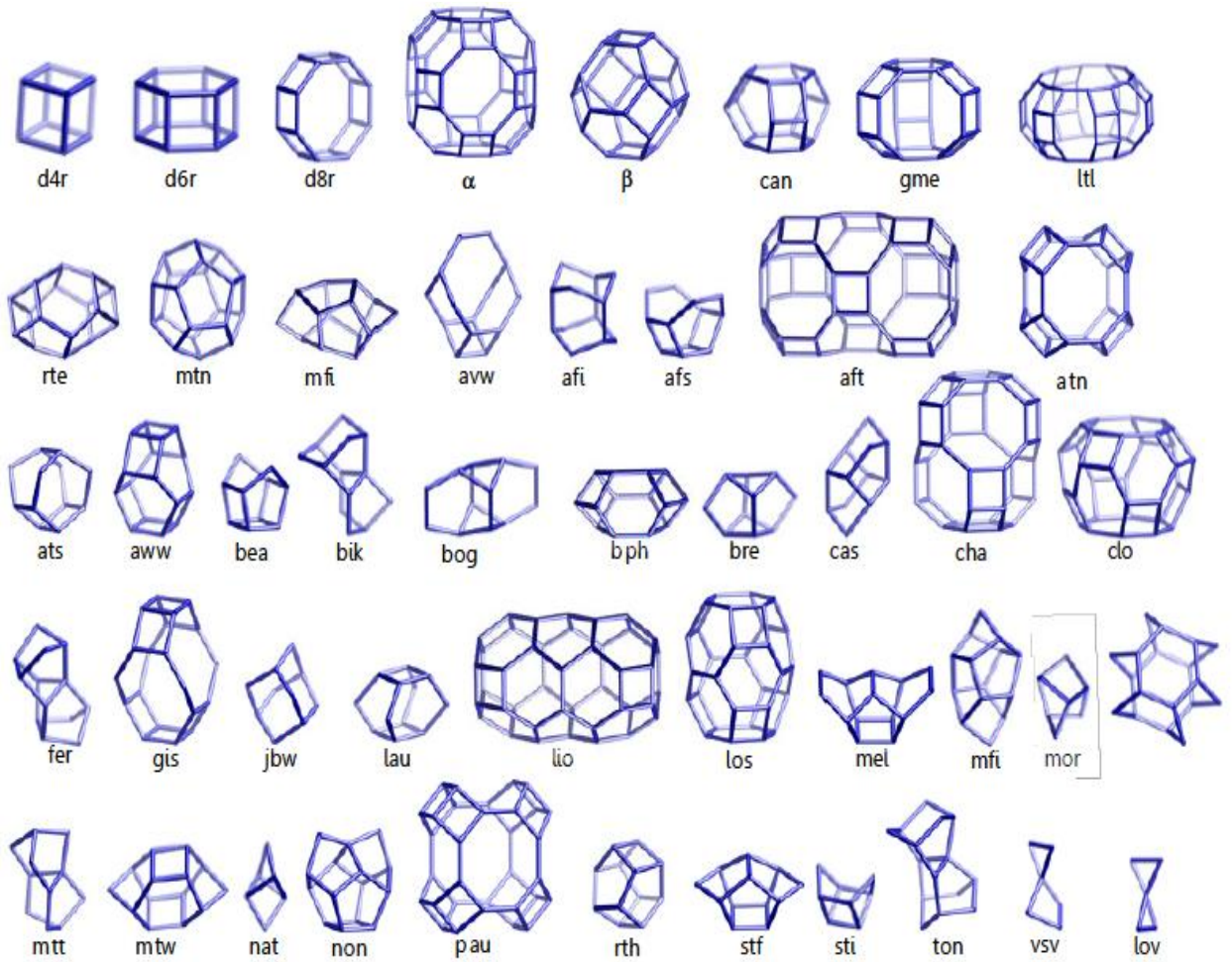
A partir de la unidad primaria se construyen las unidades secundarias (ver Figura B-3) y de estas últimas las unidades poliédricas y de cadena (ver Figura B-4 y B-5) que dan la forma final de la estructura tridimensional de la zeolita. En la Figura B-6 se presenta un ejemplo de construcción de las estructuras tipo FAU, A y sodalita.

Figura B-3. Unidades estructurales secundarias en zeolitas



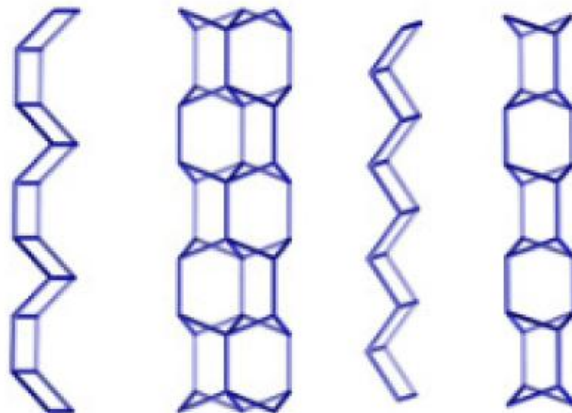
Fuente: [22]

**Figura B-4.** Unidades estructurales poliédricas de las zeolitas



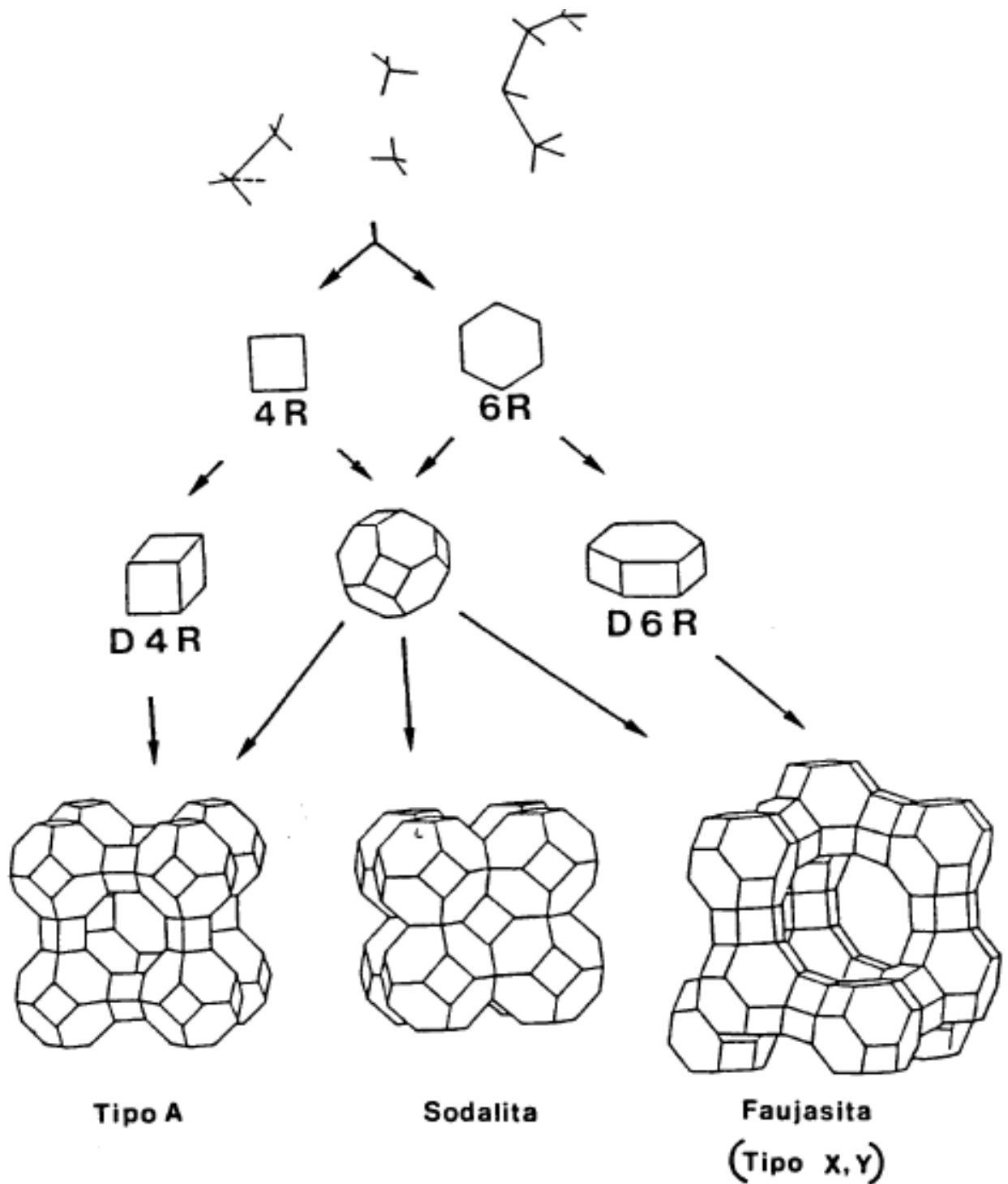
Fuente: [22]

**Figura B-5.** Unidades estructurales de cadena presentes en algunas zeolitas



Fuente: [22]

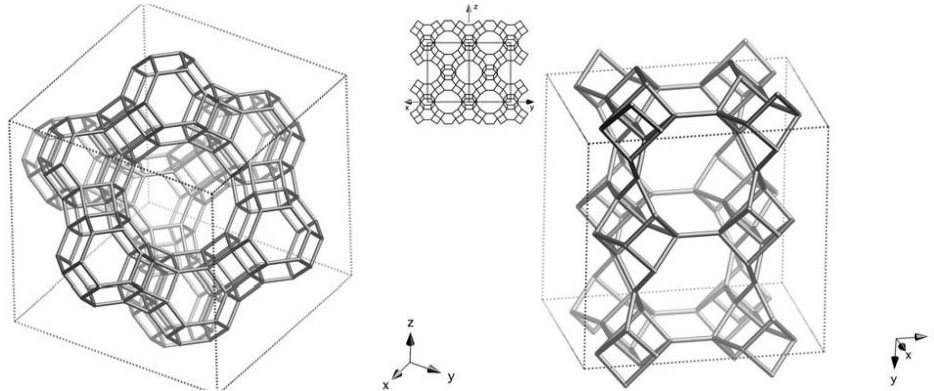
Figura B-6. Ejemplo del proceso de formación de la estructura de una zeolita



Fuente: [20]

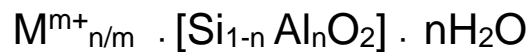
Producto de su configuración estructural el material presenta canales y cavidades en algunos casos (ver Figura 1-7), que se caracterizan por ser de dimensión molecular, de aquí su clasificación como materiales microporosos según la IUPAC.

**Figura B-7:** Cavidades y canales en las zeolitas (faujasita y estilbita)



Fuente: [21]

Para una zeolita tradicional con presencia de silicio y aluminio, la fórmula de celda unitaria se puede expresar de la siguiente manera:



Donde  $M^{m+}_{n/m}$ : Son cationes de compensación de carga debido al reemplazo de silicio por el aluminio o hierro si es el caso, en la posición de coordinación tetraedral. Por lo general son elementos alcalinos y alcalinotérreos en forma ionica como el  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Mg^{2+}$  y  $Ca^{2+}$  donde “m” es la valencia del catión. Estos cationes son extra-estructurales.

$Si_{1-n} Al_n O_2$ : Es en si el componente estructural, donde n representa el número de átomos de aluminio que han ocupado las posiciones tetraedrales del silicio. Como se puede apreciar este valor conlleva a establecer el número de cationes de compensación existentes en la celda unidad. De igual manera este hecho define muchas de las propiedades de la zeolita como por ejemplo la capacidad de intercambio catiónico, la acidez o basicidad o la capacidad de adsorción de moléculas específicas.

Finalmente nH<sub>2</sub>O: Hace referencia a la fase adsorbida dentro de los canales o cavidades de la zeolita, que por lo general se trata de agua cuando el material está en exposición al ambiente natural.

En relación a los cationes de intercambio, su ubicación dentro de los canales y cavidades de la zeolita se ha demostrado que es de tipo preferencial [23], es decir que hay sitios de mayor afinidad para cada uno de ellos.

La estructura de una zeolita determina en gran medida sus propiedades y aplicaciones, Por ejemplo un mayor contenido de aluminio mejora la capacidad de intercambio catiónico y modifica la acidez del material (para su uso en aplicaciones catalíticas), mientras que una disminución de este aumenta la estabilidad térmica de la zeolita y su resistencia a los medios ácidos. Por otro lado la capacidad de adsorción y la difusión de sustancias puede verse muy influenciada por el volumen vacío (densidad estructural T/1000 Å<sup>3</sup>) al interior de las zeolitas, por el tipo de catión presente y por la abertura de los canales de acceso [2-3]. En la Tabla B-3 por ejemplo, se puede apreciar que la chabazita tiene un alto volumen disponible para adsorción y su capacidad de intercambio catiónico es alta, sin embargo el tamaño de las ventanas de acceso es muy pequeño para muchas moléculas.

**Tabla B-3:** Características de algunas zeolitas naturales

<b>Especie</b>	<b>T<sub>si</sub></b>	<b>Cationes predominantes</b>	<b>CIC (meq/g)</b>	<b>Tamaño de ventana (Å)</b>	<b>Volumen vacío</b>
Analcima	0,60-0,74	Na	3,57-5,26	1,6 x 4,2	0,18
Chabazita	0,58-0,80	Ca, Na, K	2,49-4,66	3,8	0,48
Clinoptilolita	0,80-0,85	Na, K, Ca	2,04-2,60	3,1 x 7,5	0,34
Erionita	0,72-0,79	K, Na, Ca	2,68-3,42	3,6 x 5,1	0,36
Faujasita	0,68-0,74	Ca, Na, Mg	2,98-3,42	7,4	0,53
Ferrierita	0,83-0,85	Ca	2,09-2,30	4,2 x 5,4	0,24
Laumontita	0,66-0,71	Mg, K, Na	3,82-4,31	4,0 x 5,3	0,35
Mordenita	0,80-0,85	Na, Ca	2,05-2,43	6,5 x 7,0	0,26
Phillipsita	0,52-0,77	K, Na, Ca	2,92-5,64	3,8	0,30

Fuente: [3]

En la literatura existe un tipo de clasificación de las zeolitas acorde con el tamaño de las ventanas de acceso o tamaño de poro [22]:

- Poro pequeño < 4,3 Å
- Poro mediano < 6,3 Å
- Poro grande < 9,0 Å
- Poro extragrande > 9,0 Å

## **Propiedades de las zeolitas**

Las propiedades más importantes que se destacan en la literatura son la adsorción, el intercambio catiónico, la actividad catalítica y algunas efectos térmicos particulares. A continuación se detallan los aspectos más importantes de estas propiedades recopiladas por José Gómez [20] en su tesis doctoral con zeolitas.

### Adsorción

Las zeolitas se diferencian de otros materiales por:

- Distribución de poro uniforme, que les imprime carácter de tamiz molecular para separar moléculas de distintos tamaños.
- Adsorben preferentemente sustancias polares o apolares a bajos o altos valores de la relación silicio/aluminio, respectivamente.
- Mayor afinidad por lo que les permite separar compuestos no sólo en razón de su tamaño, sino, a igualdad de éste, por diferencias de configuración.
- Mayor capacidad de adsorción que los otros adsorbentes, consiguiéndose mejores rendimientos incluso en condiciones desfavorables (elevadas temperaturas y bajas concentraciones de adsorbible).

### Intercambio catiónico

Como ya se ha expresado con anterioridad esta capacidad depende del contenido de aluminio y hierro en algunos casos presentes en la zeolita y del efecto de selectividad o preferencia de los cationes en los sitios de compensación de carga. Gómez [20] plantea que la capacidad de intercambio va a depender de:

- Naturaleza, tamaño (tanto anhidro como hidratado) y carga del catión.
- Temperatura a la cual se realiza el intercambio.
- Concentración de las especies catiónicas en disolución.
- Especies aniónicas asociadas con las catiónicas en disolución.
- Naturaleza del disolvente (acuoso u orgánico).
- Características estructurales de cada zeolita en particular.



### Actividad catalítica

Los materiales zeolíticos y en especial los de tipo sintético, son muy utilizados en los procesos catalíticos de la sociedad actual, tanto como fase activa como en su papel de soporte. Los principales aspectos que influyen en la actividad catalítica de las zeolitas según Gomez [20] son:

- La estructura de la zeolita, determinada por la forma y tamaño de sus poros. Al igual que en la adsorción la acción de tamiz molecular, afecta de manera importante la selectividad de producto, en este caso selectividad de forma.
- El tipo, tamaño y carga del catión de la red.
- La localización de los cationes en la zeolita y el grado de intercambio.
- La relación silicio/aluminio, que puede afectar a la actividad y selectividad (acidez/basicidad).
- La cantidad de protones donadores presentes en la estructura.
- La presencia de elementos metálicos activados en estado de dispersión.

### Propiedades térmicas

Las zeolitas a manera general puede mantener su estructura cristalina hasta los 300°C, Los materiales naturales como la phillipsita y la heulandita pierden gran parte de su estructura en temperaturas más bajas que los 500°C, otros minerales como la chabazita y la mordenita soportan temperaturas cercanas a los 700°C. En el caso particular de los materiales sintéticos, las familias ricas en silicio pueden soportar temperaturas de trabajo superiores a los 800°C sin perder cristalinidad.

Por otro lado se ha de mencionar la transformación de los materiales zeolíticos en altas temperaturas; por ejemplo la reacción con hidróxido de calcio permite la formación de silicatos y aluminatos de calcio con muy buena actividad puzolánica, especialmente en el caso de la zeolita erionita [3]. De igual forma el ciclo de calentamiento (1250°C o más) - enfriamiento rápido de estos materiales permite formación de materiales ligeros, con propiedades de aislamiento térmico y de absorción del sonido (insonorización).

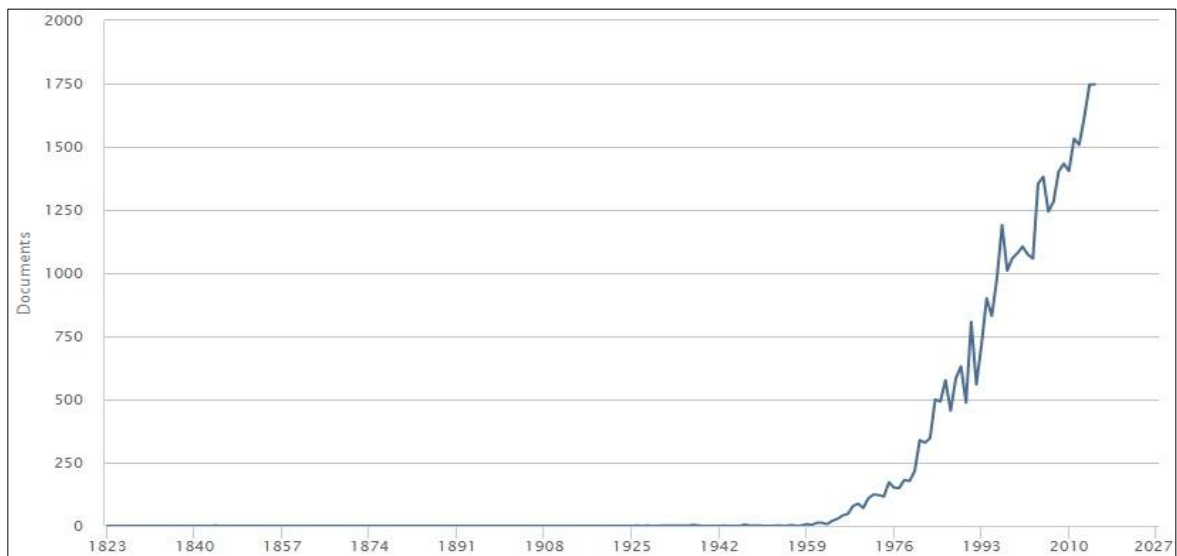
## **Aplicaciones de las zeolitas**

Como es de esperarse las aplicaciones de un material depende de sus propiedades tecnológicas. En el caso de las zeolitas las propiedades anteriormente descritas han

resultado ser más ventajosas comparada con otros materiales convencionales. Un ejemplo muy conocido ha sido el reemplazo de las arcillas en los procesos de craqueo de petróleo, hoy en día las zeolitas sintéticas ocupan su lugar [24].

Los reportes de la literatura dejan ver que el uso aplicado de las zeolitas solo se dio entrada la década de los 40 en procesos de intercambio catiónico (zeolitas naturales), sin embargo fue a partir de la década de los 60, donde realmente se dio una revolución de la aplicación de las zeolitas, con su ingreso como catalizadores en la industria de craqueo de petróleo [25]. En la Figura B-8 se puede apreciar cómo ha sido la tendencia de la investigación de las zeolitas basado en la información de la herramienta bibliográfica Scopus usando como criterio de filtro las palabras zeolitas y aplicaciones que han sido utilizadas dentro de título, resumen y palabras clave de la publicación. La contribución de los diferentes campos de la ciencia al estudio de las zeolitas, es liderado por la química, seguido por la ingeniería química, en tercer y cuarto lugar están la ciencia de materiales y la física. En menor medida destacan las ciencias del ambiente, bioquímica y disciplinas asociadas a procesos de energía.

**Figura B-8:** Tendencia de la investigación científica asociada a los materiales zeolíticos



Fuente: Scopus, abril de 2016

En las Tablas B-4 a B-7 se presentan algunas de las aplicaciones más comunes de las zeolitas, la información no discrimina si el tipo de material empleado es de tipo natural o sintético.

**Tabla B-4:** Aplicaciones de las zeolitas asociadas a procesos catalíticos

<b>Campo</b>	<b>Aplicación</b>	<b>Referencia</b>
Refinado y petroquímica	Craqueo, hidrocraqueo, isomerización, desparafinado, alquilación de aromáticos, reacciones paraselectivas como la síntesis de p-xileno, producción de cumeno. Por lo general son materiales de tipo sintético, especialmente la tipo Y ultra estable, tipo X, ZSM-5 y mordenita.	[26-27]
Química y química fina	Acilaciones del tipo Friedel-Crafts, hidroxialquilación de compuestos aromáticos, reacciones Diels-Alder, reacciones de isomerización pineno y $\alpha$ - óxido pineno). Nuevas rutas con zeolitas como catalizadores han dado buenos resultados para producir diamino difenil metano (DADPM) intermediario para la producción de poliuretanos, $\epsilon$ -caprolactama para la síntesis de Nylon, epoxidación de propileno, carbonilación de metanol, Esterificación de ácidos orgánicos producción de fructona (aromatizante artificial)	[27-29]
Energía sostenibles	Pirolisis de biomasa, transesterificación de aceites vegetales para producción de biodiesel, conversión de biogas con rutas del tipo Fischer-Tropsch, entre estos la transformación de metanol a gasolina.	[27]
Remediación ambiental	Abatimiento de NOx, oxidación de orgánicos volátiles en corrientes gaseosas. Proceso de oxidación avanzada en medio líquido, como la mineralización de fenoles y colorantes mediante el proceso Fenton-like.	[27, 30-33]

**Tabla B-5:** Aplicaciones de las zeolitas asociadas a procesos de intercambio catiónico

<b>Campo</b>	<b>Aplicación</b>	<b>Referencia</b>
Industria	-Ablandamiento de aguas -Desalinización de agua	[34-36]
Remediación ambiental	-Remediación de aguas servidas de tipo doméstico (iones de amonio, surfactantes). -Remoción de cationes de aguas acidas de minería y de la industria (Pb <sup>+2</sup> , Cu <sup>+2</sup> , Fe <sup>+3</sup> , Cr <sup>+3</sup> , Co <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Hg <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup> -Remoción y confinamiento de cationes radiactivos como Cs <sup>+</sup> , Sr <sup>2+</sup> , Co <sup>2+</sup> . -Zeolitas modificadas por surfactantes permiten la captura de especies anionicas como arsenatos, cromatos, , nitratos, percloratos, antimonatos	[37-39]

**Tabla B-6:** Aplicaciones de las zeolitas asociadas a procesos de adsorción-tamiz molecular

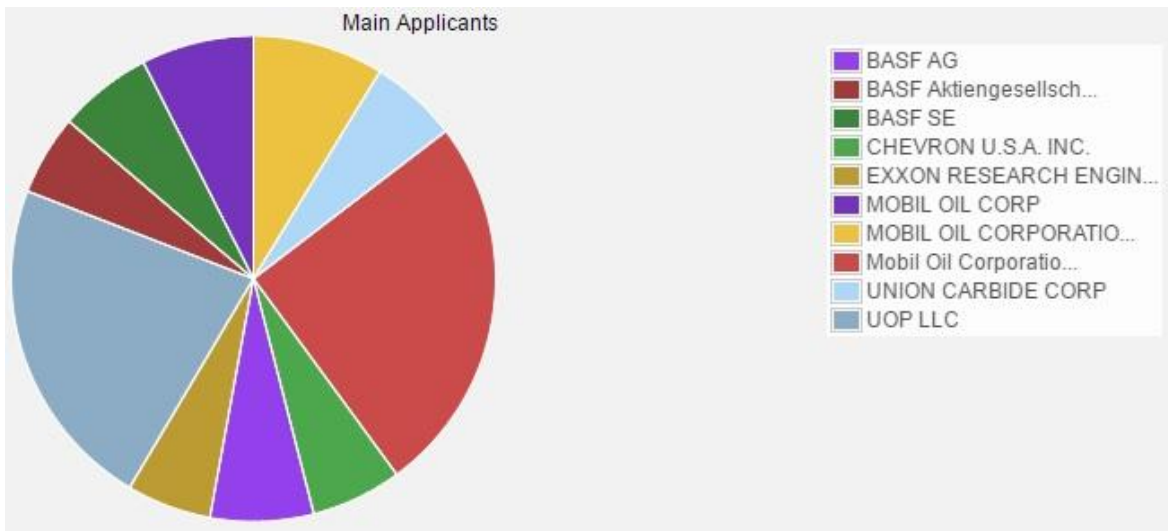
<b>Campo</b>	<b>Aplicación</b>	<b>Referencia</b>
Industria	-Separación de hidrogeno de dióxido de carbono en el proceso de reformado de metano. -Adsorción de vapor de agua de gases. -Separación de oxígeno y nitrógeno del aire. Separación del dióxido de carbono y nitrógeno del gas natural. -separación de algunos hidrocarburos (lineales-ramificados) -Desulfurización de hidrocarburos.	[40-41]
Remediación ambiental	-Remocion de SOx, NOx, de gases de combustión.  -Remoción de colorantes de la industria textil, por adsorción. -Remoción de fenoles.	[41-45]

**Tabla B-7:** Otras aplicaciones de las zeolitas

<b>Campo</b>	<b>Aplicación</b>	<b>Referencia</b>
Materiales de construcción	-Mejoramiento de la actividad puzolánica en concretos. -Producción de baldosas cerámicas (material fundente). -Fabricación de cerámicos de construcción con propiedades de aislamiento térmico y sonoro. En estas aplicaciones sobresale el uso de materiales zeolíticos de origen natural.	[46-47]
Salud humana y animal	Antidiarreicos, antiácidos, antibacteriales, filtros de agua, portadores-liberadores de fases activas.	[48-50]
Industria agropecuaria-acuicultura	En agricultura se han desarrollado variedad de trabajos con buenos resultados en cultivos de arroz, tomate, lechuga, maíz. Por la adición de este material en el fertilizante.  En proceso pecuarios se ha utilizado como aditivo en la dieta alimentaria de bovinos, porcinos y aves. Se han obtenido mejoras importantes en producción y salud animal.  En acuicultura sucede algo similar tanto en agua dulce como en salada.	[51-59]
Nanotecnología	-Fabricación de sensores de vapores y explosivos. -Crecimiento de nanotubos de carbono - síntesis de nanopartículas semiconductoras	[60-62]
Refrigeración	Producción de frío para conservación de alimentos, vacunas, etc en regiones sin conexión eléctrica.	[63-64]
Otros	-Material de relleno en la fabricación de papel. -Desodorantes domésticos	[26,65]

En relación al tema de patentes, en la Figura B-9 se muestra los principales actores del mercado de las zeolitas. Se puede evidenciar el dominio de grupos económicos asociados a la industria del petróleo.

**Figura B-9:** Principales agrupaciones económicas asociadas a las patentes de zeolitas



Fuente: Consulta en Patentscope, Abril 2016

En relación a temas de mercado, la comercialización está dividida en cuatro grupos: detergentes, adsorbentes, catalizadores y otros. Esta segmentación puede variar de acuerdo al territorio [66].

Diferentes de entidades de inteligencia de mercados como Transparency Market Research (TMR), Grand View Research, Inc y Zion Market Research (ZMR) han realizado estudios sobre el consumo de zeolitas así como proyecciones del mercado hasta el año 2020. Se estima que para el año 2014 el consumo de zeolitas fue superior a las 3000 Kilotoneladas [66-68].

Acorde con el trabajo de Vermeiren y Gilson [69] la producción de zeolitas sintéticas para el año 2004 alcanzó las 1325 kilotoneladas. De igual manera en el trabajo de Flaningen et al [70], se expresa que dentro del mercado de la zeolitas sintéticas, la industria de los detergentes es el principal consumidor y representa cerca del 72% del total del mercado, destacan el uso de la zeolita A y la tipo P. En segundo lugar se encuentra la industria de los catalizadores con un volumen cercano al 17%, con un predominio de los materiales con estructura tipo faujasita, especialmente el material tipo Y ultra estable. Este sector es el de mayor valor agregado dentro del mercado de las zeolitas. En tercer lugar está el sector de los adsorbentes el cual representa cerca del 10% del total producido.

En relación al mercado de las zeolitas naturales la situación es más compleja, se estima que su producción para el año 2008 estuvo entre 2500 y 3300 kilotoneladas [69-70]. China es el principal productor de zeolitas naturales, seguido por otros países como Cuba, Japon, Estados unidos y algunos países del este de Europa. Su uso es muy variado, destacan su uso en la industria del cemento como material puzolanico y en la fabricación de fertilizantes.

## **Anexo C. Relación H<sub>2</sub>/CO del gas de síntesis obtenido**

**Tabla C-1:** Relación H<sub>2</sub>/CO del gas de síntesis obtenido en los diferentes test realizados

<b>Test</b>	<b>%molar H<sub>2</sub></b>	<b>%molar CO</b>	<b>H<sub>2</sub>/CO</b>
0-7CO <sub>2</sub> -3CH <sub>4</sub>	1,55	2,22	0,70
0-5 CO <sub>2</sub> -5 CH <sub>4</sub>	1,79	1,50	1,19
0-3 CO <sub>2</sub> -7 CH <sub>4</sub>	2,06	0,91	2,27
0,06-7 CO <sub>2</sub> -3 CH <sub>4</sub>	1,82	1,09	1,66
0,06-5 CO <sub>2</sub> -5 CH <sub>4</sub>	2,10	0,99	2,11
0,06-3 CO <sub>2</sub> -7 CH <sub>4</sub>	2,14	0,92	2,34
0,02-3 CO <sub>2</sub> -7 CH <sub>4</sub>	2,18	0,94	2,31
0,1-3 CO <sub>2</sub> -7 CH <sub>4</sub>	2,53	0,75	3,38
0,00-30He-3 CO <sub>2</sub> -7 CH <sub>4</sub> -LanaV	2,51	1,64	1,53
0,02-30He-3 CO <sub>2</sub> -7 CH <sub>4</sub> -LanaV	3,41	1,82	1,87
0,00-30He-3 CO <sub>2</sub> -7 CH <sub>4</sub> -NZ	1,53	0,90	1,71
0,02-30He-3 CO <sub>2</sub> -7 CH <sub>4</sub> -NZ	2,03	1,11	1,82
0,00-30He-3 CO <sub>2</sub> -7 CH <sub>4</sub> -NZC	1,32	1,20	1,11
0,02-30He-3 CO <sub>2</sub> -7 CH <sub>4</sub> -NZC	2,34	1,32	1,77
0,00-30He-3 CO <sub>2</sub> -7 CH <sub>4</sub> -MgO	1,66	1,13	1,47
0,02-30He-3 CO <sub>2</sub> -7 CH <sub>4</sub> -MgO	2,67	1,13	2,35
0,00-30He-3 CO <sub>2</sub> -7 CH <sub>4</sub> -NZ-Fe	0,59	0,39	1,53
0,02-30He-3 CO <sub>2</sub> -7 CH <sub>4</sub> -NZ-Fe	0,22	0,17	1,29



## Bibliografía

- [1]. Auerbac, S., Carrado, K., Dutta P. (2003). *Handbook of zeolite science and technology*. New York: Marcel Dekker, Inc.
- [2]. Tchernich, R. (1992). *Zeolites of the world*. Phoenix Arizona: Geoscience Press, Inc.
- [3]. Carmine, C. (2005). Natural zeolites. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 157, 13-40.
- [4]. Sersale, R. (1985). Natural Zeolites, processing, present and possible applications. *Zeolites*, Elsevier Sci. Pub., B.V, 503-512.
- [5]. Booker, N.A., Cooney, E.L., Priestley, A.J. (1996). Ammonia removal from sewage using natural Australian zeolite, *Water Sci. Technol.*, 34, 17-24.
- [6]. Triana, J., Herrera J., Rios, C. (2012). Natural zeolites filling amygdales and veins in basalts from the British Tertiary Igneous Province on the Isle of Skye, Scotland. *Earth Sciences Research Journal*, Vol. 16, No. 1, 41 – 53.
- [7]. Weitkamp J. (2000). Zeolites and catalysis. *Solid State Ionics*, 131, 175-188.
- [8]. Yusupov S., Shumskaya, G., Kirillova, A. (2000). State and perspectives of natural zeolite beneficiation. *Journal of mining science*, vol. 36, no. 3, 299-304.
- [9]. Panagiotis M. (2011). Application of natural zeolites in environmental remediation: A short review. *Microporous and Mesoporous Materials*, 144, 15–18.
- [10]. Rodríguez-Fuentes, G. (2007). Design and development of new zeolitic materials based on natural clinoptilolite. *From Zeolites to Porous MOF Materials – the 40th Anniversary of International Zeolite Conference*. Elsevier B.V. 2074-2079.
- [11]. Vizcaino B. (1998). *Identificación y caracterización de la zeolita natural tipo clinoptilolita*. Trabajo de grado Maestría en ciencias. Monterrey: Universidad Autónoma de Nuevo León, Facultad De Ciencias Físico-Matemáticas.
- [12]. Calderón M. (2004). *Mineralogía, petrografía y química de las rocas volcánicas zeolitizadas del estado de Oaxaca: Implicación económica*. Trabajo de grado Maestría en Ciencias. México D.F: Instituto Politécnico Nacional.
- [13]. Flórez M., Parra L., Malagón D. (2006). Alteración física de los fragmentos de matriz y de los vidrios volcánicos. *Rev. Acad. Colomb. Cienc.*: volumen XXX, número 115, 243-258.
- [14]. López S, Cañola E, Toro G, Pulgarín B, Hermelín M. (2011). Geología del miembro Chagarton de la formación Coconucos. *Boletín de geología*. Vol. 33, nº 1, 101-116.

- [15]. Moreno, M., Gomez, A., Toro, L. (2008). Proveniencia del material clástico del complejo Quebradagrande y surelación con los complejos estructurales adyacentes. *Boletín de ciencias de la tierra*, Número 22, 27-38.
- [16]. Mutis V. (1993). *Catálogo de los yacimientos, prospectos y manifestaciones minerales de Colombia*. Bogotá D.C. Publicaciones geológicas especiales del Ingeominas.
- [17]. Villegas A. (1987). *Recursos minerales de Colombia*. Bogotá D.C. Publicaciones especiales del Ingeominas. Segunda edición.
- [18]. Breck, D.W. , Eversole, W.G., Milton , R.M.(1956). New synthetic crystalline zeolites..*J. Am. Chem. Soc.*, 78, 2338.
- [19]. Breck, D.W. , Eversole, W.G., Milton , R.M. (1956). Crystalline zeolite I. The properties of a new synthetic zeolite, type A. *J. Am. Chem. Soc.*, 78, 5963.
- [20]. Gómez, J. (2001). *Síntesis, caracterización y aplicaciones catalíticas de zeolitas básicas*. Tesis doctoral. Universidad Complutense de Madrid, Facultad de Ciencias Químicas.
- [21]. Baerlocher Ch., McCusker L., Olson D. (2007). *Atlas of zeolite framework types*. Sixth revised edition. Amsterdam, Elsevier.
- [22]. Santa A. (2009). *Oligomerización de olefinas livianas para la producción de diesel usando catalizadores tipo zeolita*. Tesis Master. Universidad de Antioquia, facultad de ingeniería.
- [23]. Rodríguez et al. (2004). Zeolita sódica como intercambiador de iones plomo (II). *Avances en Energías Renovables y Medio Ambiente*. Vol. 8, Nº 1, 83-86.
- [24]. Fuentes S, Díaz G. (1997). *Catalizadores ¿la piedra filosofal del siglo xx?. Fondo de cultura económica, México D.C.*
- [25]. Casas P. (2010). *El petróleo. Historia y refino*. Tesis Químico, Escuela universitaria de ingeniería técnica industrial de Zaragoza.
- [26]. Sánchez M.(1994). *Diseño de sistemas zeolíticos como catalizadores de síntesis de productos de química fina*. Universidad Complutense de Madrid, Facultad de ciencias químicas.
- [27]. Martínez C, Corma A.(2011). Inorganic molecular sieves: Preparation, modification and industrial application in catalytic processes. *Coordination Chemistry Reviews* 255,1558–1580.
- [28]. Climent M, Corma A, Veltý A y Susarte M. (2000). Zeolites for the Production of Fine Chemicals: Synthesis of the Fructose Fragrance. *Journal of Catalysis* 196, 345–351.
- [29]. Liu Z, wang Y, Xie Z.(2012). Thoughts on the Future Development of Zeolitic Catalysts from an Industrial Point of View. *Chin. J. Catal.*, 33: 22–38.

- [30]. Ates A, Reitzmann A, Hardacre C, Yalcin. (2011). Abatement of nitrous oxide over natural and iron modified natural zeolites. *Applied Catalysis A: General* 407, 67–75.
- [31]. Bayat M, Sohrabi M, Royae S. J. (2012). Degradation of phenol by heterogeneous Fenton reaction using Fe/clinoptilolite. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 18, 957–962.
- [32]. Navalon S, Alvaro M, Garcia H. (2010). Heterogeneous Fenton catalysts based on clays, silicas and zeolites. *Applied Catalysis B: Environmental* 99, 1–26.
- [33]. Beauchet R, Magnoux P, Mijoin J. (2007). Catalytic oxidation of volatile organic compounds (VOCs) mixture (isopropanol/*o*-xylene) on zeolite catalysts. *Catalysis Today*, Volume 124, 118–123.
- [34]. An W, Zhou X, Liu X, Chai P, Kuznicki T, Kuznicki S. (2014). Natural zeolite clinoptilolite-phosphate composite Membranes for water desalination by pervaporation. *Journal of Membrane Science*, 470, 431–438.
- [35]. Gutiérrez O, Scull I y Oramas A. (2006). Zeólita natural para la reducción de la dureza del agua. Nota técnica. *Revista Cubana de Ciencia Agrícola*, Tomo 40, No. 2, 191-192.
- [36]. Loiola A, Andrade J, Sasaki J, Da Silva L. (2012). Structural analysis of zeolite NaA synthesized by a cost-effective hydrothermal method using kaolin and its use as water softener. *Journal of Colloid and Interface Science* 367, 34–39.
- [37]. Nurul Widiastuti et al. (2008). The potential application of natural zeolite for greywater treatment. *Desalination* 218, 271–280.
- [38]. Erdem E, Karapinar N, Dona R. (2004). The removal of heavy metal cations by natural zeolites. *Journal of Colloid and Interface Science* 280, 309–314.
- [39]. Panagiotis Misaelides. (2011). Application of natural zeolites in environmental remediation: A short review. *Microporous and Mesoporous Materials* 144, 15–18.
- [40]. Weizhu An et al. (2011). Selective separation of hydrogen from C1/C2 hydrocarbons and CO2 through dense natural zeolite membranes. *Journal of Membrane Science* 369, 414–419.
- [41]. Ackley M, Rege S, Himanshu S. (2003). Application of natural zeolites in the purification and separation of gases. Review. *Microporous and Mesoporous Materials* 61, 25–42.
- [42]. Sakizci M, Erdogan B, Yörükogullari E. (2011). Influence of the exchangeable cations on SO2 adsorption capacities of clinoptilolite-rich natural zeolite. *Adsorption*, 17:739–745.
- [43]. Valdés H, Tardon R, Zaror C. (2009). Eliminación de colorantes catiónicos usando ozono, zeólita natural y ozono/zeólita. *Ingeniare. Revista chilena de ingeniería*, vol. 17 N° 3, 360-364.

- [44]. Galicia G. (2011). *Remoción de un colorante de los efluentes de la industria textil mediante adsorción en una zeolita natural*. Tesis Master. Universidad Autónoma metropolitana Unidad Iztapalapa.
- [45]. Saravanakumar K and Kumar A. (2013). Removal of phenol from aqueous solution by adsorption using zeolite. *African Journal of Agricultural Research*. Vol. 8(23), pp. 2965-2969.
- [46]. Nai-Qian Feng y Gai-Fei Peng. (2005). Applications of natural zeolite to construction and building materials in China. *Construction and Building Materials* 19. 579–584.
- [47]. Dzigita Nagrockiene y Giedrius Girskas. (2016). Research into the properties of concrete modified with natural zeolite Addition. *Construction and Building Materials* 113, 964–969.
- [48]. Rodríguez Fuentes G, et al. (1997). Enterex: Anti-diarrheic drug based on purified natural clinoptilolite. *Zeolites*, 19, 441- 448.
- [49]. Perdomo López et al. (1998). Ungüento ZZ, antiséptico elaborado con una zeolita natural modificada. *Rev cubana farm* ;32(3):169-73.
- [50]. Harleman C, Jacks G, Rybeck B. (2009). The use of a clinoptilolite-based filter in emergency situations. *Desalination* 248, 629–635.
- [51]. De Campos Bernardi A, et al. (2013). Brazilian sedimentary zeolite use in agriculture. *Microporous and Mesoporous Materials* 167, 16–21.
- [52]. Quilambaqui M, Morante F y Bajaña D. (2006). Uso de las zeolitas naturales del bloque tecnológico experimental de la zeolita (BTEZ) de la Espol y su efecto en el rendimiento de cultivo de maíz. X congreso ecuatoriano de la ciencia del suelo.
- [53]. Villarreal J, Barahona L, Castillo O. (2015). Efecto de zeolita sobre la eficiencia de fertilizantes nitrogenados en el cultivo de arroz. *Agron. Mesoam*. 26(2):315-321.
- [54]. Kanyilmaz M et al. (2015). Effects of dietary zeolite (clinoptilolite) levels on growth performance, feed utilization and waste excretions by gilthead sea bream juveniles (*Sparus aurata*). *Animal Feed Science and Technology* 200, 66–75.
- [55]. Karamanlis X et al. (2008). The effect of a natural zeolite (clinoptilolite) on the performance of broiler chickens and the quality of their litter. *Asian-Aust. J. Anim. Sci*. Vol. 21, No. 11 : 1642 – 1650.
- [56]. Cuesta M. (2007). Oral treatment of the diarrhea syndrome in calves with natural zeolite. *Revista electrónica de Veterinaria* , Volumen VIII Número 3 1695-7504.
- [57]. Bulmaro A, et al. (2011). Utilización de Zeolita en la Alimentación de Cerdos para Abasto. *Revista Agraria -Nueva Época-* Año VIII · Vol. 8 · No. 3, 25-30.
- [58]. Öztürk E, Erener G, Sarica M. (1998). Influence of Natural Zeolite on Performance of Laying Hens and Egg Quality. *Tr. J. of Agriculture and Forestry* 22, 623-628.

- [59]. Pulido R y Fehring A. (2004). Efecto de la adición de una Zeolita natural sobre la respuesta productiva de terneras de lechería, postdestete. Arch. Med. Vet. XXXVI, N° 2, 197-201.
- [60]. Pellejero I. (2012). *Fabricación de microdispositivos basados en zeolitas y su aplicación en sensores y membranas*. Tesis doctoral. Universidad de Zaragoza, Departamento de ingeniería química y tecnologías del medio.
- [61]. Kadlecikova M, et al. (2008). The growth of carbon nanotubes on montmorillonite and zeolite (clinoptilolite). *Applied Surface Science* 254, 5073–5079.
- [62]. Florez M, et al. (2006). Zeolitas Na-A4 como anfitrión de nanopartículas de PbS. *Revista mexicana de física* 52 (3) 255–262.
- [63]. Cortés F. (2009). *Adsorción de agua en materiales compuestos y en zeolita*. Tesis doctoral. Universidad Nacional de Colombia sede Medellín, Facultad de minas.
- [64]. Zhukoborsky S. L. (1985). Application of natural zeolites in refrigeration. *Zeolites*, 547-554.
- [65]. Zhang Q, et al. (1985). Use of clinoptilolite in paper industry as filler of paper. *Zeolites*, 531-538.
- [66]. Transparency market research. (2014). *Synthetic Zeolite Market for Detergents, Adsorbents, Catalysts and Other Applications - Global Industry Analysis, Size, Share, Growth, Trends and Forecast 2014 – 2020*. Disponible en <http://www.transparencymarketresearch.com/synthetic-zeolites-market.html>
- [67]. Zion Research. (2015). *Zeolite (Natural and Synthetic) Market for Catalysts, Adsorbents, Detergent Builders and Other Applications - Global Industry Perspective, Comprehensive Analysis, Size, Share, Growth, Segment, Trends and Forecast, 2014 – 2020*. Disponible en <http://www.marketresearchstore.com/news/global-zeolite-market-140>
- [68]. Grand View Research (2015). *Zeolite Molecular Sieve Market Analysis By Application (Detergents, Catalysts) And Segment Forecasts To 2022*. Disponible en <http://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/synthetic-zeolite-market>
- [69]. Vermeiren W and Gilson J. (2009). Impact of Zeolites on the Petroleum and Petrochemical Industry. *Top Catal*, 52:1131–1161.
- [70]. Flanigen E, Broach R, and Wilson S. (2010). *Zeolites in Industrial Separation and Catalysis*. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.
- [71]. Costafreda J. (2008). *Geología, caracterización y aplicaciones de las rocas zeolíticas del complejo volcánico de cabo de gata (Almería)*. Tesis doctoral. Universidad Politécnica de Madrid, Escuela técnica superior de ingenieros de minas.
- [72]. Mazzi, F. and Galli, E. (1983). The tetrahedral framework of chabazite. *N. Jb. Miner. Mh.*, 461-480.

- [73]. Smith, J.V. (1988). Topochemistry of zeolites and related materials. 1. Topology and chemistry. *Chem. Rev.*88, 149-182.
- [74]. Rinaldi, R., Pluth, J.J., and Smith, J.V. 1974. Zeolites of the phillipsite family. Refinement of the crystal structure of phillipsite and hamotome. *Acta Cryst.*, B30, 2426-2433.
- [75]. Sadanga, R., Marumo, F., Takéuchi, Y. 1961. The crystal structure of harmotome. *Acta Crystallogr.* 14, 1153-1163.
- [76]. Stuckenschmidt, E., Fuess, H. and Kvick, Å. 1990. Investigation of the structure of harmotome by X-ray (293 K, 100K) and neutron diffraction (15 K). *Eur. Jour. Mineral.*, 2, 861-874.
- [77]. Alberti, A., Davoli, P., and Vezzalini, G. (1986) The crystal structure refinement of a natural mordenite. *Z. Kristallogr.* 175, 249-256.
- [78]. Meier, W.M. (1961) The crystal structure of mordenite (ptilolite). *Z. Kristallogr.* 115, 439-450.
- [79]. Flanigen E. (1991). Zeolites and molecular sieves an historical perspective. Chapter 2. *Studies in Science and Catalysis*, Volume 58, 13-34.
- [80]. Ordoñez L, Ortiz R. (2007). *Evaluación productiva y fisiológica de la adición de zeolita en dietas para pollos de engorde*. Trabajo de grado zootecnista, Universidad de Nariño, Facultad de Ciencias Pecuarias.
- [81]. Cuchimaque C. (2006). *Remoción de hierro y manganeso en aguas naturales por adsorción-oxidación sobre zeolita natural tipo clinoptilolita*. Trabajo de grado Químico, Facultad de Ciencias, Universidad Industrial de Santander.
- [82]. Alvarez A, Villareal J, Chica J. (1998). *Eliminación de Cr<sup>3+</sup> con zeolitas naturales colombianas*. Trabajo de grado ingeniero químico. Universidad de Antioquia.
- [83]. Ghasemian N, et al. (2014). Enhancement of the catalytic performance of H-clinoptilolite in propane SCR-NO<sub>x</sub> process through controlled dealumination. *Chemical engineering journal*,252, 112-119.
- [84]. Ates A, et al. (2011). Abatement of nitrous oxide over natural and iron modified natural zeolites. *Applied Catalysis A: General*, 407, 67– 75.
- [85]. Moreno R, et al. (2004). Selective catalytic reduction of nitric oxide by ammonia over Cu-exchanged Cuban natural zeolites. *Applied Catalysis B: Environmental*, 50, 279–288.
- [86]. Moon K, In-Sik N, Young K. (1995). Selective catalytic reduction of nitrogen oxide by hydrocarbons over mordenite-type zeolite catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 6, 297-310.
- [87]. Mishima H, et al. (1998). Selective catalytic reduction of NO with NH<sub>3</sub> over natural zeolites and its application to stationary diesel engine exhaust. *Applied Catalysis B: Environmental* ,19,119-126.

- [88]. Van Durme J, et al. (2008). Combining non-thermal plasma with heterogeneous catalysis in waste gas treatment: A review. *Applied Catalysis B: Environmental*, Volume 78, Issues 3–4, 324–333.
- [89]. Moon K, In-Sik N, Young K. (1997). Water tolerance of mordenite-type zeolite catalysts for selective reduction of nitric oxide by hydrocarbons. *Applied Catalysis B: Environmental* 12 , 125-145.
- [90]. Petranovskii V, et al. (2008). Formation of catalytically active copper and nickel nanoparticles in natural zeolites. *Zeolites and Related Materials: Trends, Targets and Challenges Proceedings of 4th International FEZA Conference*. 513-516.
- [91]. Ozcelik Z, Pozan S, Boz I. (2009). Catalytic combustion of toluene over Mn, Fe and Co-exchanged clinoptilolite support. *Chemical Engineering Journal*, 155 , 94–100.
- [92]. Ozcelik Z, Pozan S, Boz I. (2010). Total oxidation of toluene over metal oxides supported on a natural clinoptilolite-type zeolite. *Chemical Engineering Journal* 162, 380–387.
- [93]. Valdés H, Serguei A, Zaror C. (2012). Natural zeolite reactivity towards ozone: The role of compensating cations. *Journal of Hazardous Materials*, 227, 228 , 34– 40.
- [94]. Trujillo M, et al. (2010). Evaluación de compositos TiO<sub>2</sub>/clinoptilolita en la fotodegradación del tinte MV-2B en un reactor-concentrador solar CPC. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*. Vol. 9, No. 2, 139-149.
- [95]. Huan M, et al. (2008). Photocatalytic discolorization of methyl orange solution by Pt modified TiO<sub>2</sub> loaded on natural zeolite. *Dyes and Pigments* 77, 327-334.
- [96]. Ramirez J, Sanchez A, Ramirez R. (2016). Photodecolorization of rhodamine under sunlight irradiation driven by chabazite. *Solar Energy* 129, 45–53.
- [97]. Nikazar M, Gholivand K, Mahanpoor K. (2008). Photocatalytic degradation of azo dye Acid Red 114 in water with TiO<sub>2</sub> supported on clinoptilolite as a catalyst. *Desalination*, 219, 293–300.
- [98]. Illinoiu E, et al. (2013). Photocatalytic activity of a nitrogen-doped TiO<sub>2</sub> modified zeolite in the degradation of Reactive Yellow 125 azo dye. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 44, 270–278.
- [99]. Karimi-Shamsabadi M, Nezamzadeh-Ejhieh A. (2016). Comparative study on the increased photoactivity of coupled and supported manganese-silver oxides onto a natural zeolite nano-particles. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 418–419 , 103–114.
- [100]. Nezamzadeh-Ejhieh A, Amiri M. (2013). CuO supported Clinoptilolite towards solar photocatalytic degradation of p-aminophenol. *Powder Technology* 235 , 279–288.
- [101]. Nezamzadeh-Ejhieh A, Khorsandi S. (2014). Photocatalytic degradation of 4-nitrophenol with ZnO supported nano-clinoptilolite zeolite. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 20 , 937–946.

- [102]. Nezamzadeh-Ejhi A , Moeinirad S. (2011). Heterogeneous photocatalytic degradation of furfural using NiS-clinoptilolite zeolite. *Desalination* 273 , 248–257.
- [103]. Sun Q, et al. (2015). Influence of calcination temperature on the structural, adsorption and photocatalytic properties of TiO<sub>2</sub> nanoparticles supported on natural zeolite. *Powder Technology* 274 , 88–97.
- [104]. Nezamzadeh-Ejhi A , Pourtaheri A. (2015). Enhancement in photocatalytic activity of NiO by supporting onto an Iranian clinoptilolite nano-particles of aqueous solution of cefuroxime pharmaceutical capsule. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 137 , 338–344.
- [105]. Lazau C, et al. (2011). Photocatalytic activity of undoped and Ag-doped TiO<sub>2</sub>-supported zeolite for humic acid degradation and mineralization. *Materials Research Bulletin* 46 , 1916–1921.
- [106]. Fukuchi S, et al. (2014). Effects of reducing agents on the degradation of 2,4,6-tribromophenol in a heterogeneous Fenton-like system with an iron-loaded natural zeolite. *Applied Catalysis B: Environmental* 147, 411– 419.
- [107]. Bayat M, Sohrabi M , Javid Royaei S. (2012). Degradation of phenol by heterogeneous Fenton reaction using Fe/clinoptilolite. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 18 , 957–962.
- [108]. Saputra E, et al. (2016). Cobalt-exchanged natural zeolite catalysts for catalytic oxidation of phenolic contaminants in aqueous solutions. *Journal of Water Process Engineering* 12 , 47–51.
- [109]. Valdés H, Tardón R, Zaror C. (2012). Role of surface hydroxyl groups of acid-treated natural zeolite on the heterogeneous catalytic ozonation of methylene blue contaminated waters. *Chemical Engineering Journal* 211–212 , 388–395.
- [110]. Junaid A, et al. (2012). Integrated extraction and low severity upgrading of oilsands bitumen by activated natural zeolite catalysts. *Fuel* 94 , 457–464.
- [111]. Junaid A, et al. (2011). Natural zeolites for oilsands bitumen cracking: Structure and acidity. *Microporous and Mesoporous Materials* 144, 148–157.
- [112]. Junaid A, et al. (2011). Natural zeolite catalyzed cracking-assisted light hydrocarbon extraction of bitumen from Athabasca oilsands. *Applied Catalysis A: General* 354, 44–49.
- [113]. Nasser G, et al. (2016). Cracking of n-hexane over hierarchical MOR zeolites derived from natural minerals. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 61, 20–25.
- [114]. Ibrasheva R and Zhubanov K. (2000). Catalytic Cracking of Heavy Oil Fractions Over Natural Zeolite Contained Composites. *Studies in Surface Science and Catalysis* 130, 2447-2452.
- [115]. Park D, et al. (1999). Catalytic degradation of polyethylene over solid acid catalysts. *Polymer Degradation and Stability* 65 , 193-198.



- [116]. Yoon J, et al. (2002). Catalytic Degradation of Mixed Plastics over Natural Clinoptilolite Catalysts. *Science and Technology in Catalysis*, 467-468.
- [117]. Sriningsih W, et al. (2014). Fuel Production from LDPE Plastic Waste over Natural Zeolite Supported Ni, Ni-Mo, Co and Co-Mo Metals. *Procedia Environmental Sciences* 20 , 215 – 224.
- [118]. Kusuma R, et al. (2013). Natural zeolite from Pacitan Indonesia, as catalyst support for transesterification of palm oil. *Applied Clay Science* 74 , 121–126.
- [119]. Kay K, Yasir S. (2012). Biodiesel Production from Low Quality Crude Jatropha Oil Using Heterogeneous Catalyst. *APCBEE Procedia* 3, 23 – 27.
- [120]. Rajić N, et al. (2013). Hardwood lignin pyrolysis in the presence of nano-oxide particles embedded onto natural clinoptilolite. *Microporous and Mesoporous Materials* 176, 162–167.
- [121]. Putun E, Putun A, Uzun B. (2006). Fixed-bed catalytic pyrolysis of cotton-seed cake: Effects of pyrolysis temperature, natural zeolite content and sweeping gas flow rate. *Bioresource Technology* 97, 701–710.
- [122]. Funda A, Putun E, Putun A (2005). Fixed bed pyrolysis of Euphorbia rigida with different catalysts. *Energy Conversion and Management* 46, 421–432.
- [123]. Vlasenko N, Kochkin Y, Puziy A. (2006). Liquid phase synthesis of ethyl-*tert*-butyl ether: The relationship between acid, adsorption and catalytic properties of zeolite catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* , 253 , 192–197.
- [124]. Khoshbin R, Haghghi M, Asgari N. (2013). Direct synthesis of dimethyl ether on the admixed nanocatalysts of CuO–ZnO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and HNO<sub>3</sub>-modified clinoptilolite at high pressures: Surface properties and catalytic performance. *Materials Research Bulletin* 48,767–777.
- [125]. Royae S, Sohrab Mi, Falamaki C. (2008). Transformation of a natural zeolite into solid catalyst for methanol to dimethyl ether reaction and kinetics modeling. *Zeolites and Related Materials: Trends, Targets and Challenges Proceedings of 4th International FEZA Conference*, 1207-1210.
- [126]. Pratyak K, et al. (2001). Linear hexane isomerization over the natural zeolite based catalysts depending on the zeolite phase composition. *Catalysis Today* 65 , 129–135.
- [127]. Li J, et al. (2000). Studies on natural STI zeolite: modification, structure, adsorption and catalysis. *Microporous and Mesoporous Materials* 37, 365–378.
- [128]. Chul Woo H, Hee Lee K , Sung Lee, J. (1996). Catalytic skeletal isomerization of n-butenes to isobutene over natural clinoptilolite zeolite. *Applied Catalysis A: General* 134, 147-158.
- [129]. Huirache R, et al. (2014). The use of a natural Mexican zeolite as support of NiMoW sulphidehydrotreating catalysts. *Catalysis Today* 220– 222 , 301– 309.

- [130]. Shakhhtakhtinskii T, et al. (2011). New heterogeneous catalysts for demercaptanization of petroleum and petroleum products. *Chemistry and technology of fuels and oils*, vol. 47, 3, 194-200.
- [131]. Torosyan, G., Sargsyan, S., & Grigoryan, A. (2001). 23-P-08-Conversion of monoethanolamine in other organic nitrogen compounds on H-mordenite and H-clinoptilolite. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 135, 230.
- [132]. Habibi, D., Nasrollahzadeh, M., & Sahebkhari, H. (2013). Green synthesis of formamides using the Natrolite zeolite as a natural, efficient and recyclable catalyst. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 378, 148-155.
- [133]. Bahari, S., & Sajadi, S. M. (2012). Natrolite zeolite: A natural and reusable catalyst for one-pot synthesis of  $\alpha$ -aminophosphonates under solvent-free conditions. *Arabian Journal of Chemistry*.
- [134]. Tajbakhsh, M., Mohajerani, B., Heravi, M. M., & Ahmadi, A. N. (2005). Natural HEU type zeolite catalyzed Biginelli reaction for the synthesis of 3, 4-dihydropyrimidin-2 (1H) one derivatives. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 236(1), 216-219.
- [135]. Gadekar, L. S., Arbad, B. R., & Lande, M. K. (2010). Eco-friendly synthesis of benzimidazole derivatives using solid acid scolecite catalyst. *Chinese Chemical Letters*, 21(9), 1053-1056.
- [136]. Akgül, M. (2011). Effect of the activation temperature on the catalytic activity of clinoptilolite for the benzoylation of biphenyl. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 105(2), 413-427.
- [137]. Linares, C. F., Goldwasser, M. R., Machado, F. J., Rivera, A., Rodríguez-Fuentes, G., & Barrault, J. (2000). Advantages of base exchanged natural clinoptilolite as a catalyst for the Knoevenagel reaction. *Microporous and mesoporous materials*, 41(1), 69-77.
- [138]. Tursiloadi, S., Litiaz, A. A., Pertiwi, R., Adilina, I. B., & Sembiring, K. C. (2015). Development of Green Nickel-Based Zeolite Catalysts for Citronella Oil Conversion to Isopulegol. *Procedia Chemistry*, 16, 563-569.
- [139]. Akpolat, O., Gündüz, G., Ozkan, F., & Beşün, N. (2004). Isomerization of  $\alpha$ -pinene over calcined natural zeolites. *Applied Catalysis A: General*, 265(1), 11-22.
- [140]. Yilmaz, S., Ucar, S., Artok, L., & Gulec, H. (2005). The kinetics of citral hydrogenation over Pd supported on clinoptilolite rich natural zeolite. *Applied Catalysis A: General*, 287(2), 261-266.
- [141]. Katranas, T. K., Vlessidis, A. G., Tsiatouras, V. A., Triantafyllidis, K. S., & Evmiridis, N. P. (2003). Dehydrogenation of propane over natural clinoptilolite zeolites. *Microporous and mesoporous materials*, 61(1), 189-198.
- [142]. Papp, J., & Miklósy, É. (1978). Isomerization of m-xylene on H-mordenite and H-clinoptilolite catalysts. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, 8(1), 87-92.

- [143]. Onyestyák, G., & Kalló, D. (2003). Hydration of acetylene on Zn-and Cd-zeolites. *Microporous and mesoporous materials*, 61(1), 199-204.
- [144]. Akgül, M., & Karabakan, A. (2010). Selective synthesis of monoolein with clinoptilolite. *Microporous and Mesoporous Materials*, 131(1), 238-244.
- [145]. Rahmani, F., Haghghi, M., & Amini, M. (2015). The beneficial utilization of natural zeolite in preparation of Cr/c clinoptilolite nanocatalyst used in CO<sub>2</sub>-oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 31, 142-155.
- [146]. Aliyev, A. M., Sarijanov, E. E., Sava, Ö. T., Mikailov, R. Z., Shakhtakhtinsky, T. N., Sariođlan, A., ... & Kuliyeu, A. R. (2002). Selection of an active zeolite catalyst and kinetics of vapor phase esterification of acetic acid with ethyl alcohol. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 142, 787-794.
- [147]. Cobzaru, C., Oprea, S., Dumitriu, E., & Hulea, V. (2008). Gas phase aldol condensation of lower aldehydes over clinoptilolite rich natural zeolites. *Applied Catalysis A: General*, 351(2), 253-258.
- [148]. Bagnasco, G., Ciambelli, P., Czarán, E., Papp, J., & Russo, G. (1982). Oxidation of Ethylene on Silver-Loaded Natural Zeolites. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 12, 275-282.
- [149]. Il'chenko, N. I., Raevskaya, L. N., Il'in, V. G., & Turutina, N. V. (1993). Effects of metal ions on the ethylene/ethane ratio in the oxidative conversion of methane. *Theoretical and Experimental Chemistry*, 28(4), 286-288.
- [150]. Vélez, R. P., González, M. P. E., & Bentrup, U. (2012). Preparation and in situ spectroscopic characterization of Cu-clinoptilolite catalysts for the oxidative carbonylation of methanol. *Microporous and Mesoporous Materials*, 164, 93-98.
- [151]. Sejidov, F. T., Mansoori, Y., & Goodarzi, N. (2005). Esterification reaction using solid heterogeneous acid catalysts under solvent-less condition. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 240(1), 186-190.
- [152]. Xu, Y., Schoonen, M.A.A., Strongin, D.R. (1998). An introduction to geocatalysis. *Journal of Geochemical Exploration*. 62, 201–215.
- [153]. John N. Armor. (2000). Energy efficiency and the environment opportunities for catalysis. *Applied Catalysis A: General* 194 –195, 3–11.
- [154]. Hochella, M.F., (1990). *Atomic structure, microtopography, composition, and reactivity of mineral surfaces*. In: Hochella M.F., White, A.F. Eds., *Mineral Water Interface Geochemistry. Reviews in Mineralogy*, Mineral Society of America, Washington, D.C., pp. 87–132.
- [155]. Henao J, Montes C. (2002). Catálisis en Colombia: estado actual y oportunidades para el futuro. *Revista Facultad de Ingeniería*. vol.27, 30-41.

- [156]. Gómez Jorge et al.(2006). Geological map of Colombia. Servicio geológico Colombiano On line. <http://www2.sgc.gov.co/Geologia/Mapa-geologico-de-Colombia.aspx>. Accessed November 20, 2015.
- [157]. González, H., Calle, B. (1980). *Geología y Geoquímica de la Plancha 166, Jericó. Informe No. 1822*.Medellín: INGEOMINAS.
- [158]. López C, Sierra G, Ramirez D. (2006). Vulcanismo Neógeno en el Suroccidente antioqueño y sus implicaciones tectónicas. *Boletín de Ciencias de la Tierra*, (19), 27-42.
- [159]. Mumpton F. (1960). Clinoptilolite redefined. *American Mineralogist*, 45,351–369.
- [160]. Wilson R.(2010).*Minerals and rocks*.Richard Wilson and Ventus publishing ApS.
- [161]. Pesquera A, Gil P.(2013). Clave para identificación microscópica de minerales, propiedades ópticas. Universidad del País Vasco.
- [162]. Hanano D, Scoates J and Weis D.(2009). Alteration mineralogy and the effect of acid-leaching on the Pb-isotope systematic of ocean-island basalts. *American Mineralogist*, Volume 94, 17-26.
- [163]. Schramm Burkhard. (2004). Color atlas of low-temperature alteration features in basalts from the southern east pacific rise. *Geochemistry Geophysics Goesystems G<sup>3</sup>*, Vol 5, 1-33.
- [164]. Robert, C., Goffe, B., and Saliot, P. (1988) Zeolitization of a basalto in a continental environment: an example of mass transfer under thermal control. *Bulletin de Minéralogie*, V 111, 207-223.
- [165]. Van der Marel H.,Beautelspacher H. (1976). *Atlas of Infrared Spectroscopy of clay minerals and their admixtures*. Amsterdam: ElsevierSci. Pub., B.V., 398.
- [166]. Deer, W.A., Howie, R.A., Zussman, J. (2001).*Rock-Forming Minerals: Feldspars*: London. The Geological Society, Second Edition,972 p.
- [167]. Deer, W.A., Howie, R.A., Zussman, J. (1997).*Rock-Forming Minerals: Single-chain Silicates*: London. The Geological Society, Second Edition,668 p.
- [168]. Moretto, L., Orsega, E., Mazzocchin A. (2011). Spectroscopic methods for the analysis of celadonite and glauconite in Roman green wall paintings. *Journal of Cultural Heritage* 12, 384–391.
- [169]. Ostrooumov, M., Cappelletti, P., Gennaro R.(2012). Mineralogical study of zeolite from New Mexican deposits (Cuitzeo area, Michoacan, Mexico).*Applied Clay Science* 55, 27–35.
- [170]. Mozgawa W., Sitarz, M., Rokita,M. (1999). Spectroscopic studies of different aluminosilicatestructures.*Journal of Molecular Structure* 511–512, 251–257.
- [171] Joshi, M., Joshi , V., Choudhari, A.(1997). Structural studies of natural heulandite using infrared spectroscopy.*Materials Chemistry and Physics* 48,160-163.

- [172] Zhao, D., Cleare, K., Oliver, C., Ingram, C., Cook, D., Szostak, R., Kevan, L., (1998). Characteristics of the synthetic heulandite–clinoptilolite family of zeolites. *Microporous and Mesoporous Materials* 21, 371–379.
- [173] Alberti A.(1973). The Structure Type of Heulandite B (Heat-Collapsed Phase). *TMPM Tschermaks Min. Petr. Mitt.* 19, 173-184.
- [174]. Smykatz-Kloss W.(1974). *Differential thermal analysis, application and results in mineralogy*. Berlin:Springer-Verlag.
- [175]. Passaglia E.(1970). The crystal chemistry of chabazites. *The American mineralogist*, 55, 1278-1301.
- [176]. Ergul, S., Sappa, G., Magaldi, D.(2011). Microstructural and phase transformations during sintering of a phillipsite rich zeolitic tuff. *Ceramics International* 37,1843–1850.
- [177] Hemingway, B., Robie, R. (1984). Thermodynamic properties of zeolites: low-temperature heat capacities and thermodynamic functions for phillipsite and clinoptilolite. Estimates of the thermochemical properties of zeolitic water at low temperature. *American Mineralogist*, Volume 69, 692-700.
- [178]. Drebuschak, V. (1999). Measurements of heat of zeolite dehydration by scanning heating. *Journal of thermal analysis and calorimetry*, 58(3), 653-662.
- [179]. Földvári M. (2011). *Handbook of thermogravimetric system of minerals and its use in geological practice*. Geological Institute of Hungary.
- [180]. Grim, R. E., & Rowland, R. A. (1942). Differential thermal analysis of clay minerals and other hydrous materials. Part 1 and part 2. *American mineralogist*, 27, 746-761 801.
- [181]. Goldanskii V.I, and Herber RH (1968). *Chemical application of the Mössbauer spectroscopy*. Academic Press, New York.
- [182]. Gütllich P., Link R., and Trautwein A. (1978). *Mössbauer spectroscopy and transition metal chemistry*. Springer Verlag. Berlin.
- [183]. Fontcuberta J. (1985). La espectroscopia Mössbauer, principios y aplicaciones. *Revista Colombiana de Química*, vol 14, N° 1-2, 99-116.
- [184]. Steven J, Khasanov A, Miller J, Pollak H, Li Z. (2005). *Mössbauer mineral handbook*. Mössbauer Effect Data Center, Asheville, North Carolina.
- [185]. Daynyak, L. G., & Drits, V. A. (1987). Interpretation of Mossbauer spectra of nontronite, celadonite and glauconite. *Clays clay miner. Clays Clay Miner.*, 35(5), 363.
- [186]. Drits, V. A., Daynyak, L. G., Muller, F., Besson, G., & Manceau, A. (1997). Isomorphous cation distribution in celadonites, glauconites and Fe-illites determined by infrared, Mössbauer and EXAFS spectroscopies. *Clay minerals*, 32(2), 153-179.

- [187]. Rodríguez Fuentes G, Rodríguez Iznaga I.(2009). Caracterización del mineral zeolítico para el desarrollo de materiales nanoestructurados. *Revista Cubana de Física* vol.26 No.1<sup>a</sup>, p.55-60.
- [188]. Yang, S., Lach-hab, M., Blaisten-Barojas, E., Li, X., & Karen, V. L. (2010). Machine learning study of the heulandite family of zeolites. *Microporous and Mesoporous Materials*, 130(1), 309-313.
- [189]. Arcoya, A., Gonzalez, J. A., Llabre, G., Seoane, X. L., & Travieso, N. (1996). Role of the counterocations on the molecular sieve properties of a clinoptilolite. *Microporous Materials*, 7(1), 1-13.
- [190]. Derouane, E. G., Vedrine, J. C., Pinto, R. R., Borges, P. M., Costa, L., Lemos, M. A. N. D. A., & Ribeiro, F. R. (2013). The acidity of zeolites: concepts, measurements and relation to catalysis: a review on experimental and theoretical methods for the study of zeolite acidity. *Catalysis Reviews*, 55(4), 454-515.
- [191]. Boronat, M., & Corma, A. (2015). Factors Controlling the Acidity of Zeolites. *Catalysis Letters*, 145(1), 162-172.
- [192]. Ates, A., & Hardacre, C. (2012). The effect of various treatment conditions on natural zeolites: Ion exchange, acidic, thermal and steam treatments. *Journal of colloid and interface science*, 372(1), 130-140.
- [193]. Damjanović, L., & Auroux, A. (2009). Determination of acid/base properties by temperature programmed desorption (TPD) and adsorption calorimetry. In *Zeolite Characterization and Catalysis* (pp. 107-167). Springer Netherlands.
- [194]. Barthomeuf, D. (1991). Acidity and basicity in zeolites. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 65, 157-169.
- [195]. Barthomeuf, D., & De Mallmann, A. (1988). Basicity and electronegativity of zeolites. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 37, 365-374.
- [196]. Zhu, J., Chun, Y., Wang, Y., & Xu, Q. (1999). Preparing strong basic zeolite molecular sieve catalytic materials. *Chinese science bulletin*, 44(21), 1926-1934.
- [197]. Sing, K. S. (1985). Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). *Pure and applied chemistry*, 57(4), 603-619.
- [198]. Sing, K. S. W. (1982). Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Provisional). *Pure and applied chemistry*, 54(11), 2201-2218.
- [199]. Mansouri, N., Rikhtegar, N., Panahi, H. A., Atabi, F., & Shahraki, B. K. (2013). Porosity, Characterization and structural properties of natural zeolite-clinoptilolite-as a sorbent. *Environment Protection Engineering*, 39(1).

[200]. Kowalczyk, P., Sprynskyy, M., Terzyk, A. P., Lebedynets, M., Namieśnik, J., & Buszewski, B. (2006). Porous structure of natural and modified clinoptilolites. *Journal of colloid and interface science*, 297(1), 77-85.

[201]. Sayari, A., Crusson, E., Kaliaguine, S., & Brown, J. R. (1991). External surface areas of H-ZSM 5 zeolites. *Langmuir*, 7(2), 314-317.

[202]. Du, X., & Wu, E. (2007). Porosity of microporous zeolites A, X and ZSM-5 studied by small angle X-ray scattering and nitrogen adsorption. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 68(9), 1692-1699.

[203]. Bayat, M., Sohrabi, M., & Royaei, S. J. (2012). Degradation of phenol by heterogeneous Fenton reaction using Fe/c clinoptilolite. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 18(3), 957-962.

[204]. Cano L. (2011). *Preparación y caracterización de catalizadores de hierro soportado sobre sólidos mesoporosos ordenados para ser utilizados en la obtención de olefinas C<sub>5</sub> y superiores a partir de la síntesis de Fischer-Tropsch*. Tesis de doctorado. Facultad de ciencias exactas, Universidad Nacional de la Plata.

[205]. Martínez A. (2010). Microanálisis por dispersión de energías de rayos-X (XEDS), conceptos básicos. Servicio de microscopía electrónica SCAI, Universidad de Málaga.

[206]. Conte, M., Lopez-Sanchez, J. A., He, Q., Morgan, D. J., Ryabenkova, Y., Bartley, J. K., ... & Hutchings, G. J. (2012). Modified zeolite ZSM-5 for the methanol to aromatics reaction. *Catalysis Science & Technology*, 2(1), 105-112.

[207]. Sui, G. J., Sun, Q. L., Wu, D., Meng, W. J., Wang, H., & Lu, J. X. (2016). Electrocatalytic reduction of PhCH<sub>2</sub>Cl on Ag-ZSM-5 zeolite modified electrode. *RSC Advances*, 6(68), 63493-63496.

[208]. Rana, B. S., Singh, B., Kumar, R., Verma, D., Bhunia, M. K., Bhaumik, A., & Sinha, A. K. (2010). Hierarchical mesoporous Fe/ZSM-5 with tunable porosity for selective hydroxylation of benzene to phenol. *Journal*

[209]. Hernandez, M. A., Rojas, F., & Lara, V. H. (2000). Nitrogen-sorption characterization of the microporous structure of clinoptilolite-type zeolites. *Journal of Porous Materials*, 7(4), 443-454.

[209]. Iwamatsu, E., Moriyama, T., Takasaki, N., & Aika, K. I. (1987). Importance of the specific surface area of the catalyst in oxidative dimerization of methane over promoted magnesium oxide. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, (1), 19-20.

[210]. Grünert, W. (2014). Active Sites for Selective Catalytic Reduction. In *Urea-SCR Technology for deNO<sub>x</sub> After Treatment of Diesel Exhausts* (pp. 181-219). Springer New York.

[211]. Doronkin, D. E., Stakheev, A. Y., Kucherov, A. V., Tolkachev, N. N., Bragina, G. O., Baeva, G. N., ... & Dahl, S. (2007). Nature of active sites in a Fe-Beta catalyst for NO<sub>x</sub> selective catalytic reduction by NH<sub>3</sub>. *Mendeleev Communications*, 17(6), 309-310.

- [212]. Shimokawabe, M., Chaki, T., Ozawa, S., & Arai, M. (2005). Activity and physicochemical properties of Fe-zeolite catalysts for SCR of N<sub>2</sub>O with CH<sub>4</sub>. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, 86(2), 363-370.
- [213]. Córdoba, L.F., Fuentes, G.A., De Correa, C.M. (2005). Characterization of bimetallic Pd/Co-HMOR used for the CH<sub>4</sub>-SCR of NO<sub>x</sub>. *Microporous and Mesoporous Materials*. Volume 77, Issue 2-3, 193-201.
- [214]. Jiang, T., Li, Y., Liu, C. J., Xu, G. H., Eliasson, B., & Xue, B. (2002). Plasma methane conversion using dielectric-barrier discharges with zeolite A. *Catalysis Today*, 72(3), 229-235.
- [215]. Liu, C. J., Mallinson, R., & Lobban, L. (1999). Comparative investigations on plasma catalytic methane conversion to higher hydrocarbons over zeolites. *Applied Catalysis A: General*, 178(1), 17-27.
- [216]. Indarto, A., Cho, J. W., Lee, H., Song, H. K., & Palgunadi, J. (2006). Partial oxidation of methane with sol-gel Fe/Hf/YSZ catalyst in dielectric barrier discharge: catalyst activation by plasma. *Journal of Rare Earths*, 24(5), 513-518.
- [217]. Chen, L., Zhang, X., Huang, L., & Lei, L. (2010). Application of in-plasma catalysis and post-plasma catalysis for methane partial oxidation to methanol over a Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CuO/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. *Journal of Natural Gas Chemistry*, 19(6), 628-637.
- [218]. Osorio W. (2007). *Nuevo proceso para la reducción catalítica selectiva de NO<sub>x</sub> provenientes de fuentes fijas industriales*. Tesis de Maestría. Universidad Nacional de Colombia sede Manizales.
- [219]. Roy, S., Hegde, M. S., & Madras, G. (2009). Catalysis for NO<sub>x</sub> abatement. *Applied Energy*, 86(11), 2283-2297.
- [220]. Palomares E. (2008). El problema de las emisiones contaminantes de los automóviles y técnicas catalíticas para su control. Instituto Tecnología Química (U.P.V.-C.S.I.C.) Universidad Politécnica de Valencia.
- [221]. Guan, B., Zhan, R., Lin, H., & Huang, Z. (2014). Review of state of the art technologies of selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> from diesel engine exhaust. *Applied Thermal Engineering*, 66(1), 395-414.
- [222]. Grünert, W. (2014). Active Sites for Selective Catalytic Reduction. In *Urea-SCR Technology for deNO<sub>x</sub> After Treatment of Diesel Exhausts* (pp. 181-219). Springer New York.
- [223]. Parvulescu, V. I., Grange, P., & Delmon, B. (1998). Catalytic removal of NO. *Catalysis Today*, 46(4), 233-316.
- [224]. Yokoyama, C., & Misono, M. (1994). Catalytic reduction of nitrogen oxides by propene in the presence of oxygen over cerium ion-exchanged zeolites: II. Mechanistic study of roles of oxygen and doped metals. *Journal of Catalysis*, 150(1), 9-17.



- [225]. Long, R. Q., & Yang, R. T. (2002). Selective catalytic reduction of NO with ammonia over Fe<sup>3+</sup>-exchanged mordenite (Fe-MOR): catalytic performance, characterization, and mechanistic study. *Journal of Catalysis*, 207(2), 274-285.
- [226]. Malpartida, I., Ivanova, E., Mihaylov, M., Hadjiivanov, K., Blasin-Aubé, V., Marie, O., & Daturi, M. (2010). CO and NO adsorption for the IR characterization of Fe<sup>2+</sup> cations in ferrierite: An efficient catalyst for NO<sub>x</sub> SCR with NH<sub>3</sub> as studied by operando IR spectroscopy. *Catalysis Today*, 149(3), 295-303.
- [227]. Sobalik, Z., Novakova, J., Tvaržková, Z., Schwarze, M., Kaucký, D., & Bernauer, B. (2005). Approach to analysis of redox active sites of working metal-ion zeolites. In-situ analysis of Fe-zeolite catalysts in NO<sub>x</sub> reduction by NH<sub>3</sub>, and NO assisted N<sub>2</sub>O decomposition. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 158, 1231-1238.
- [228]. Doronkin, D. E., Stakheev, A. Y., Kucherov, A. V., Tolkachev, N. N., Bragina, G. O., Baeva, G. N., ... & Dahl, S. (2007). Nature of active sites in a Fe-Beta catalyst for NO<sub>x</sub> selective catalytic reduction by NH<sub>3</sub>. *Mendeleev Communications*, 17(6), 309-310.
- [229]. Ghasemian, N., Falamaki, C., & Kalbasi, M. (2014). Clinoptilolite zeolite as a potential catalyst for propane-SCR-NO<sub>x</sub>: Performance investigation and kinetic analysis. *Chemical Engineering Journal*, 236, 464-470.
- [230]. Chen, H. H., Shen, S. C., Chen, X., & Kawi, S. (2004). Selective catalytic reduction of NO over Co/beta-zeolite: effects of synthesis condition of beta-zeolites, Co precursor, Co loading method and reductant. *Applied Catalysis B: Environmental*, 50(1), 37-47.
- [231]. Ren, L. L., & Zhang, T. (2010). Reduction of NO with methane over Fe/ZSM-5 catalysts. *Chinese Chemical Letters*, 21(6), 674-677.
- [232]. Córdoba, L. F., Fuentes, G. A., & de Correa, C. M. (2005). Characterization of bimetallic Pd/Co-HMOR used for the CH<sub>4</sub>-SCR of NO<sub>x</sub>. *Microporous and mesoporous materials*, 77(2), 193-201.
- [233]. Wang, X., Chen, H., & Sachtler, W. M. H. (2001). Selective reduction of NO<sub>x</sub> with hydrocarbons over Co/MFI prepared by sublimation of CoBr<sub>2</sub> and other methods. *Applied catalysis B: environmental*, 29(1), 47-60.
- [234]. Sobalik, Z., Novakova, J., Tvaržková, Z., Schwarze, M., Kaucký, D., & Bernauer, B. (2005). Approach to analysis of redox active sites of working metal-ion zeolites. In-situ analysis of Fe-zeolite catalysts in NO<sub>x</sub> reduction by NH<sub>3</sub>, and NO assisted N<sub>2</sub>O decomposition. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 158, 1231-1238.
- [235]. Ren, L. L., & Zhang, T. (2010). Reduction of NO with methane over Fe/ZSM-5 catalysts. *Chinese Chemical Letters*, 21(6), 674-677.
- [236]. Wang, X., Chen, H. Y., & Sachtler, W. M. (2001). Mechanism of the Selective Reduction of NO<sub>x</sub> over Co/MFI: Comparison with Fe/MFI. *Journal of Catalysis*, 197(2), 281-291.
- [237]. Chen, H. Y., Wang, X., & Sachtler, W. M. (2000). Reduction of NO<sub>x</sub> over various Fe/zeolite catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 194, 159-168.

- [238]. Chen, H. H., Shen, S. C., Chen, X., & Kawi, S. (2004). Selective catalytic reduction of NO over Co/beta-zeolite: effects of synthesis condition of beta-zeolites, Co precursor, Co loading method and reductant. *Applied Catalysis B: Environmental*, 50(1), 37-47.
- [239]. Pieterse, J. A. Z., Van den Brink, R. W., Booneveld, S., & De Bruijn, F. A. (2002). Durability of ZSM5-supported Co-Pd catalysts in the reduction of NO<sub>x</sub> with methane. *Applied Catalysis B: Environmental*, 39(2), 167-179.
- [240]. Briceño, S., & Del Castillo, H. (2008). *Reducción catalítica de NO<sub>x</sub> con Pt soportado sobre zeolitas MFI modificadas con Cu, Co, Fe, Mn*. *Avances en Química*, 3(1), 21-26.
- [241]. Saaid, I. M., Mohamed, A. R., & Bhatia, S. (2002). Activity and characterization of bimetallic ZSM-5 for the selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub>. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 189(2), 241-250.
- [242]. Budi, P., & Howe, R. F. (1997). Steam deactivation of CoZSM-5 NO<sub>x</sub> reduction catalysts. *Catalysis today*, 38(2), 175-179.
- [243]. Budi, P., Curry-Hyde, E., & Howe, R. F. (1997). Steam deactivation of transition metal MFI zeolite catalysts for NO<sub>x</sub> reduction. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 105, 1549-1556.
- [244]. Wang, P., Zhao, H., Sun, H., Yu, H., & Quan, X. (2014). Porous metal-organic framework MIL-100 (Fe) as an efficient catalyst for the selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> with NH<sub>3</sub>. *RSC Advances*, 4(90), 48912-48919.
- [245]. M. Iwasaki, K. Yamazaki, K. Banno, H. Shinjoh, J. (2008). Characterization of Fe/ZSM-5 DeNO<sub>x</sub> catalysts prepared by different methods: Relationships between active Fe sites and NH<sub>3</sub>-SCR performance. *Journal of Catalysis*, 260, 205-216.
- [246]. Chmielarz, L., Kowalczyk, A., Michalik, M., Dudek, B., Piwowarska, Z., & Matusiewicz, A. (2010). Acid-activated vermiculites and phlogophites as catalysts for the DeNO<sub>x</sub> process. *Applied Clay Science*, 49(3), 156-162.
- [247]. Chmielarz, L., Dziembaj, R., Łojewski, T., Węgrzyn, A., Grzybek, T., Klinik, J., & Olszewska, D. (2001). Effect of water vapour and SO<sub>2</sub> addition on stability of zirconia-pillared montmorillonites in selective catalytic reduction of NO with ammonia. *Solid State Ionics*, 141, 715-719.
- [248]. Zhang, Z., Zhang, B., Liu, H., & Chen, Y. (2013). Facile preparation of Fe-Y catalyst under water-free conditions for selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> by ammonia. *Science China Chemistry*, 56(10), 1478-1484.
- [249]. Shi, X., Liu, F., Xie, L., Shan, W., & He, H. (2013). NH<sub>3</sub>-SCR performance of fresh and hydrothermally aged Fe-ZSM-5 in standard and fast selective catalytic reduction reactions. *Environmental science & technology*, 47(7), 3293-3298.
- [250]. Chmielarz, L., Rutkowska, M., Jabłońska, M., Węgrzyn, A., Kowalczyk, A., Boroń, P., ... & Matusiewicz, A. (2014). Acid-treated vermiculites as effective catalysts of high-temperature N<sub>2</sub>O decomposition. *Applied Clay Science*, 101, 237-245.

- [251]. Luo, S., Zhou, W., Xie, A., Wu, F., Yao, C., Li, X., ... & Liu, T. (2016). Effect of MnO<sub>2</sub> polymorphs structure on the selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> with NH<sub>3</sub> over TiO<sub>2</sub>-Palygorskite. *Chemical Engineering Journal*, 286, 291-299.
- [252]. Saaid, I. M., Mohamed, A. R., & Bhatia, S. (2002). Activity and characterization of bimetallic ZSM-5 for the selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub>. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 189(2), 241-250.
- [253]. Moreno González, M. (2012). *Caracterización de catalizadores de cobre utilizados en la reacción de reducción catalítica selectiva de óxidos de nitrógeno utilizando técnicas de resonancia magnética*. Tesis de maestría. Universidad Politécnica de Valencia
- [254]. Herman, R. G., Sun, Q., Shi, C., Klier, K., Wang, C. B., Hu, H., ... & Bhasin, M. M. (1997). Development of active oxide catalysts for the direct oxidation of methane to formaldehyde. *Catalysis Today*, 37(1), 1-14.
- [255]. Said, A. E. A. A., El-Wahab, M. M. A., & Goda, M. N. (2016). Selective synthesis of acetone from isopropyl alcohol over active and stable CuO-NiO nanocomposites at relatively low-temperature. *Egyptian Journal of Basic and Applied Sciences*.
- [256]. Liu, X., Li, S., Liu, Y., & Cao, Y. (2015). Formic acid: A versatile renewable reagent for green and sustainable chemical synthesis. *Chinese Journal of Catalysis*, 36(9), 1461-1475.
- [257]. Ali, K. A., Abdullah, A. Z., & Mohamed, A. R. (2015). Recent development in catalytic technologies for methanol synthesis from renewable sources: A critical review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 44, 508-518.
- [258]. Riaz, A., Zahedi, G., & Klemeš, J. J. (2013). A review of cleaner production methods for the manufacture of methanol. *Journal of Cleaner Production*, 57, 19-37.
- [259]. Nozaki, T., Ağiral, A., Yuzawa, S., Gardeniers, J. H., & Okazaki, K. (2011). A single step methane conversion into synthetic fuels using microplasma reactor. *Chemical engineering journal*, 166(1), 288-293.
- [260]. Foster, N. R. (1985). Direct catalytic oxidation of methane to methanol—a review. *Applied catalysis*, 19(1), 1-11.
- [261] Lunsford, J. H. (2000). Catalytic conversion of methane to more useful chemicals and fuels: a challenge for the 21st century. *Catalysis Today*, 63(2), 165-174.
- [262]. Havran, V., Dudukovic, M. P., & Lo, C. S. (2011). Conversion of methane and carbon dioxide to higher value products. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 50(12), 7089-7100.
- [263]. Du, G., Lim, S., Yang, Y., Wang, C., Pfefferle, L., & Haller, G. L. (2006). Catalytic performance of vanadium incorporated MCM-41 catalysts for the partial oxidation of methane to formaldehyde. *Applied Catalysis A: General*, 302(1), 48-61.
- [264]. Arutyunov, V. (2013). Low-scale direct methane to methanol—Modern status and future prospects. *Catalysis today*, 215, 243-250.

- [265]. Nieskens, D. L., Ferrari, D., Liu, Y., & Kolonko, R. (2011). The conversion of carbon dioxide and hydrogen into methanol and higher alcohols. *Catalysis Communications*, 14(1), 111-113.
- [266]. Zhang, Y. P., Li, Y., Wang, Y., Liu, C. J., & Eliasson, B. (2003). Plasma methane conversion in the presence of carbon dioxide using dielectric-barrier discharges. *Fuel Processing Technology*, 83(1), 101-109.
- [267]. Tao, X., Bai, M., Li, X., Long, H., Shang, S., Yin, Y., & Dai, X. (2011). CH<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub> reforming by plasma—challenges and opportunities. *Progress in Energy and Combustion Science*, 37(2), 113-124.
- [268]. Ghorbanzadeh, A. M., Norouzi, S., & Mohammadi, T. (2005). High energy efficiency in syngas and hydrocarbon production from dissociation of CH<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub> mixture in a non-equilibrium pulsed plasma. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 38(20), 3804.
- [269]. Bromberg, L., Cohn, D. R., Rabinovich, A., Alexeev, N., Samokhin, A., Ramprasad, R., & Tamhankar, S. (2000). System optimization and cost analysis of plasma catalytic reforming of natural gas. *International Journal of Hydrogen Energy*, 25(12), 1157-1161.
- [270]. Krawczyk, K., Młotek, M., Ulejczyk, B., & Schmidt-Szałowski, K. (2014). Methane conversion with carbon dioxide in plasma-catalytic system. *Fuel*, 117, 608-617.
- [271]. Goujard, V., Tatibouët, J. M., & Batiot-Dupeyrat, C. (2009). Use of a non-thermal plasma for the production of synthesis gas from biogas. *Applied Catalysis A: General*, 353(2), 228-235.
- [272]. Eliasson, B., Egli, W., & Kogelschatz, U. (1994). Modelling of dielectric barrier discharge chemistry. *Pure and applied chemistry*, 66(6), 1275-1286.
- [273]. Eliasson, B., & Kogelschatz, U. (1991). Nonequilibrium volume plasma chemical processing. *IEEE transactions on plasma science*, 19(6), 1063-1077.
- [274]. Kogelschatz, U. (2003). Dielectric-barrier discharges: their history, discharge physics, and industrial applications. *Plasma chemistry and plasma processing*, 23(1), 1-46.
- [275]. Goujard, V., Tatibouët, J. M., & Batiot-Dupeyrat, C. (2009). Influence of the plasma power supply nature on the plasma-catalyst synergism for the carbon dioxide reforming of methane. *IEEE Transactions on Plasma Science*, 37(12), 2342-2346.
- [276]. Pham, M. H., Goujard, V., Tatibouët, J. M., & Batiot-Dupeyrat, C. (2011). Activation of methane and carbon dioxide in a dielectric-barrier discharge-plasma reactor to produce hydrocarbons—Influence of La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. *Catalysis today*, 171(1), 67-71.
- [277]. Khoshtinat, M., Amin, N. A. S., & Noshadi, I. (2010). A review of methanol production from methane oxidation via non-thermal plasma reactor. *World Academy of Science, Engineering and Technology*, 62, 354-358.
- [278]. Indarto, A. (2008). A review of direct methane conversion to methanol by dielectric barrier discharge. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 15(4), 1038-1043.

[279]. Okumoto, M., Rajanikanth, S., Katsura, S., & Mizuno, A. (1998). Nonthermal plasma approach in direct methanol synthesis from CH<sub>4</sub>. *IEEE Transactions on Industry Applications*, 34(5), 940-944.

[280]. Chen, L., Zhang, X., Huang, L., & Lei, L. (2010). Post-Plasma Catalysis for Methane Partial Oxidation to Methanol: Role of the Copper-Promoted Iron Oxide Catalyst. *Chemical Engineering & Technology*, 33(12), 2073-2081.

[281]. Guaitella, O. (2010). *Nature de la synergie plasma-photocatalyseur pour la destruction d'un composé organique volatil type: l'acétylène*. (Doctoral dissertation, école Polytechnique).

[282]. Goujard Valentin. (2008). *Etude du reformage du méthane par un procédé plasma hors-équilibre. Association plasma – catalyseur*. Doctoral dissertation, Université de Poitiers.

[283]. Wang, J. G., Liu, C. J., & Eliasson, B. (2004). Density functional theory study of synthesis of oxygenates and higher hydrocarbons from methane and carbon dioxide using cold plasmas. *Energy & fuels*, 18(1), 148-153.

[284]. Kado, S., Urasaki, K., Sekine, Y., Fujimoto, K., Nozaki, T., & Okazaki, K. (2003). Reaction mechanism of methane activation using non-equilibrium pulsed discharge at room temperature. *Fuel*, 82(18), 2291-2297.

[285]. Ağiral, A., Nozaki, T., Nakase, M., Yuzawa, S., Okazaki, K., & Gardeniers, J. H. (2011). Gas-to-liquids process using multi-phase flow, non-thermal plasma microreactor. *Chemical engineering journal*, 167(2), 560-566.

[286]. Tsuchiya, T., & Iizuka, S. (2013). Conversion of methane to methanol by a low-pressure steam plasma. *Journal of Environmental Engineering and Technology*, 2, 35-39.

[287]. Kostov, K. G., Honda, R. Y., Alves, L. M. S., & Kayama, M. E. (2009). Characteristics of dielectric barrier discharge reactor for material treatment. *Brazilian Journal of Physics*, 39(2), 322-325.

[288]. Chen, L., Zhang, X. W., Huang, L., & Lei, L. C. (2009). Partial oxidation of methane with air for methanol production in a post-plasma catalytic system. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 48(8), 1333-1340.

[289]. Zou, J. J., Zhang, Y. P., Liu, C. J., Li, Y., & Eliasson, B. (2003). Starch-enhanced synthesis of oxygenates from methane and carbon dioxide using dielectric-barrier discharges. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 23(1), 69-82.

[290]. Huang, A., Xia, G., Wang, J., Suib, S. L., Hayashi, Y., & Matsumoto, H. (2000). CO<sub>2</sub> reforming of CH<sub>4</sub> by atmospheric pressure ac discharge plasmas. *Journal of catalysis*, 189(2), 349-359.

[291]. Goujard, V., Tatibouët, J. M., & Batiot-Dupeyrat, C. (2011). Carbon dioxide reforming of methane using a dielectric barrier discharge reactor: effect of helium dilution and kinetic model. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 31(2), 315-325.

- [292]. Indarto, A., Choi, J. W., Lee, H., & Song, H. K. (2006). Effect of additive gases on methane conversion using gliding arc discharge. *Energy*, 31(14), 2986-2995.
- [293]. Janeco, A., Pinhão, N. R., Branco, J. B., & Ferreira, A. C. Measurement of Plasma Power Consumption in Dielectric Barrier Discharges.
- [294]. Hořub, M. (2012). On the measurement of plasma power in atmospheric pressure DBD plasma reactors. *International Journal of Applied Electromagnetics and Mechanics*, 39(1-4), 81-87.
- [295]. Indarto, A., Cho, J. W., Lee, H., Song, H. K., & Palgunadi, J. (2006). Partial oxidation of methane with sol-gel Fe/Hf/YSZ catalyst in dielectric barrier discharge: catalyst activation by plasma. *Journal of Rare Earths*, 24(5), 513-518.
- [296]. Larkin, D. W., Caldwell, T. A., Lobban, L. L., & Mallinson, R. G. (1998). Oxygen pathways and carbon dioxide utilization in methane partial oxidation in ambient temperature electric discharges. *Energy & Fuels*, 12(4), 740-744.
- [297]. Bugaev, S. P., Kozyrev, A. V., Kuvshinov, V. A., Sochugov, N. S., & Khryapov, P. A. (1998). Plasma-chemical conversion of lower alkanes with stimulated condensation of incomplete oxidation products. *Plasma chemistry and plasma processing*, 18(2), 247-261.
- [298]. Wiebe, R., & Gaddy, V. L. (1940). The solubility of carbon dioxide in water at various temperatures from 12 to 40 and at pressures to 500 atmospheres. critical phenomena\*. *Journal of the American Chemical Society*, 62(4), 815-817.
- [299]. Lee, J. S., Lee, K. H., Lee, S. Y., & Kim, Y. G. (1993). A comparative study of methanol synthesis from CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> and CO/H<sub>2</sub> over a Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. *Journal of Catalysis*, 144(2), 414-424.
- [300]. Saito, M., & Murata, K. (2004). Development of high performance Cu/ZnO-based catalysts for methanol synthesis and the water-gas shift reaction. *Catalysis Surveys from Asia*, 8(4), 285-294.
- [301]. Shen, W. J., Ichihashi, Y., Okumura, M., & Matsumura, Y. (2000). Methanol synthesis from carbon monoxide and hydrogen catalyzed over Pd/CeO<sub>2</sub> prepared by the deposition-precipitation method. *Catalysis letters*, 64(1), 23-25.
- [302]. Kim, H. H., Teramoto, Y., Negishi, N., & Ogata, A. (2015). A multidisciplinary approach to understand the interactions of nonthermal plasma and catalyst: A review. *Catalysis Today*, 256, 13-22.
- [303]. Chung, W. C., & Chang, M. B. (2016). Review of catalysis and plasma performance on dry reforming of CH<sub>4</sub> and possible synergistic effects. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 62, 13-31.
- [304]. Alietti, A., Gottardi, G., & Poppi, L. (1974). The heat behaviour of the cation exchanged zeolites with heulandite structure. *Tschermaks mineralogische und petrographische Mitteilungen*, 21(3-4), 291-298.

[305]. Kim, H. H., Teramoto, Y., Sano, T., Negishi, N., & Ogata, A. (2015). Effects of Si/Al ratio on the interaction of nonthermal plasma and Ag/HY catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 166, 9-17.