



Universidad de Concepción
Dirección de Postgrado
Facultad de Ingeniería
Programa de Doctorado en Ciencias de la Ingeniería
con mención en Ingeniería Química

**Estudio de la reacción ozono-compuestos orgánicos volátiles a
temperatura ambiente en presencia de zeolita natural modificada**

Tesis para optar al grado de Doctor en Ciencias de la Ingeniería
con Mención en Ingeniería Química

SERGUEI ALEJANDRO MARTÍN
CONCEPCIÓN-CHILE
2013

Profesores Guía: Pfr. Dr. Claudio A. Zaror Zaror
Dpto. de Ing. Química. UDEC
Dr. Héctor Valdés Morales
Facultad de Ingeniería. UCSC

Profesor Comisión Interna: Dr. Romel Jiménez Concepción
Dpto. de Ing. Química. UDEC

Profesor Comisión Externa: Dr. Francisco Gracia Caroca
Dpto. de Ing. Química. UCh

Agradecimientos

En primer lugar, agradecer a mi familia, la cual ha soportado fundamentalmente este proceso y brindó el apoyo necesario para poder optar por esta increíble aventura que me trajo a Chile hace algunos años. A mi esposa, hijo, madre, hermana y suegra, quienes en todo momento me dieron ánimos para seguir adelante, en las buenas y las malas. A la memoria de mi padre, a quien debo mi pasión por las ciencias.

A mi tutores Dr. Claudio Zaror Zaror y Dr. Héctor Valdés Morales por su invaluable apoyo en el desarrollo a lo largo de esta investigación. Al Dr. Romel Jiménez por sus valiosos aportes a mi desarrollo como investigador y como persona. A mi compañero de laboratorio Víctor Solar, por su gran ayuda en el desarrollo de los experimentos.

A la Dra. Marie-Hélène Manéro y el Dr. Nicolás Brodu del Laboratoire de Génie Chimique de la Université de Toulouse, Francia, por su gran apoyo durante las estancias de investigación realizadas en su institución

A aquellas personas que conocí en esta etapa de mi vida en Chile, a todas muchas gracias por los grandes o pequeños detalles que contribuyeron a llenar esta etapa de grandes y enriquecedoras experiencias.

Agradezco inmensamente los aportes financieros de la Universidad de Concepción, de la Beca de Doctorado de CONICYT, de la Beca de Intercambio ECOS-CONICYT de la Embajada de Francia en Chile y el apoyo del Proyecto Basal de la UDT-UDEC para el término de mi tesis, sin los cuales no hubiera podido lograr mis estudios de doctorado.

Sumario

El control de las emisiones de compuestos orgánicos volátiles (COVs) generados por la industria y los automóviles, constituye un asunto de gran interés desde el punto de vista ambiental por las afectaciones a la salud de las personas. Desde el punto de vista legal, en varios países se regulan y controlan los niveles de COVs, en aras de evitar los efectos adversos de estos contaminantes sobre la salud humana. En Chile, el Decreto Supremo No. 54/1999, establece los límites permisibles de concentración de varios COVs en lugares de trabajo para una jornada de 8 horas y 40 horas semanales.

Diversas técnicas se han desarrollado para el tratamiento de los COVs, las cuales van desde la adsorción hasta la oxidación avanzada. Dentro de la oxidación avanzada, el carbón activado ha sido el material más utilizado por años. Sin embargo, su alto costo y cierta inestabilidad térmica han conllevado a la búsqueda de nuevos catalizadores, destacándose entre estos las zeolitas sintéticas. Aún así, el costo de las zeolitas sintéticas es todavía alto y su uso ha sido restringido a aplicaciones donde no es posible usar el carbón activado. Recientemente, las zeolitas naturales han despertado gran interés en los investigadores y se destacan algunos trabajos relacionados con la oxidación avanzada de compuestos orgánicos a temperatura ambiente utilizando como catalizador zeolitas de origen natural. En estos, se ha destacado el rol fundamental de especies activas superficiales (oxígeno atómico) en la oxidación de los COVs. Sin embargo, a pesar de los avances registrados en este tema, aun quedan varias incógnitas que no han sido totalmente despejadas. Una de ellas, es el posible mecanismo de reacción que rige este proceso, así como la influencia de las características físico químicas superficiales de la zeolita en la formación de las especies activas y en el propio mecanismo de reacción.

Atendiendo a lo anterior, el presente trabajo de tesis se centra en el estudio de la reacción de oxidación avanzada de compuestos orgánicos volátiles utilizando ozono gaseoso a temperatura ambiente en presencia de zeolita natural chilena. Con el desarrollo de esta tesis, se pudo establecer el rol de los sitios activos superficiales de las zeolitas a partir del planteamiento y posterior comprobación de la siguiente hipótesis

de trabajo: *Es posible utilizar las zeolitas naturales modificadas como catalizador en el proceso de oxidación de compuestos orgánicos volátiles utilizando ozono gaseoso. El incremento en el contenido de sitios ácidos de Lewis en la superficie de la zeolita natural conllevaría a una mayor formación de radicales oxígeno atómico superficiales que podrían tener un rol fundamental en el incremento de la remoción de los compuestos orgánicos volátiles.*

Para ello, se caracterizaron muestras de zeolita natural y modificada por diferentes técnicas (área superficial, difracción de rayos X, fluorescencia de rayos-X, análisis elemental, análisis termogravimétrico, desorción térmica programada de NH₃, FTIR, desorción térmica programada de piridina con seguimiento por FTIR y DRIFT). Una vez conocidas las propiedades físico químicas superficiales de las zeolitas natural y modificadas, se evaluó la influencia de estas características en la interacción con el ozono y en la adsorción de los compuestos orgánicos volátiles, por separado. En estas etapas, se confirmó la influencia de los sitios ácidos de Lewis en la adsorción y descomposición del ozono para generar el oxígeno atómico, así como la participación de los sitios ácidos de Brønsted en la adsorción de los COVs. De igual forma, se evaluó la influencia de la composición de los cationes de compensación en la interacción de las muestras de zeolita con el ozono y los COVs. Se pudo corroborar además la validez del modelo LDF (linear driving force) en la transferencia de materia durante la adsorción de tolueno sobre las diferentes muestras de zeolita.

Posteriormente, se analizó la influencia de las características físico químicas superficiales de las zeolitas y de los parámetros operacionales en la reacción de oxidación avanzada de compuestos orgánicos en presencia de zeolita natural y modificada. Como resultado final de esta investigación se propone el posible mecanismo de reacción de la oxidación avanzada de compuestos orgánicos volátiles. Adicionalmente, se logró una mayor comprensión de la influencia de los diferentes parámetros operacionales (concentración inicial de reactivos, velocidad de flujo, granulometría, presencia de humedad y temperatura de desgasificación de las muestras de zeolita) en el proceso de ozonización de compuestos orgánicos volátiles en presencia de zeolita.

Abstract

Control over emissions of volatile organic compounds (VOCs) generated by industry and automobiles, is a matter of great interest not only from an environmental standpoint, but also by the effects on human health. From a legal standpoint, several countries regulate and control the volatile organic compounds levels of indoor air, in order to avoid the adverse effects of these pollutants on health. In Chile, Supreme Decree No. 54/1999 (updated December 2003) establishes a permissible concentration limit of several VOCs at workplaces for an 8 hours journey and 40 hours a week.

Several techniques have been developed to treat VOCs, which range from the adsorption to the advanced oxidation. Within the advanced oxidation, the activated carbon has been widely used for years. However, its high cost and thermal instability have led to the search for new catalysts. The use of synthetic zeolites allowed new contributions in this area. However, synthetic zeolites cost is still high and their use has been restricted to those applications where the use of activated carbon is not possible. Recently, natural zeolites have earned great interest among researchers.

Recently, some works related to the advanced oxidation of VOCs using natural zeolites as catalyst at low temperature have been published. In those, the role of surface active species (atomic oxygen) in VOCs oxidation has been highlighted. However, despite the progress made in this area, there are still several questions that have not been totally cleared. One of them, is the possible reaction mechanism governing this process. Similarly, it is not clear yet the influence of physical and chemical characteristics of the zeolite surface on the formation of active species and the reaction mechanism itself.

Based on the foregoing, this thesis focuses on the study of advanced oxidation of VOCs using ozone gas at room temperature in the presence of Chilean natural zeolite. With the development of this thesis, it was established the role of active sites on the surface of zeolites from the approach and subsequent verification of the following hypothesis:

- Is possible to use modified natural zeolites as catalyst in volatile organic compounds oxidation using ozone. An increase of Lewis acid sites on the zeolite surface naturally leads to improve atomic oxygen radicals formation that may play a fundamental role in the VOCs removal.

Natural and modified zeolite samples were characterized by various analyses (surface area, x-ray diffraction, X-ray fluorescence, elemental analysis, thermogravimetric analysis, ammonia thermal programmed desorption (TPD), pyridine-TPD followed by FTIR, DRIFT, among others). Once known the surface physicochemical properties of natural and modified zeolites, the influence of these characteristics in the ozone-zeolite interaction and in the VOCs adsorption, were evaluated separately. At these stages, the influence of Lewis acid sites on the adsorption and decomposition of ozone to produce atomic oxygen was confirmed, as well as, the role of Brønsted acid sites in VOCs adsorption. Similarly, the influence of compensation cations composition in the interaction of zeolite samples with ozone and VOCs was assessed. The validity of the model LDF (linear driving force) for mass transfer during adsorption of toluene in zeolites samples, is further corroborated.

Subsequently, the influence of zeolite surface physical and chemical characteristics and operational parameters in VOCs advanced oxidation using natural and modified zeolite was analyzed. This research has proposed the possible reaction mechanism of advanced oxidation of volatile organic compounds. Additionally, a better understanding of the influence of different operating parameters (initial concentration of reactants, flow rate, grain size, presence of moisture and degassing temperature on zeolite samples) in the VOCs ozonation process using natural zeolite was achieved.

Índice General

Introducción	1
Capítulo 1 . Antecedentes Generales	5
1.1. Compuestos orgánicos volátiles	5
1.2. Técnicas de eliminación de compuestos orgánicos volátiles	6
1.2.1. Oxidación catalítica de compuestos orgánicos volátiles.....	10
1.2.2. Oxidación avanzada de compuestos orgánicos volátiles	11
1.3. Estudios cinéticos de la reacción ozono-COVs en presencia de zeolita	14
1.4. Métodos de modificación de las zeolitas naturales.....	15
Hipótesis de trabajo	19
Objetivos	20
Objetivo General	20
Objetivos Específicos.....	20
Capítulo 2 . Materiales y Métodos	21
2.1. Materiales.....	21
2.2. Manejo de muestras.....	22
2.3. Modificación de muestras de zeolita natural con ácido clorhídrico.....	22
2.4. Modificación de muestras de zeolita natural por intercambio iónico con sulfato de amonio	22
2.5. Determinación de la concentración de ozono	23
2.6. Determinación de la concentración de los COVs y productos de oxidación	23
2.7. Identificación de productos intermedios y productos de oxidación por HPLC.....	24
2.8. Caracterización de muestras de zeolita natural y modificada	25
2.8.1. Área Superficial.....	25
2.8.2. Análisis Elemental.....	25
2.8.3. Determinación de propiedades higroscópicas	26
2.8.4. Análisis termogravimétrico	26
2.8.5. Desorción térmica programada de amoníaco (NH ₃ -TPD)	27
2.8.6. Fluorescencia de rayos X.....	27
2.8.7. Difracción de rayos X	27
2.8.8. Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).....	28
2.8.9. Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier de reflectancia difusa (DRIFTS).....	28
2.8.10. Adsorción de piridina en muestras de zeolita con seguimiento por FTIR (FTIR-pyr).....	29
2.9. Descripción del sistema experimental	30

Capítulo 3 . Influencia de las características físico-químicas superficiales de las muestras de zeolita natural y modificada en la interacción zeolita – ozono..... 33

Sección 3.1. Influencia de la naturaleza de los sitios ácidos superficiales de las muestras de zeolita natural y modificada en la interacción zeolita – ozono..... 36

- 3.1.1. Modificación de las características superficiales de las muestras de zeolita natural 36
- 3.1.2. Caracterización de las muestras de zeolita natural y modificada..... 37
- 3.1.3. Resultados y Discusión..... 37
- 3.1.4. Efecto de los sitios ácidos superficiales en la remoción de ozono gaseoso 44

Sección 3.2. Influencia de la composición de los cationes de compensación en muestras de zeolita natural y modificada en la interacción zeolita – ozono..... 52

- 3.2.1. Modificación de la composición de los cationes de compensación en muestras de zeolita .. 52
- 3.2.2. Caracterización de las muestras de zeolita natural y modificada con sulfato de amonio 52
- 3.2.3. Estudio DRIFT de la interacción ozono – zeolita 54
- 3.2.4. Resultados y Discusión..... 54
- 3.2.5. Influencia de la composición de cationes de compensación en la interacción ozono-zeolita 62
- Conclusiones parciales del capítulo..... 67

Capítulo 4 . Análisis del efecto de las características físico químicas superficiales en la adsorción de compuestos orgánicos volátiles sobre muestras de zeolita natural y modificada..... 69

Sección 4.1. Influencia de los sitios ácidos de Brønsted en la adsorción de compuestos orgánicos volátiles sobre muestras de zeolita natural y modificada 71

- 4.1.1. Cálculo de la capacidad adsorptiva de las muestras de zeolitas 72
- 4.1.2. Resultados y Discusión..... 73
- 4.1.3. Efecto de las propiedades superficiales de las zeolitas en la adsorción de COVs 73
- 4.1.4. Influencia de la humedad en la adsorción de COVs (B, T y X) en muestras de zeolita natural 79
- 4.1.5. Estudio FTIR sobre la adsorción de COVs (B, T y X) en muestras de zeolita natural 80

Sección 4.2. Modelación de la adsorción dinámica de tolueno sobre muestras de zeolita natural y modificada..... 82

- 4.2.1. Aspectos teóricos 82
- 4.2.2. Sistema Experimental 86
- 4.2.3. Resultados y Discusión..... 87
- 4.2.4. Efecto de las características superficiales de las zeolitas sobre la transferencia de materia en la adsorción de tolueno 87
- Conclusiones parciales del capítulo..... 95

Capítulo 5 . Estudio de la reacción ozono - tolueno a temperatura ambiente en presencia de zeolita natural y modificada..... 97

Sección 5.1. Estudio de la interacción del ozono sobre muestras de zeolitas previamente saturadas con tolueno	99
5.1.1. Sistema Experimental	100
5.1.2. Resultados y Discusión	102
5.1.3. Estudio de la influencia de las características superficiales de las muestras de zeolita natural y modificada en la interacción del ozono con el tolueno adsorbido en superficie	102
5.1.4. Estudio FTIR de las muestras de zeolita saturadas con tolueno y luego regeneradas con ozono	105
5.1.5. Desorción e identificación de productos intermedios de oxidación por HPLC	108
Sección 5.2. Estudio de la reacción ozono - tolueno en presencia de zeolita natural y modificada	111
5.2.1. Sistema experimental.....	111
5.2.2. Influencia de los tratamientos de modificación y térmicos sobre la acidez de las muestras de zeolita, investigada por FTIR-pyr	112
5.2.3. Estudio del efecto de las características físico químicas superficiales de la zeolita natural en la oxidación avanzada de tolueno con ozono a 293 K.....	120
5.2.4. Propuesta de mecanismo de reacción para la oxidación avanzada de tolueno con ozono a temperatura ambiente	124
Conclusiones parciales del capítulo.....	134
Conclusiones generales	135
Referencias	137
Productividad científica asociada	155
Artículos en preparación	155
Artículos enviados	155
Artículos publicados	155
Presentaciones en Congresos	156
Anexos	157
Anexos relacionados con el Capítulo 3.....	157
Anexo 3.1. Isotermas de Adsorción de Nitrógeno a 77 K en muestras de zeolitas.....	157
Anexo 3.2. Resultados experimentales de isotermas de adsorción de agua a 293 K	159
Anexo 3.3. Perfil de evolución de la señal del MS relacionada con el agua durante TGA-MS.	160
Anexo 3.4. Perfiles de concentración adimensional de ozono para las muestras de zeolitas desgasificadas previamente a 623 K y 823 K.....	164
Anexo 3.5. Perfiles de desorción térmica programada de NH ₃ para las muestras de zeolitas desgasificadas previamente a 623 K y 823 K.....	168

Anexo 3.6. Datos experimentales obtenidos durante la evaluación de la influencia de la humedad en la remoción de ozono.....	171
Anexo 3.7. Perfiles termogravimétricos de muestras de zeolitas	172
Anexo 3.8. Perfiles de concentración adimensional de ozono para las muestras de zeolitas modificadas con sulfato de amonio, desgasificadas previamente a 823 K.	179
Anexos relacionados con el Capítulo 4.....	181
Anexo 4.1. Perfiles de concentración adimensionalizada durante la adsorción de B, T y X a temperatura ambiente sobre muestras de zeolita natural en presencia (PH) y ausencia de humedad (AH).....	181
Anexo 4.2. Curvas de ruptura obtenidas durante la adsorción dinámica de tolueno sobre muestras de zeolita natural y modificada.....	182
Anexos relacionados con el Capítulo 5.....	188
Anexo 5.1. Curvas de ruptura obtenidas durante la adsorción dinámica de tolueno sobre muestras de zeolita natural y modificada.....	188

Índice de Figuras

<i>Figura 2.1. Sistema experimental.....</i>	<i>31</i>
<i>Figura 3.1. Imágenes de micrografías SEM de las muestras de zeolitas natural y modificada</i>	<i>40</i>
<i>Figura 3.2. Isotermas de adsorción de agua a 293 K en muestras de zeolita natural y modificada</i>	<i>41</i>
<i>Figura 3.3. Perfil de evolución de la señal m/z=18 durante análisis MS.....</i>	<i>43</i>
<i>Figura 3.4. Efecto de los sitios ácidos superficiales de las muestras de zeolitas en la eliminación del ozono</i>	<i>45</i>
<i>Figura 3.5. Resultados de los análisis de NH₃-TPD en muestras de zeolita natural y modificada</i>	<i>48</i>
<i>Figura 3.6. Efecto de los sitios ácidos superficiales en la eliminación de ozono en presencia de humedad</i>	<i>50</i>
<i>Figura 3.7. Patrones de difracción de rayos X en muestras de zeolita natural y modificada pre-tratadas por desgasificación a 398 y 823K.</i>	<i>55</i>
<i>Figura 3.8. Perfiles termogravimétricos en muestras de zeolita natural y modificada.....</i>	<i>58</i>
<i>Figura 3.9. Perfil de evolución de señal del MS relacionada con el agua (m/z=18)</i>	<i>60</i>
<i>Figura 3.10. Resultados de caracterización por NH₃ -TPD en muestras de zeolita natural y modificada .</i>	<i>61</i>
<i>Figura 3.11. Influencia de los cationes de compensación en la eliminación de ozono en muestras de zeolitas desgasificadas previamente a 823 K</i>	<i>63</i>
<i>Figura 3.12. Influencia de los cationes de compensación en la interacción ozono - zeolitas.....</i>	<i>64</i>
<i>Figura 3.13. Espectros DRIFT de las muestras de zeolita desgasificadas a 823 K</i>	<i>66</i>
<i>Figura 4.1. Efecto de las propiedades superficiales de las zeolitas en la adsorción de COVs</i>	<i>75</i>
<i>Figura 4.2. Influencia de la humedad en la adsorción de B, T y X sobre muestra de zeolita natural.....</i>	<i>80</i>
<i>Figura 4.3. Espectros FTIR de las muestras de zeolita natural saturadas con COVs (B, T y X)</i>	<i>81</i>
<i>Figura 4.4. Sistema experimental utilizado en LGC, Toulouse</i>	<i>87</i>
<i>Figura 4.5. Isotermas de adsorción de tolueno a 298 K en muestras de zeolitas natural y modificada.....</i>	<i>88</i>
<i>Figura 4.6. Influencia de la características superficiales de zeolitas desgasificadas a 623 K en la transferencia de materia durante la adsorción de tolueno</i>	<i>90</i>
<i>Figura 4.7. Influencia de la características superficiales de zeolitas desgasificadas a 823 K en la transferencia de materia durante la adsorción de tolueno</i>	<i>91</i>
<i>Figura 5.1. Sistema experimental utilizado en LGC, Toulouse</i>	<i>101</i>

<i>Figura 5.2. Influencia de la características superficiales de las zeolitas durante la ozonización</i>	<i>104</i>
<i>Figura 5.3. Espectros FTIR de muestras de zeolitas natural y modificada desgasificadas a 623 K y 823 K</i>	<i>107</i>
<i>Figura 5.4. Interacción de la molécula de piridina con los sitios de Brønsted y Lewis</i>	<i>112</i>
<i>Figura 5.5. Espectros IR-pyr de muestras de zeolita natural y modificada.....</i>	<i>115</i>
<i>Figura 5.6. Influencia de los pre-tratamientos de modificación y térmico sobre la densidad y fortaleza de los sitios ácidos de las muestras de zeolitas, investigada por FTIR-pyr.....</i>	<i>118</i>
<i>Figura 5.7. Efecto de las características superficiales de las zeolitas natural y modificada sobre la velocidad de reacción en la oxidación de tolueno con ozono</i>	<i>121</i>
<i>Figura 5.8. Influencia de los sitios ácidos de Lewis sobre la velocidad de reacción en la oxidación de tolueno con ozono.</i>	<i>123</i>
<i>Figura 5.9. Mecanismo de degradación de tolueno en presencia de oxígeno atómico.....</i>	<i>131</i>
<i>Figura 5.10. Velocidades de reacción experimental y calculada mediante modelo de reacción propuesto para la ozonización avanzada de tolueno en presencia de la muestra 2NH4Z1.....</i>	<i>133</i>

Índice de Tablas

<i>Tabla 2.1. Especificaciones del método utilizado durante la identificación de productos por HPLC</i>	<i>25</i>
<i>Tabla 3.1. Caracterización físico-química de las muestras de zeolitas utilizadas.</i>	<i>37</i>
<i>Tabla 3.2. Parámetros del modelo de Freundlich para la adsorción de agua en muestras de zeolita.</i>	<i>42</i>
<i>Tabla 3.3. Densidad de sitios ácidos en muestras de zeolita, caracterización por NH₃-TPD.....</i>	<i>49</i>
<i>Tabla 3.4. Caracterización físico-química de las muestras de zeolitas natural y modificada.</i>	<i>56</i>
<i>Tabla 3.5. Acidez de muestras de zeolita natural y modificada con sulfato de amonio</i>	<i>62</i>
<i>Tabla 4.1. Parámetros del modelo de Langmuir para la adsorción de B, T y X en zeolitas</i>	<i>77</i>
<i>Tabla 4.2. Parámetros del modelo de Lagmuir para la adsorción de tolueno en muestras de zeolita</i>	<i>89</i>
<i>Tabla 4.3. Coeficientes de transferencia de masa para la adsorción de tolueno sobre zeolitas.....</i>	<i>93</i>
<i>Tabla 5.1. Parámetros del modelo de Lagmuir para la adsorción de tolueno en muestras de zeolita</i>	<i>102</i>
<i>Tabla 5.2. Concentración de sitios ácidos de Brønsted y de Lewis en muestras de zeolitas</i>	<i>116</i>
<i>Tabla 5.3. Velocidades de reacción para la ozonización avanzada de tolueno en presencia de 2NH₄Z1</i>	<i>125</i>
<i>Tabla 5.4. Resultados de velocidad obtenidos a partir del ajuste del mecanismo de reacción propuesto</i>	<i>132</i>

Nomenclatura utilizada

Acrónimos

- ATSDR: Agency for Toxic Substances and Disease Registry.
- B: Benceno.
- CG: Cromatografía gaseosa.
- Cond. Exp: Condiciones experimentales.
- COVs: Compuestos orgánicos volátiles.
- DRIFT: Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier de reflectancia difusa.
- DRX: Difracción de rayos X.
- DTA: Análisis térmico diferencial.
- FRX: Fluorescencia de rayos X.
- FTIR: Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier.
- HPLC: Cromatografía líquida de alta resolución.
- HR: Humedad relativa.
- IUPAC: International Union of Pure and Applied Chemistry.
- LDF: Linear driving force.
- MINSAL: Ministerio de salud.
- MP: Material Particulado.
- MS: Espectrofotómetro de masas.
- NH₃-TPD: Desorción térmica programada de amoníaco.
- OMS: Organización mundial para la salud.
- OT: Ozono troposférico.
- PCH: Porous Clay Heterostructures.
- ppmv: Partes por millón en volumen.
- SEM: Microscopía electrónica de barrido.
- Si/Al: Relación Sílice/Aluminio.
- T: Tolueno.
- TGA: Análisis termogravimétricos.
- UV-Vis: Espectroscopia ultravioleta-visible.
- X: Xileno.

Símbolos

- A_{O_3} : Absorbancia relacionada con el ozono.
- A_p : área del pico registrado con IR.
- a_w : coeficiente de actividad.
- b : Parámetro del modelo que está relacionado con la interacción adsorbato-adsorbente.
- C_{BT} : Concentración total de sitios de Brønsted.
- C_{LT} : Concentración total de sitios de Lewis.
- C_{O_3} : Concentración de ozono.
- C_T : Concentración total de sitios.
- C_{VOC} : Concentración del compuesto orgánico volátil.
- d_c : Largo del reactor/adsorbedor.
- F_{tol} : Flujo molar de tolueno.
- k_f : Coeficiente de transferencia de materia en la interfase.
- K_F : constante de equilibrio de adsorción.
- k_p : Coeficiente de transferencia de materia al interior de los poros.
- L : Paso de la celda.
- L_c : Largo del reactor/adsorbedor.
- m_s : masa de la pastilla.
- m_{zeol} : Masa de la muestra de zeolita.
- n : Parámetro del modelo de Freundlich relacionado con la interacción adsorbente – adsorbato.
- \dot{n}_o : Flujo molar de COV a la entrada del adsorbedor.
- \dot{n}_t : Flujo molar de COV a la salida del adsorbedor.
- q : Cantidad de COV adsorbido (B, T o X) sobre la zeolita.
- q : Cantidad de COV adsorbido.
- q_F : cantidad adsorbida por metro cuadrado de área superficial de un gramo de zeolita.
- q_L : Cantidad de moles de COV adsorbido por m^2 de área superficial de zeolita.
- q_m : Cantidad de COV adsorbido en la monocapa.

- q_{s-py} : concentración superficial de sitios ácidos (Brønsted o Lewis).
- r_d : radio de la pastilla.
- Re: Numero de Reynolds.
- $-r_{tol}$: Velocidad de consumo de tolueno.
- S: Área superficial de la muestra de zeolita.
- Sc: Numero de Schmidt.
- t_s : Tiempo para lograr la saturación.
- W: Masa de catalizador.
- X_{Tol} : Conversión de tolueno.

Símbolos griegos

- ε : Porosidad del lecho.
- \varnothing : Diámetro.
- ξ_m : coeficiente de extinción molar.
- ρ : Densidad.

Introducción

En la actualidad los niveles de contaminación aumentan considerablemente cada día como consecuencia de los procesos industriales, que si bien sostienen el desarrollo y crecimiento de las sociedades, amenazan la subsistencia de futuras generaciones. Esto ha motivado a muchos investigadores a enfocar sus estudios en los efectos nocivos de los contaminantes, desarrollando nuevos procesos de eliminación conjuntamente con tecnologías que minimicen las emisiones. Por otro lado, el estudio de los efectos perjudiciales de los contaminantes ambientales sobre la salud humana conlleva hacia límites permisivos de emisión cada vez menores. Como consecuencia, se exigen tratamientos aún más efectivos, lo que finalmente hace que el estudio de los contaminantes atmosféricos y los tratamientos destinados a su eliminación sea un tema ampliamente abordado en los últimos años.

La Organización Mundial de la Salud (OMS) en su informe sobre la salud mundial en el año 1997 (OMS, 1997), concluyó que alrededor de una cuarta parte de las enfermedades están relacionadas o producidas por factores medioambientales, situación que se ve agravada en las mega-ciudades de los países menos desarrollados (Bell et al., 2006). Entre los contaminantes con mayor presencia en el medio ambiente están los compuestos orgánicos volátiles (COVs). Desafortunadamente, estos compuestos orgánicos volátiles son precursores del ozono troposférico (OT) y del material particulado (MP) o partículas en suspensión (Orlando et al., 2010). Dentro de los COVs, el benceno, el 1,3-butadieno y el formaldehído son reconocidos agentes cancerígenos y/o genotóxicos (OMS, 2008). La Agencia para Sustancias Tóxicas y Registro de Enfermedades (ATSDR) del Departamento de Salud y Servicios Humanos de los Estados Unidos ha establecido un límite de 100 partes de xileno por millón de partes de aire (100 ppmv), para el tolueno un límite de 200 ppmv y para el benceno 1 ppmv, para una jornada diaria de 8 horas y 40 horas semanales (ATSDR, 2010.). Estos niveles coinciden con los establecidos en Chile por el decreto supremo No. 54/1999 (MINSAL, 1999).

Considerando que la mayoría de las personas permanece aproximadamente el 90% del tiempo puertas adentro (Caselli et al., 2009), es preciso tomar las medidas necesarias para poder disminuir los niveles de compuestos orgánicos volátiles y de ozono contribuyendo de esta forma a evitar afectaciones a la salud humana (Jia et al., 2008). Con este fin se han desarrollado diversas técnicas de eliminación de COVs, las cuales se agrupan en dos categorías (no destructivas y destructivas) según su objetivo primario de destruir o no los contaminantes.

Dentro de las técnicas no destructivas están la adsorción, la condensación y la absorción sobre agua o disolventes orgánicos, mientras que la incineración o quemado térmico, la oxidación catalítica y la oxidación avanzada constituyen técnicas destructivas de eliminación de COVs (Aguado Sierra, 2002). En los últimos años, la oxidación avanzada de compuestos orgánicos volátiles ha sido abordada en diversos estudios, los cuales avalan el uso de elementos de alto poder oxidante, como el ozono, en presencia de catalizadores de metales nobles soportados en alúmina, dióxido de titanio o zirconia (Einaga y Ogata, 2009; Einaga et al., 2010). Sin embargo, el alto costo de los catalizadores convencionales, entre otros aspectos, ha potenciado la búsqueda de nuevos materiales que puedan ser utilizados en estos procesos de eliminación de COVs, constituyendo además una opción atractiva para el desarrollo de nuevos catalizadores.

Diversos estudios en esta área destacan el uso de zeolitas sintéticas como catalizador en la oxidación avanzada de compuestos orgánicos volátiles (Beauchet et al., 2007; Guillemot et al., 2007; Wang et al., 2008). En estos, se ha señalado un incremento de la remoción de compuestos orgánicos volátiles al incorporar la zeolita como catalizador, debido fundamentalmente a la generación de especies activas, como el oxígeno atómico, de mayor poder oxidante (Barcelo, 2008) que su precursor el ozono, sobre los sitios activos superficiales (Chao et al., 2007). De esta forma, se han logrado excelentes resultados al emplear zeolitas sintéticas como la NaX, la NaY y la MCM-41 en este proceso (Kwong et al., 2008a).

Recientemente, se han realizado varios estudios donde se han empleado zeolitas naturales en el tratamiento de efluentes gaseosos de la industria (Allen et al., 2009). De igual forma, se ha reportado el uso de zeolitas naturales en la purificación y separación de gases (Ackley et al., 2003); en la eliminación de fenoles (Kuleyin, 2007); en la eliminación de benceno, tolueno, n-hexano y tetracloruro de carbono (Elizalde-González y Pérez-Cruz, 2007).

Si bien los estudios mencionados anteriormente, demuestran la factibilidad del uso de las zeolitas naturales en las reacciones de oxidación avanzada de compuestos orgánicos volátiles, aún quedan varios aspectos fundamentales que no han sido estudiados a cabalidad. Principalmente, los aspectos relacionados con la naturaleza de los sitios activos de la zeolitas en la formación de especies superficiales activas involucradas en las reacciones de oxidación avanzada y la influencia de las características físico químicas superficiales de las zeolitas en este proceso.

De igual forma, aún quedan muchas dudas acerca del mecanismo de reacción, la influencia de los parámetros operacionales y otros pormenores del proceso, como por ejemplo, el rol de los sitios activos de las zeolitas en la reacción. Es por ello que en esta tesis de doctorado se profundiza en el estudio de la reacción de ozonización avanzada de compuestos orgánicos volátiles a temperatura ambiente en presencia de zeolita natural modificada, haciendo énfasis en aquellos aspectos que aun no han sido abordados y que fueron señalados con anterioridad.

Resulta entonces interesante estudiar la posibilidad de emplear zeolitas naturales en la oxidación catalítica de compuestos orgánicos con ozono a temperatura ambiente. Obviamente, surgen las siguientes interrogantes:

- ¿Sería posible usar zeolitas naturales en el proceso de remoción de ozono?
- ¿Se lograrían niveles aceptables de remoción de COVs que permitieran eventualmente utilizar las zeolitas naturales en el proceso de oxidación

avanzada, donde tradicionalmente se han utilizado otros catalizadores como el carbón activado o las zeolitas sintéticas?

- ¿Se podría mejorar o modificar las características físico químicas de las zeolitas naturales en aras de lograr una mejor actividad catalítica?
- ¿Cuál es la naturaleza y el rol de los sitios superficiales de las zeolitas naturales en la oxidación avanzada?

Contestar estas y otras interrogantes que inevitablemente surgieron después, constituyó la motivación principal de esta tesis de doctorado.

Capítulo 1 . Antecedentes Generales

1.1. Compuestos orgánicos volátiles

Los compuestos orgánicos volátiles (COVs) son todos aquellos hidrocarburos que se presentan en estado gaseoso o son muy volátiles a la temperatura ambiente normal. Según la Directiva 1999/13/CE de la Comunidad Europea con fecha 11 de marzo de 1999, relativa a la limitación de las emisiones de compuestos orgánicos volátiles debidas al uso de disolventes orgánicos en determinadas actividades e instalaciones, se considera un *compuesto orgánico volátil* (COV) todo aquel que tenga una presión de vapor mayor o igual a 0,01 kPa a una temperatura de 293 K o que tenga una volatilidad equivalente en las condiciones particulares de uso (Vilarelle, 2009.).

Posteriormente, la Directiva 2004/42/CE del 21 de abril de 2004 relativa a la limitación de las emisiones de compuestos orgánicos volátiles debidas al uso de disolventes orgánicos en determinadas pinturas y barnices y en los productos de renovación del acabado de vehículos, modificó la Directiva 1999/13/CE, definiendo los COVs como cualquier compuesto orgánico que tenga un punto de ebullición inicial menor o igual a 523 K a una presión estándar de 101.3 kPa (Vilarelle, 2009.).

Adicionalmente, la directiva 2002/3/CE del parlamento y del consejo europeo con fecha 12 de febrero de 2002 define los COVs como todos los compuestos orgánicos procedentes de fuentes antropogénicas y biogénicas (Ej: arboles como el eucalipto, boldo y el peumo, emiten ciertos COVs), distintos del metano, que puedan producir oxidantes fotoquímicos por reacción con óxidos de nitrógeno en presencia de luz solar (Vilarelle, 2009.).

De esta forma, son muchos los compuestos que pueden ser considerados compuestos orgánicos volátiles como tal, sin embargo los principales COVs según su presencia en la atmósfera son el metano, benceno, tolueno, xileno, etilbenceno, n-butano, i-pentano, etano, n-pentano, propano y el etileno. Estos compuestos orgánicos volátiles participan activamente en numerosas reacciones en la atmosfera, contribuyendo a la formación

del smog fotoquímico y al incremento del efecto invernadero (Lee et al., 2002; Parra et al., 2008).

1.2. Técnicas de eliminación de compuestos orgánicos volátiles

Con el objetivo de eliminar los compuestos orgánicos volátiles se han desarrollado principalmente dos tipos de métodos, los no destructivos (donde los COVs son incorporados a otra fase pero no destruidos) y los destructivos (donde son transformados a compuestos inertes o menos tóxicos). Entre los primeros se encuentran la adsorción (generalmente sobre carbón activado), la condensación y la absorción sobre agua o disolventes orgánicos (Aguado Sierra, 2002), mientras que entre los métodos destructivos están la incineración o quemado térmico (más costoso) y la oxidación catalítica (Aguado Sierra, 2002). Los métodos no destructivos no constituyen una gran opción ya estos últimos solo están trasladando los contaminantes de una fase a otra, sin eliminarlos definitivamente, aunque cabe señalar que a veces constituye la única vía factible. No obstante, la selección de uno u otro método depende de la naturaleza, el caudal y la concentración del contaminante; la concentración permitida en la corriente de salida y la presencia de elementos que contribuyan a la desactivación del catalizador o de sólidos en la corriente gaseosa (Armor, 1995).

Dentro de los métodos no destructivos está la absorción, la cual consiste en separar los compuestos orgánicos volátiles de una corriente gaseosa, poniéndolos en contacto con un disolvente líquido, usualmente agua, aminas, sosa cáustica e hidrocarburos con alto punto de ebullición. Los compuestos orgánicos volátiles solubles se disuelven en la fase líquida y de esta forma se depura la corriente gaseosa. El contacto gas-líquido se realiza en torres de relleno donde se atomiza el líquido, siendo posible conseguir eficiencias de remoción entre el 90-98% (Madalinski, 2006). En general, esta técnica no se aconseja para operaciones discontinuas por su lenta puesta en marcha, pero sí es interesante para corrientes con alto contenido en humedad, que podría reducir las posibilidades de uso de la adsorción sobre carbones activados (Kingsley y Davidson, 2006) y algunas zeolitas (Zhao et al., 1998).

La adsorción utilizando carbón activado debido a su elevada área superficial, es el método más utilizado. Es un sistema flexible y barato, tanto en costos de operación como de inmovilizado, capaz de tratar una amplia variedad de contaminantes (Zhao et al., 1998) y además permite la recuperación de compuestos orgánicos volátiles potencialmente valiosos (Ying et al., 1994). El carbón activado es un buen adsorbente para diversos compuestos orgánicos volátiles con pesos moleculares entre 40 - 150 g·mol⁻¹ y puntos de ebullición entre 308 – 533 K, e incluso para compuestos halogenados, siempre y cuando la humedad relativa de la corriente a tratar no supere el 60% (Cox, 1999), siendo esta una de las principales desventajas de esta técnica (Ying et al., 1994). Su principal inconveniente es que requiere de regeneraciones periódicas por la pérdida de las capacidades adsorptivas o saturación de los sitios activos (Cox, 1999). La regeneración de los lechos de carbón activado agotados (o saturados) se hace elevando la temperatura, que no puede ser muy alta debido a que el carbón es inflamable. Para evitar este inconveniente se han desarrollado novedosas técnicas de regeneración electroquímica de carbones activados, según se detalla en diversos estudios (Zhang, 2002; Weng y Hsu, 2008).

Además del carbón activado, se han utilizado para la adsorción de COVs, materiales porosos como las arcillas de estructura heterogénea (PCH - porous clay heterostructures), según se indica en otros estudios (Qu et al., 2009).

Los inconvenientes del uso del carbón activado como adsorbente, se pueden paliar con la utilización de zeolitas. Las zeolitas, generalmente sintéticas, presentan una aceptable capacidad de adsorción, alta estabilidad térmica y no son inflamables (Díaz et al., 2005a). Las zeolitas sintéticas son materiales inorgánicos que tienen una estructura cristalina de tamaño de poro fijo y su hidrofobicidad aumenta con el aumento de la relación de átomos de Silicio/Aluminio (Si/Al) existente en su composición (Chandak y Lin, 1998). Se plantea que el costo de las zeolitas sintéticas es alto, por lo que su uso está económicamente limitado a aplicaciones en las que el carbón activado no es apropiado (Cox, 1999). Todo ello hace que, actualmente, muchos fabricantes de aparatos de aire acondicionado estén incorporando a sus líneas de productos,

dispositivos que contienen cierta cantidad de carbón activado o de zeolitas capaces de retener compuestos orgánicos volátiles y de esta forma elevar la calidad del aire en interiores (Aguado Sierra, 2002).

Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos de metales alcalinos o alcalino-térreos del grupo I y II. Consisten en un armazón de tetraedros de $[\text{SiO}_4]^{4-}$ y $[\text{AlO}_4]^{5-}$ conectados el uno al otro en las esquinas por medio de átomos de oxígeno (Yang, 2003). Dentro de este gran grupo, se destacan las zeolitas naturales principalmente por su bajo costo, cantidad, pureza, accesibilidad y disponibilidad para poder ser utilizadas en varios procesos de la industria química contemporánea. Las zeolitas naturales presentan como características relevantes, una estructura microporosa que le confiere propiedades adsorbentes y una gran capacidad de intercambio catiónico debido a un desequilibrio de cargas que básicamente es función de la relación Si y Al (Curi et al., 2006).

La estructura de estas zeolitas está conformada por canales y cavidades de dimensiones moleculares en las cuales se encuentran los cationes de compensación y las moléculas de agua. Este tipo de estructura microscópica hace que las zeolitas presenten una superficie interna extremadamente grande, con relación a su superficie externa. La microporosidad de estos sólidos es abierta y la estructura permite la transferencia de materia entre el espacio intracristalino y el medio que lo rodea (Gutiérrez, 2003).

Entre las zeolitas naturales se encuentra la clinoptilolita (Tipo de armazón HEU), mordenita (MOR), chabazita (CHA), erionita (ERI) y ferrierita (FER). Por su parte, la estructura porosa de la clinoptilolita (HEU) está conformada por tres canales huecos: el primero formado por anillos contiguos de ocho miembros con un acceso libre de 0.26×0.47 nm, y otros dos canales paralelos, uno de ocho miembros con ventanas de acceso de 0.33×0.46 nm y el otro de 10 miembros con acceso de 0.3×0.76 nm. Por otro lado, la estructura de la mordenita se caracteriza por la presencia de dos canales: uno de 12

miembros con un acceso libre de 0.65 x 0.7 nm y otro de 8 miembros con una ventana de entrada de 0.26 x 0.57 nm (Hernández et al., 2010)

Las zeolitas naturales han sido utilizadas con anterioridad en diferentes procesos de eliminación de contaminantes. Por ejemplo, en la eliminación de metales pesados en efluentes mineros (Curi et al., 2006); eliminación de cationes de amonio de efluentes líquidos de plantas de tratamiento de aguas servidas (Englert y Rubio, 2005; Farkas et al., 2005) y en la eliminación de SO₂ de efluentes gaseosos industriales (Allen et al., 2009); eliminación de compuestos orgánicos volátiles de efluentes gaseosos industriales (Kuleyin, 2007); en la eliminación de benceno, tolueno, n-hexano y tetracloruro de carbono (Elizalde-González y Pérez-Cruz, 2007), por solo mencionar algunos.

Sin embargo, se han realizado recientemente diversos estudios relacionados con el empleo de zeolitas naturales en el tratamiento de efluentes gaseosos de la industria (Allen et al., 2009). De igual forma, se ha reportado el uso de zeolitas naturales en la purificación y separación de gases (Ackley et al., 2003); en la eliminación de fenoles (Kuleyin, 2007); en la eliminación de benceno, tolueno, n-hexano y tetracloruro de carbono (Elizalde-González y Pérez-Cruz, 2007).

Por otro lado, entre las técnicas destructivas se tiene la oxidación térmica, la cual combinada con un sistema de recuperación de calor, ha sido utilizada durante las últimas décadas. Altos niveles de remoción (95-99%) se han obtenido con esta técnica, sin embargo se plantea que se debe evitar el uso de la misma cuando la concentración de orgánicos supera en un 25% el límite de inflamabilidad (Aguado Sierra, 2002). Otras desventajas citadas, aparte del considerable costo energético que conlleva este proceso, es la posible generación de contaminación secundaria por óxidos de nitrógeno debido a las altas temperaturas requeridas y la generación de ciertos subproductos indeseables (Evans, 2000). Un ejemplo de las diversas aplicaciones de esta técnica, se refiere al uso de tungsteno soportado sobre carbón activado para la oxidación de tolueno (Álvarez-Merino et al., 2004).

La biofiltración fue concebida inicialmente para eliminar olores de los gases de desecho, pero actualmente se ha extendido su aplicación a la eliminación de compuestos orgánicos volátiles en procesos industriales. La efectividad de esta técnica se basa en la capacidad de algunos microorganismos para convertir, en condiciones aeróbicas, los contaminantes orgánicos en dióxido de carbono, agua y biomasa (Madalinski, 2006).

Como requerimiento previo a la biofiltración, la corriente gaseosa ha de ser humidificada, enfriada y limpiada de material particulado (Madalinski, 2006). Se indica que esta técnica es conveniente para volúmenes mayores de $300 \text{ m}^3 \text{ min}^{-1}$, concentraciones menores de 1500 ppmv y cuando existe presencia de humedad en la corriente de compuestos orgánicos volátiles. La principal ventaja citada es que no hay transferencia de contaminación de uno a otro medio y además demanda un bajo consumo de energía (Madalinski, 2006). Como desventaja, la biofiltración depende de la biodegradabilidad de los contaminantes, por lo que algunos compuestos pueden tener estructuras que se resisten a las reacciones microbianas y como consecuencia la oxidación podría no ser completa, donde se pudieran incluso formar subproductos aún más tóxicos que los compuestos originales (Madalinski, 2006).

1.2.1. Oxidación catalítica de compuestos orgánicos volátiles

Dentro de las técnicas de eliminación de compuestos orgánicos volátiles, se destaca la oxidación catalítica. Se ha indicado con anterioridad que los sistemas de oxidación catalítica oxidan directamente los compuestos orgánicos volátiles a temperaturas más bajas, entre 350 y 773 K. Esto se debe a la utilización de catalizadores que reducen las necesidades térmicas (Díaz et al., 2005a). La desventaja principal registrada es el elevado costo de reponer el catalizador y que el catalizador gastado puede requerir tratamiento como contaminante peligroso, generando un problema de contaminación secundario (Vatavuk, 2000).

Por largo tiempo, el catalizador de preferencia para esta técnica ha sido el carbón activado. Sin embargo, las limitaciones del uso de este adsorbente, hacen que se

potencie el uso de nuevos materiales como por ejemplo: las zeolitas sintéticas. Las zeolitas sintéticas han sido ampliamente utilizadas en diferentes reacciones de oxidación de compuestos orgánicos volátiles. Se destaca el uso de la zeolita sintética Fuajasita en la oxidación de compuestos como el tetracloroetileno y la metiletilcetona, usando un sistema dual de adsorción y oxidación catalítica (Guillemot et al., 2007). Otro estudio avala la factibilidad del uso de la zeolita sintética Fuajasita impregnada con platino para la oxidación de metilisobutilcetona logrando excelentes resultados con la incorporación de este metal noble sobre la superficie (Beauchet et al., 2007). De igual forma, se ha utilizado la zeolita ácida (HY) impregnada con plata para la oxidación catalítica de bajas concentraciones de tolueno y metiletilcetona obteniendo de igual forma excelentes resultados (Baek et al., 2004).

Dentro de las principales ventajas de las zeolitas artificiales se plantea la alta relación sílice/aluminio que poseen, lo que les confiere excelentes cualidades hidrofóbicas y las hace muy adecuadas para la oxidación de compuestos orgánicos volátiles en presencia de humedad (Guisnet et al., 1999; Antunes et al., 2001). Es bien conocido que la presencia de humedad en la corriente de entrada al reactor afecta directamente la actividad catalítica de las zeolitas (Tsou et al., 2005). La afinidad de la zeolita por las moléculas de agua disminuye con el aumento de relación Si/Al en la estructura (Chandak y Lin, 1998; Iwai et al., 2009).

Si bien por un lado estas características pudieran ser beneficiosas para el tratamiento de los compuestos orgánicos volátiles, por el otro, un menor número de átomos de aluminio en la estructura se plantea que trae consigo un menor número de sitios ácidos en la superficie, los cuales han sido ampliamente reconocidos como los responsables de la actividad catalítica de las zeolitas (Tsou et al., 2005; Valdés et al., 2011).

1.2.2. Oxidación avanzada de compuestos orgánicos volátiles

A pesar del costo energético de la oxidación catalítica no es tan alto como el de la oxidación térmica, el costo de operación de este proceso es considerable y es por ello que en los últimos años se han avocado esfuerzos hacia la oxidación avanzada. Se ha

señalado que la oxidación avanzada posee la ventaja de poder realizarse a temperatura ambiente, combinando el alto poder oxidante de algunas especies, como el ozono, con catalizadores que posean sitios ácidos de Lewis (Kasprzyk-Hordern et al., 2003; Kwong y Chao, 2010). El ozono es una molécula compuesta por 3 átomos de oxígeno, resultantes de la unión de una molécula de oxígeno gaseoso con un tercer átomo de oxígeno. El potencial de oxidación del ozono es de 2.07 eV, posee una gran inestabilidad, un ciclo de vida relativamente corto y un olor característico muy penetrante (Oyama, 2000).

La oxidación catalítica con ozono, también llamada ozonización catalítica (Guzmán-Pérez et al., 2011), ha sido ampliamente utilizada para la eliminación de compuestos orgánicos volátiles en bajas concentraciones en corrientes gaseosas (Wang et al., 2008). Se han utilizado zeolitas impregnadas con cationes de manganeso para la oxidación catalítica de benceno con ozono, logrando niveles de remoción del 80% (Einaga y Futamura, 2007).

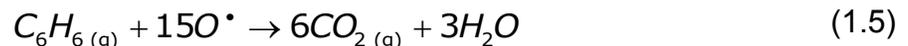
De igual forma, se reporta el uso de las zeolitas sintéticas NaX, NaY y MCM-41 en la ozonización catalítica del tolueno alcanzando una remoción del 90% (Kwong et al., 2008a) así como la utilización de la zeolita sintética 13X para la ozonización catalítica de tolueno a temperatura ambiente (Chao et al., 2007). Se demostró también la factibilidad del uso de las zeolitas sintéticas NaX, NaY y MCM-41 para la remoción de compuestos orgánicos volátiles en bajas concentraciones en ambientes interiores utilizando bajas concentraciones de ozono (Kwong et al., 2008b). Se ha reportado el uso de catalizadores de metales nobles soportados en el proceso de oxidación avanzada, destacándose el uso de catalizadores de manganeso soportado sobre SiO_2 (Einaga y Ogata, 2009) así como manganeso soportado en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, TiO_2 y ZrO_2 (Einaga et al., 2010) para la ozonización catalítica de benceno. En dichos estudios se investigó el efecto de la concentración inicial de ozono, la concentración de benceno, el soporte utilizado y la influencia de la humedad en el proceso.

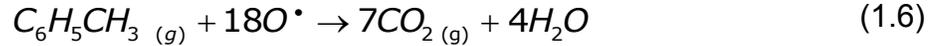
A pesar de que los estudios antes mencionados utilizan diferentes catalizadores y compuestos orgánicos volátiles para la ozonización catalítica, todos ellos describen la formación del oxígeno atómico (O^{\bullet}) como consecuencia de la descomposición del ozono sobre los sitios ácidos de Lewis de los catalizadores empleados. Este oxígeno atómico, cuyo potencial de oxidación es de 2.42 eV (Rodríguez et al., 2008), ha sido ampliamente reconocido como el encargado de reaccionar con los compuestos orgánicos volátiles (Chao et al., 2007; Kwong et al., 2008b). De esta forma, el mecanismo de interacción del ozono con los sitios ácidos superficiales propuesto por diferentes autores (Bulanin et al., 1995,1997; Dhandapani y Oyama, 1997; Li y Oyama, 1998; Oyama, 2000; Kasprzyk-Hordern et al., 2003; Einaga y Futamura, 2004; Chao et al., 2007; Einaga y Ogata, 2009) es el siguiente:



Se señala que el ozono se comporta como una base de Lewis interactuando con los sitios ácidos superficiales de Lewis, donde se adsorbe como molécula en los sitios débiles y se descompone en los sitios fuertes para formar el oxígeno atómico y liberar oxígeno gaseoso. La interacción del ozono con los sitios ácidos se debe a la alta densidad electrónica de uno de sus átomos de oxígeno, lo que resulta en una gran afinidad hacia este tipo de sitios ácidos (Oyama, 2000).

Estudios anteriores han propuesto que la interacción de este oxígeno atómico con compuestos orgánicos como el benceno y el tolueno (Chao et al., 2007; Einaga y Futamura, 2007; Long et al., 2011; Rezaei y Soltan, 2012). Esta interacción podría ser representada por las siguientes ecuaciones:





Los niveles de remoción observados aumentaron cuando se incorporó la zeolita 13X como catalizador, debido a la formación del oxígeno atómico en la superficie de la misma (Chao et al., 2007). Si bien los niveles de remoción obtenidos por estos autores aumentan aún más al incrementar la concentración de ozono a la entrada del reactor, disminuye el tiempo de actividad catalítica, al formarse una mayor cantidad de productos (agua y CO₂) que al parecer se depositan sobre los sitios activos provocando su desactivación (Chao et al., 2007). La formación de oxígeno atómico superficial fue comprobada en este estudio, por espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier de (FTIR) a través de la obtención de un pico a 1380 cm⁻¹ en el espectro obtenido (Chao et al., 2007). La asignación de este valor de número de onda a la presencia del oxígeno atómico en la superficie que catalizador ha sido corroborado de igual forma en otros estudios (Kwong et al., 2008a).

1.3. Estudios cinéticos de la reacción ozono-COVs en presencia de zeolita

Estudios recientes han validado la factibilidad del uso de la oxidación avanzada de compuestos orgánicos volátiles combinando el ozono y las zeolitas. Entre los trabajos presentados, solo algunos abordan el tema del mecanismo de reacción. Se destaca el desarrollo de un modelo cinético del tipo Langmuir-Hinshelwood para la ozonización catalítica de metano utilizando un catalizador de paladio soportado sobre zeolita sintética 13X (Wan et al., 2010). Teniendo en cuenta la complejidad del proceso, en ese estudio se considera tanto la reacción en fase homogénea del ozono gaseoso con el metano gaseoso, la auto-descomposición del ozono en fase gaseosa y la reacción del ozono gaseoso con el metano adsorbido. Finalmente, los autores corroboran la validez de las diferentes expresiones de velocidad de reacción planteadas, para los diversos mecanismos de reacción propuestos, a través del ajuste de estas expresiones a los datos experimentales obtenidos.

Se han propuesto algunos mecanismos en estudios anteriores, los cuales abarcan desde la reacción del oxígeno atómico en la superficie del catalizador con el tolueno de

la fase gaseosa (Kwong et al., 2008b) hasta la reacción del tolueno y el ozono estando ambos adsorbidos en la superficie (Kwong y Chao, 2010) o ambos mecanismos en forma simultánea (Harling et al., 2009). Teniendo en cuenta lo anterior, las propiedades físico-químicas superficiales del catalizador juegan un papel fundamental en este proceso, independientemente del mecanismo por el cual se desarrolle la ozonización catalítica (Nawrocki y Kasprzyk-Hordern, 2010). Por tanto, resultaría de vital importancia en cualquier estudio a realizar en esta área, comenzar evaluando por separado la influencia de las propiedades físico-químicas superficiales del catalizador en la interacción con el ozono así como en la adsorción del compuesto orgánico volátil.

En el proceso combinado, la mayoría de los mecanismos de reacción del ozono con los compuestos orgánicos volátiles presentados, apuestan por aquel en el cual se generan especies activas (oxígeno atómico) en los sitios activos del catalizador para ser finalmente estas especies las que reaccionen con los compuestos orgánicos volátiles de la fase gaseosa (Konova et al., 2006; Kwong et al., 2008a; Kwong et al., 2008b).

Por otra parte, se plantea que los mecanismos de reacción pueden ser confirmados a través de la obtención de datos experimentales que permiten modelar y ajustar las diferentes expresiones de velocidad planteadas a partir de los modelos de reacción supuestos. Un resumen de las ecuaciones de velocidad obtenidas para varios tipos de reacción y sus diferentes etapas limitantes, puede encontrarse en estudios anteriores (Corrigan, 1955a,b).

1.4. Métodos de modificación de las zeolitas naturales

Los métodos de modificación tienen como objetivo fundamental cambiar las propiedades físico-químicas superficiales de las zeolitas naturales. La variación de estas propiedades obedece fundamentalmente a la posibilidad de poder ocupar zeolitas naturales en procesos donde normalmente se han ocupado las zeolitas sintéticas. Esto ha conllevado al desarrollo y perfeccionamiento de varios procesos de modificación de las zeolitas naturales, entre los cuales se destacan principalmente: lavado (dealuminización) con ácido clorhídrico (Barrer, 1964; Valdés et al., 2009); intercambio

iónico con sales de amonio (Malherbe y Wendelbo, 2003; Allen et al., 2009); dealuminización con vapor (de Lucas et al., 1997; Trong On et al., 1998); intercambio iónico con Na, Ba, Ca (Kovacheva et al., 2002; Arishtirova et al., 2003); tratamiento con hidróxido de potasio (KOH) (Christidis et al., 2003); tratamiento con Ciclohexano y PDMS(ethyl orthosilicate) (Lu et al., 2009); adición de surfacantes: HDTMA (Hexadecyltrimethylammonium), EDTA (Ethylenediaminetetraacetic acid) y BDTDA (enzyltetradecyl ammonium chloride (Kuleyin, 2007); impregnación con fosforo, plomo, cobre, cromo, manganeso, cadmio y zinc (Godelitsas y Armbruster, 2003; Trgo et al., 2006a,b) y dealuminización por intercambio iónico con tetracloruro de silicio (Sulikowski et al., 2002).

La mayoría de los procesos de modificación de las zeolitas naturales están orientados hacia la variación de la relación Si/Al y/o la composición de los cationes de compensación en la estructura. Lamentablemente, los resultados de algunos de los tratamientos pueden variar de una zeolita a otra debido a las impurezas presentes en las zeolitas naturales. Dentro de los procesos de modificación, el más utilizado es el lavado con ácido clorhídrico (Valdés et al., 2009). Este lavado contribuye principalmente al aumento del área superficial, lográndose generalmente un aumento del volumen total de poros, a través de un mecanismo de decationización y dealuminización (Barrer, 1964). Por otro lado, se ha mencionado que este tratamiento puede remover material amorfo que pudiera estar bloqueando los poros y eventualmente podría afectar la estructura cristalina de la zeolita en dependencia de la concentración de ácido utilizada en el tratamiento (Allen et al., 2009).

Se ha observado que las zeolitas poseen una gran capacidad para el intercambio iónico, el cual se considera una propiedad intrínseca de estos minerales, pues es el producto de la sustitución isomórfica de los átomos de su estructura cristalina por otros átomos (Curi et al., 2006). La sustitución isomórfica es la sustitución de un átomo por otro de similar tamaño sin que se vea afectada o cambiada la estructura cristalina de la zeolita (Karge et al., 2007).

En el caso de las zeolitas esta sustitución ocurre por átomos tetravalentes de aluminio lo que produce una carga neta negativa en la estructura que se compensa por cationes de compensación fuera de ella. Estos cationes son intercambiables, de ahí que la propiedad de intercambio iónico sea también una manifestación de su naturaleza su estructura cristalina microporosa, pues las dimensiones de sus cavidades y de los cationes que se intercambian determinan el curso del proceso (Curi et al., 2006). Esta capacidad se plantea que está directamente relacionada con el aluminio presente en la red zeolítica y depende directamente de su composición química (Breck, 1984). De esta forma, los procesos de modificación basados en estas cualidades se destacan por lograr cambiar las características y composición de la estructura de las zeolitas, con lo que es posible mejorar las propiedades de estos materiales.

La impregnación de zeolitas con metales en la superficie (Benaliouche et al., 2008; Tsai et al., 2011) obedece a la intención de crear nuevos sitios ácidos de Lewis en la estructura. Se ha comprobado que los sitios ácidos de Lewis participan en una gran cantidad de reacciones que involucran a las zeolitas naturales (Li et al., 2000) y sintéticas (Chen et al., 1996). Por su parte, el tratamiento con hidróxido de potasio (KOH) tiene la ventaja de que no afecta la estructura, incluso se cree posible que pueda minimizar la fase amorfa dentro de la estructura logrando un incremento moderado de meso y microporos, con un efecto directo sobre el área superficial de las muestras de zeolita (Christidis et al., 2003).

La mayoría de los métodos de modificación tienen como última etapa la desgasificación de las muestras de zeolita antes de ser utilizadas, durante esta etapa y ante la pérdida de las moléculas de agua, los cationes de compensación deben entonces compensar la carga total de la estructura combinándose con los átomos de oxígeno del anillo tetraédrico. En algunos casos, esta distorsión es tan seria que el efecto de la compensación provoca la ruptura de los enlaces de la estructura tetraédrica de los átomos de Si y Al, haciendo que las zeolitas se vean muy afectadas como para ser usadas como catalizador (Li et al., 2000). Para contrarrestar esto, lo que se ha hecho con anterioridad según se menciona en otros estudios es intercambiar los cationes por

otros de una menor densidad de carga, como los cationes de amonio (Allen et al., 2009). En consecuencia, una elevada estabilidad térmica ha sido observada en zeolitas intercambiadas con estos cationes (Li et al., 2000).

Finalmente, a pesar de que los trabajos consultados en la presente revisión bibliográfica indican la posibilidad de usar las zeolitas en la oxidación avanzada de compuestos orgánicos volátiles, aspectos relacionados con el rol de los sitios activos y la influencia de las características físico químicas superficiales de las zeolitas en este proceso, aun no son estudiados a cabalidad. Así mismo, todavía persisten varias interrogantes relacionadas con el mecanismo de reacción, la influencia de los parámetros operacionales en el proceso de oxidación avanzada de compuestos orgánicos volátiles.

Hipótesis de trabajo

Una vez analizados los antecedentes encontrados en la revisión bibliográfica realizada, se planteó la siguiente hipótesis de trabajo para el desarrollo de esta tesis.

- Es posible utilizar las zeolitas naturales modificadas como catalizador en el proceso de oxidación de compuestos orgánicos volátiles utilizando ozono gaseoso. El incremento en el contenido de sitios ácidos de Lewis en la superficie de la zeolita natural conllevaría a una mayor formación de radicales oxígeno superficiales que podrían tener un rol fundamental en el incremento de la remoción de los compuestos orgánicos volátiles.

Objetivos

Objetivo General

Estudiar los aspectos fundamentales del proceso de ozonización avanzada de compuestos orgánicos volátiles en presencia de zeolita natural modificada.

Objetivos Específicos

1. Evaluar la influencia de las características físico químicas superficiales de las muestras de zeolita natural y modificada en la interacción zeolita – ozono, en ausencia de compuestos orgánicos volátiles.
2. Estudiar el efecto de las características físico químicas superficiales en la adsorción de compuestos orgánicos volátiles sobre muestras de zeolita natural y modificada en ausencia de ozono.
3. Analizar la influencia de los parámetros operacionales y las características físico-químicas superficiales de las muestras de zeolita natural y modificada en la reacción ozono – tolueno a temperatura ambiente.

Capítulo 2 . Materiales y Métodos

En este capítulo se describen los materiales y métodos utilizados en el desarrollo de esta investigación llevada a cabo en el Laboratorio de Tecnologías Limpias de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Católica de las Santísima Concepción. Además, se detallan las diferentes técnicas de caracterización empleadas para la determinación de las propiedades físico químicas superficiales de las zeolitas natural y modificada. Posteriormente, se describe el procedimiento experimental desarrollado para dar cumplimiento a las actividades programadas.

2.1. Materiales

La zeolita natural utilizada en este estudio fue suministrada por la compañía “Minera Formas”. Esta zeolita tiene la siguiente composición: 53% Clinoptilolita; 40% Mordenita y 7% Cuarzo. El agua desmineralizada empleada en todos los tratamientos, fue obtenida a partir de un sistema de agua ultra-pura EASYpure RF II. Los compuestos orgánicos volátiles (COVs) escogidos para la realización de este estudio (benceno, tolueno y xileno todos con 99.8% de pureza) fueron suministrados en estado líquido por MERCK. Los diferentes gases usados durante el desarrollo de los experimentos que requieren de análisis cromatográfico fueron: argón, helio, hidrógeno y aire sintético, todos de calidad extra-pura (99.99%) y suministrados por la empresa PRAXAIR Chile Ltda.

El ozono fue generado *in situ* por un equipo de descarga eléctrica del tipo corona (AZCOZON A4), a partir de aire sintético instrumental. Las diferentes concentraciones de ozono se lograron variando los parámetros de operación del generador y además mezclando la corriente de salida del ozonizador con aire sintético seco. De igual forma, las corrientes de compuestos orgánicos volátiles fueron generados *in situ* por burbujeo de gas inerte en un saturador, que se encuentra dentro de un baño termoregulado. Las diferentes concentraciones de COVs se obtuvieron variando la temperatura del baño y/o diluyendo la corriente de salida del saturador con otro flujo de gas inerte.

2.2. Manejo de muestras

La zeolita natural fue tamizada para obtener las granulometrías requeridas. Posteriormente, se lavó con agua desmineralizada, se secó en estufa a 398 K durante 24 horas y luego se enfrió a temperatura ambiente en un desecador. En todos los casos, las muestras de zeolita natural o modificada fueron almacenadas en un desecador hasta ser utilizadas en los experimentos. Previo a cualquier ensayo, las muestras de zeolita natural o modificada fueron desgasificadas a vacío o en flujo de Argón ($100 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$) a temperaturas de 623 K o 823 K por dos horas, acorde al experimento a desarrollar. La velocidad de calentamiento fue fijada en $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$.

2.3. Modificación de muestras de zeolita natural con ácido clorhídrico

La modificación se llevó a cabo por reflujo de ácido clorhídrico ($2,4 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) en un equipo Soxhlet por 6 horas. Se colocaron 20 g de zeolita natural y 100 cm^3 de ácido en el equipo Soxhlet para cada ensayo y se mantuvieron en contacto por 6 horas. Luego se reemplazó el ácido por agua desmineralizada y se procedió a lavar por 3 horas, entonces se reemplazó esta agua y se continuó lavando por 3 horas más. Posteriormente, se retiró la muestra de zeolita modificada y fue colocada en una estufa a 398 K para su secado durante 24 horas. Finalmente, las muestras modificadas fueron colocadas en un desecador hasta su posterior uso.

2.4. Modificación de muestras de zeolita natural por intercambio iónico con sulfato de amonio

La modificación con sulfato de amonio $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]$ fue realizada al poner en contacto la zeolita natural con una solución de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ($0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$). Se utilizaron diferentes relaciones de volumen de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ por masa de zeolita para evaluar el efecto del tratamiento en las características físico químicas superficiales de las muestras modificadas.

El recipiente con la zeolita y el sulfato de amonio fue mantenido en agitación constante (25 rpm) durante 2 horas en un baño termoregulado a 363 K. Luego se sustituyó la solución de sulfato de amonio por agua desmineralizada y se llevó a cabo un lavado por

4 horas a la misma temperatura. Durante esta etapa, se renovó el agua desmineralizada a las dos y tres horas de lavado. Luego se retiró la muestra de zeolita modificada y se secó en estufa a 398 K durante 24 horas. Finalmente, las muestras modificadas fueron colocadas en un desecador hasta su posterior uso.

2.5. Determinación de la concentración de ozono

La concentración de ozono gaseoso en las corrientes de entrada y salida del reactor de lecho fijo fue determinada utilizando la absorbancia (A) registrada con un espectrofotómetro UV-VIS (Bausch & Lomb TU 1810S) utilizando una longitud de onda de 255 nm (Parisse et al., 1996) y una celda de flujo de 1 cm de paso (L). Para el cálculo de concentración de ozono en fase gaseosa fue utilizada la ecuación (2.1) de Lamber Beer, con un coeficiente de extinción para el ozono (ξ_{O_3}) de $2900 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ según procedimiento propuesto (DeMore y Raper, 1964). Los datos obtenidos fueron registrados automáticamente en el computador acoplado al equipo, a través del software UV Win 5.0. Con exactamente el mismo propósito fue utilizado después, en la segunda y tercera etapa de este trabajo de tesis, un monitor de ozono BMT 964 con el cual registró *on-line* la concentración de ozono a través del software BMT 964 Link V1.53.

$$C_{O_3} = \frac{A_{O_3}^{255 \text{ nm}}}{\xi_{O_3}^{255 \text{ nm}} L} \quad (2.1)$$

2.6. Determinación de la concentración de los COVs y productos de oxidación

La concentración en fase gaseosa de los compuestos orgánicos volátiles y sus productos de oxidación en las corrientes de entrada y salida, respectivamente, fueron registradas en función del tiempo por cromatografía gaseosa (CG). Se ocupó un cromatografo Perkin Elmer Clarus 500 con dos columnas cromatográficas operando en paralelo a partir de la toma de muestra por la válvula automática de 10 vías. Para la detección de compuestos orgánicos volátiles se ocupó una columna capilar VOCOL de $60 \text{ m} \times 0,53 \text{ mm}$ (D.I) acoplada a un detector de ionización de llama (FID), el cual se encuentra a 523 K. Las condiciones de operación de esta columna fueron: flujo de gas

carrier (helio) $7 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, volumen de inyección de muestra 0.5 cm^3 . De igual forma, para la detección de productos de oxidación de los compuestos orgánicos volátiles se utilizó una columna empacada SUPELCO 60/80 Carboxen 1000, $15' \times 1/8''$ SS (2.1 mm D.E), acoplada a un detector de conductividad térmica (TCD) que opera a 523 K. Las condiciones de operación para esta columna son: flujo de gas carrier (helio) $10 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ y volumen de inyección de muestra 0.5 cm^3 . El programa de temperatura utilizado en ambas columnas fue de la siguiente manera: temperatura inicial del horno 423 K, luego se calentó a $20 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ hasta 443 K y se mantuvo esa temperatura por 6 min. La duración total del programa de temperatura fue de 8 min.

Las posibles especies oxidadas que pudieran quedar adsorbidas en las muestras de zeolita fueron desorbidas utilizando un método de Desorción Térmica Programada (DTP). Para ello, las muestras fueron calentadas hasta 303 K en flujo de gas inerte ($100 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$) desde temperatura ambiente con una velocidad de calentamiento de $1 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$. Luego se mantuvo a 303 K durante 30 minutos y finalmente se calentó hasta 950 K (velocidad de calentamiento $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$). Los gases de salida fueron derivados al cromatografo Perkin Elmer Clarus 500, con el objetivo de identificar las especies desorbidas desde las muestras de zeolita.

2.7. Identificación de productos intermedios y productos de oxidación por HPLC

Para la identificación de los principales productos intermedios en la reacción de oxidación de compuestos orgánicos volátiles, se ocupó la técnica de cromatografía líquida de alta resolución (HPLC *por sus siglas en inglés*) utilizando un equipo Thermo Finning UV 2000. Se realizó una extracción con metanol a las muestras de zeolita natural y modificada, previamente saturadas con tolueno y luego regeneradas con ozono. Los recipientes que contenían las muestras zeolita/metanol se mantuvieron herméticamente cerrados y en agitación constante por 48 horas dentro de un baño termoregulado a 293 K (Brodu, 2012). La detección e identificación del tolueno y/o los productos intermedios de oxidación fue realizada por HPLC, utilizando un cromatografo Thermo Finning AS 1000 XR con detector UV con una columna Pronto SIL 120-5-C18 y

como fase móvil se utilizó una mezcla de agua ácida (AA)/acetonitrilo (ACN). Más detalles del método utilizado se resumen en la tabla a continuación.

Tabla 2.1. Especificaciones del método utilizado durante la identificación de productos por HPLC

Especificaciones	U. M	Valor	
Temperatura	K	303	
Duración	min	35	
Longitud de onda detector	nm	210 y 254	
Flujo	cm ³ ·min ⁻¹	1	
Procedimiento para la fase móvil		Agua ácida	Acetonitrilo
t=0 min	% mezcla	100	0
t=13 min	% mezcla	80	20
t=18 min	% mezcla	60	40

2.8. Caracterización de muestras de zeolita natural y modificada

2.8.1. Área Superficial

Para la obtención del área superficial de las muestras de zeolita natural y modificada fue utilizado el método de adsorción de nitrógeno a 77 K (Chikazawa y Takei, 2006). Este análisis fue llevado a cabo en un equipo Micromeritics Gemini 3175 perteneciente al Laboratorio de Carbones y Catálisis del Dpto. de Ingeniería Química de la Universidad de Concepción (UDEC). Las muestras a analizar se desgasificaron a vacío y 623 K, durante toda la noche previa al experimento. Para evaluar el efecto de las características físico químicas superficiales de las zeolitas sobre el área superficial, como resultado directo de la temperatura de desgasificación utilizada, se preparó una segunda serie de muestras de zeolita natural y modificada a 823 K, para luego realizar la adsorción de nitrógeno.

2.8.2. Análisis Elemental

Con el propósito de conocer la composición elemental de las muestras de zeolita natural y modificada se llevó a cabo el análisis elemental en un equipo LECO CHN-2000 perteneciente al Laboratorio de Carbones y Catálisis del Dpto. de Ingeniería Química de la Universidad de Concepción (UDEC). En el mismo, se colocaron 100 mg de zeolita en el horno a 1173 K en presencia de un exceso de oxígeno para asegurar la combustión completa de las muestras. Los gases a la salida del horno fueron

arrastrados hacia los sensores con una corriente de $100 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ de helio y la composición de nitrógeno fue cuantificada con detectores de conductividad térmica, previamente calibrados con ácido etilendiaminotetraacético (EDTA).

2.8.3. Determinación de propiedades higroscópicas

La determinación de las propiedades higroscópicas de las muestras de zeolita natural y modificada se llevo a cabo según la metodología propuesta por la norma ISO 12571:2000 (ISO, 2000). De esta forma, se obtuvieron las isotermas de adsorción de agua a 293 K colocando muestras de zeolita natural y modificada en atmósferas con diferentes valores de humedad relativa (HR) constante generadas a partir de soluciones saturadas de NaOH (8,91 %HR), K_2CO_3 (43,2 %HR), KI (68,9 %HR), NaCl (75,3 %HR) y $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (81,34 %HR) respectivamente (Greenspan, 1977). La masa de las muestras fueron obtenidas inicialmente y luego fueron colocadas en un recipiente cerrado que contenía la solución saturada de la sal correspondiente, para luego ser pesadas cada 24 horas hasta lograr una masa constante. Los datos obtenidos fueron ajustados al modelo de adsorción de Langmuir (Langmuir, 1916) y Freundlich (Englert y Rubio, 2005).

2.8.4. Análisis termogravimétrico

Este análisis fue realizado en una termobalanza NETZSCH ST409PC perteneciente al Laboratorio de Carbones y Catálisis del Dpto. de Ingeniería Química de la UDEC. Se utilizaron en cada ensayo 25 mg de muestra de zeolita natural o modificada, las cuales fueron calentadas en flujo de Helio ($100 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$) hasta 950 K con una velocidad de calentamiento de $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$. Los gases a la salida fueron caracterizados con un espectrómetro de masa QMS 403C acoplado a la termobalanza. También se cuantificó la pérdida de masa de las muestras de zeolita en función de la temperatura por el efecto de la desgasificación y se determinó la temperatura a la cual corresponde la máxima velocidad de pérdida de masa. Adicionalmente, se evaluó la influencia de los cationes de compensación en la estabilidad térmica de las muestras de zeolita natural y modificada utilizando la técnica de análisis térmico diferencial (Cruciani, 2006).

2.8.5. Desorción térmica programada de amoníaco (NH_3 -TPD)

Para la realización de estos experimentos se utilizó un equipo Micromeritics TPD/TPR 2900 perteneciente al Laboratorio de Carbones de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad de Concepción (UDEC), ocupándose 55 mg de muestra de zeolita en cada uno de los ensayos. Se desgasificaron las muestras en flujo de inerte ($100 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$) a diferentes temperaturas (398 K, 623 K y 823 K) por 2 horas, con una velocidad de calentamiento de $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$, luego fueron enfriadas en flujo de inerte a 373 K y se comenzó a introducir al sistema experimental pequeños pulsos de amoníaco hasta alcanzar la saturación de la zeolita. Finalmente, se calentaron las muestras en flujo de inerte hasta los 973 K (velocidad de calentamiento de $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$). Los gases de salida fueron derivados a un detector de conductividad térmica (TCD) y se registró la señal registrada en función de la temperatura.

2.8.6. Fluorescencia de rayos X

La fluorescencia de rayos X (FRX) fue llevada a cabo en el Instituto de Geología Económica Aplicada (GEA) de la Universidad de Concepción. Para ello se utilizó un espectrómetro de dispersión de onda RIGAKU Modelo 3072. En la preparación de la muestra se utilizaron 5 g de tetraborato de litio, los cuales se mezclaron con 50 mg de muestras de zeolita natural o modificada, en un mortero de ágata. La muestra resultante se colocó en un crisol de Pt-Rh, conjuntamente con yoduro de litio y luego fue calcinada a 1453 K por 5 min, según el procedimiento descrito por otros autores (Valdés et al., 2009). Finalmente se realizó el análisis, el cual permitió conocer la composición química de cada muestra de zeolita natural y modificada.

2.8.7. Difracción de rayos X

La difracción de rayos X (DRX) se realizó de igual forma en el Instituto de Geología Económica Aplicada (GEA) de la Universidad de Concepción. Para ello se empleó un difractómetro Bruker AXS Modelo D4 Endeavor operado a 40 kV y 20 mA, con detector PSD-LynxEye. La difracción de rayos X permitió la identificación de las diferentes fases en la estructura de las muestras de zeolita natural y modificada. Para ello se realizó una

comparación de las intensidades y las posiciones de línea del difractograma obtenido con las de otros difractogramas registrados y publicados en el *Powder Diffraction File (PDF)* (ICDD, 2011) para diferentes muestras patrones. De igual forma se evaluó el efecto de la temperatura de desgasificación de las muestras en la estructura de las zeolitas natural o modificadas, a partir de la obtención de los difractogramas para la muestras desgasificadas a 398 K y 827 K.

2.8.8. Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

Para la realización de este ensayo se utilizó un espectrofotómetro Nicolet Magna-IR 550 del Laboratorio de Carbones de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad de Concepción (UDEC). Para el análisis de los espectros obtenidos para cada una de las muestra se utilizó el software OMNIC 5.0. Las muestras de zeolita saturadas con el compuesto orgánico seleccionado para el ensayo, fueron mezcladas con bromuro de potasio al 1 %masa. Luego, a partir de esta mezcla se conformó la pastilla en forma de disco (13 mm de diámetro y 1 mm de espesor) que fue ocupada en el análisis. Con el uso de la técnica FTIR, se corroboró la presencia de compuestos orgánicos volátiles químicamente adsorbidos sobre la superficie de las muestras de zeolita natural y modificada (Poultney y Snell, 2008).

2.8.9. Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier de reflectancia difusa (DRIFTS)

Se ocupó un equipo NICOLET 6700 FTIR de Thermo Scientific perteneciente al Laboratorio de Carbones y Catálisis del Dpto. de Ingeniería Química de la UDEC, el cual posee un aditamento adicional llamado SmartCollector que cuenta dos cámaras especiales (con atmósfera y temperatura controladas) que permiten la obtención de los espectros infrarrojos, los cuales fueron procesados a través del software OMNIC 5.0. Las muestras fueron colocadas en la cámara #2 del equipo para ser desgasificadas en flujo de inerte ($50 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$) durante 2 horas a 823 K (rampa de calentamiento de $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$). Luego fueron enfriadas en flujo de inerte a temperatura ambiente y después se pusieron en contacto con la corriente de ozono ($100 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, $C_0(\text{O}_3) = 34,6 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) generada *in situ*. Para la obtención del ozono se ocupó un generador ELECT CAVA de

descarga tipo corona Modelo OEC 480S y para la medición de la concentración de ozono, se utilizó un monitor de ozono BMT 964.

Una vez que la muestra fue puesta en contacto con el ozono se llevó a cabo el análisis, donde primero se obtuvo el espectro de la referencia (KBr puro, de alta pureza y seco) que se encuentra en la cámara #1 del equipo y luego el espectro de las muestras de zeolita diluidas en KBr en la cámara #2. Utilizando un mortero de ágata, se preparó una mezcla de muestra de zeolita en KBr al 1% masa, teniendo en cuenta que varios autores proponen un rango de 0.6 - 1 % masa (Ryczkowski, 2001; Kwong et al., 2008a). Con la diferencia entre ambos espectros registrados se obtuvo entonces el espectro de la muestra de zeolita natural o modificada. Se realizaron 300 escaneos con una resolución de 2 cm^{-1} para la obtención de cada uno de los espectros durante los experimentos.

2.8.10. Adsorción de piridina en muestras de zeolita con seguimiento por FTIR (FTIR-pyr)

La concentración de los sitios ácidos de Lewis y de Brønsted fue determinada en estudios cuantitativos de adsorción de piridina con seguimiento por Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR). El uso de esta técnica se basa en la selectividad de la piridina por los sitios ácidos de Lewis y Brønsted (Maache et al., 1995; Gott y Oyama, 2009; Jin y Li, 2009).

La adsorción de piridina sobre muestras de zeolita natural o modificada se llevó a cabo en una celda de Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR) a temperatura ambiente y presión atmosférica. Las muestras de zeolita natural y modificada fueron mezcladas con KBr (2% masa zeolita/KBr) previamente a la confección de la pastilla de diámetro 13 mm, luego fueron desgasificadas en vacío a 623 K o 773 K por 2 horas, para finalmente ser saturadas con piridina a 293 K por 24 horas. Posteriormente, fueron sometidas a vacío a 423 K con el objetivo de eliminar la piridina en exceso. Para la realización de este ensayo se utilizó un espectrofotómetro Nicolet Magna-IR 550, resolución 2 cm^{-1} , según procedimiento reportado con

anterioridad (Simon-Masseron et al., 2007). Los espectros obtenidos para cada muestra fueron procesados con el software OMNIC 5.0.

Las concentraciones superficiales (q_{s-Py}) de los sitios ácidos de Brønsted (B-Py) y de Lewis (L-Py) fueron calculadas a partir de la integración de los picos registrados a 1545 y 1450 cm^{-1} , respectivamente, utilizando la ecuación (2.2) (Emeis, 1993; Barzetti et al., 1996; Collignon y Poncelet, 2001; Reddy et al., 2009; Konan et al., 2012). Los valores de los coeficientes de extinción molar utilizados para estas bandas son 1,13 y 1,28 $\text{cm} \cdot \mu\text{mol}^{-1}$, respectivamente (Guisnet et al., 1997; Konan et al., 2012).

$$q_{s-Py} = \frac{A_p \cdot \pi \cdot r_d^2}{\xi_m \cdot m_s} \times 1000 \quad (2.2)$$

Donde q_{s-py} : concentración superficial de sitios ácidos (Brønsted o Lewis) [$\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$]
 A_p : área del pico registrado con IR [cm^{-1}]
 r_d : radio de la pastilla [cm]
 ξ_m : coeficiente de extinción molar de la piridina [$\text{cm} \cdot \mu\text{mol}^{-1}$]
 m_s : masa de la pastilla [mg]

Una vez terminada la etapa anterior, se utilizó un procedimiento de desorción térmica progresiva (hasta 773 K) con el objetivo de evaluar la fortaleza de los sitios ácidos de Brønsted y de Lewis, en el que se sometieron las muestras de zeolitas con piridina adsorbida a vacío y temperaturas de 423, 523, 623, 723 y 773 K, con el objetivo de poder evaluar la fortaleza de los sitios. Posteriormente, fueron enfriadas a 293 K y se obtuvieron los espectros correspondientes. Estos análisis fueron realizados en el *Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers (UMR7285) CNRS, Université de Poitiers, Poitiers Cedex – FRANCE*.

2.9. Descripción del sistema experimental

En una primera etapa, donde se analizó la interacción de las muestras de zeolita con el ozono, previamente se ajustaron los parámetros de operación necesarios (velocidad de flujo y tamaño de partículas) para eliminar las limitaciones difusionales en transferencia de masa en la reacción a estudiar. Estos parámetros fueron determinados en

experimentos previos mediante el criterio de Madon-Boudart (Vannice, 2005). Los experimentos se llevaron a cabo en un reactor de cuarzo (\varnothing 4 mm) a temperatura ambiente y presión atmosférica (ver Figura 2.1). El caudal de la corriente de aire seco de entrada al ozonizador fue regulado con un controlador de flujo másico (GFC). La concentración inicial de ozono, fue fijada luego de mezclar la corriente proveniente del ozonizador con una corriente de gas inerte. Finalmente, esta corriente resultante fue redirigida al reactor que contiene 150 mg de zeolita natural o modificada soportada sobre una frita porosa de cuarzo y se registró la concentración de ozono a la salida del reactor, según metodología propuesta (Véase página 23).

En la segunda etapa, se desarrollaron los experimentos que evalúan la interacción de los compuestos orgánicos volátiles con las diferentes muestras de zeolita natural y modificada. Se utilizó un adsorbedor de cuarzo (\varnothing 4 mm) tipo “U” a 293 K y presión atmosférica. La corriente de COVs de entrada fue regulada por controladores de flujo másico y se alimentó al adsorbedor que contenía 150 mg de zeolita natural o modificada soportada sobre una frita porosa de cuarzo. La concentración de compuestos orgánicos volátiles fue registrada por cromatografía gaseosa según procedimiento descrito anteriormente (Véase página 23).

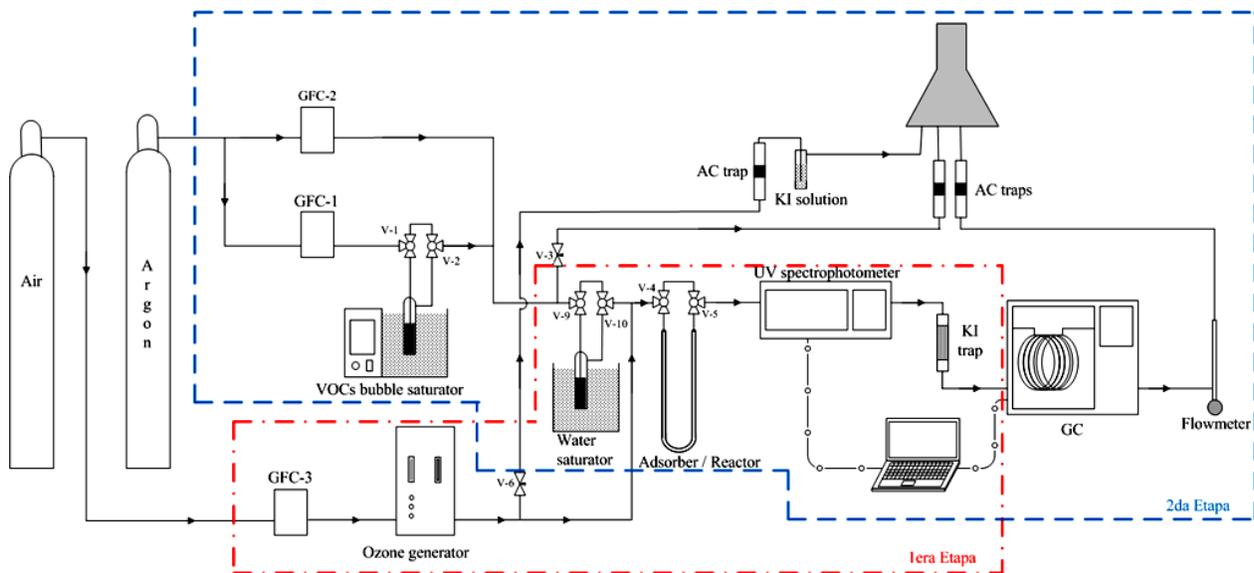


Figura 2.1. Sistema experimental

Para la tercera etapa, se realizaron los experimentos que evalúan la interacción del ozono con los compuestos orgánicos volátiles en presencia de muestras de zeolita natural y modificada. Al igual que en los anteriores experimentos se utilizó el mismo reactor de cuarzo (ϕ 4 mm) operando a 293 K y presión atmosférica. Las corrientes de entrada (COVs y/u ozono), fueron reguladas por controladores de flujo másico y se alimentaron simultáneamente al reactor que contenía 150 mg de zeolita natural o modificada. La corriente de salida fue monitoreada en línea por espectrofotometría UV-VIS y cromatografía gaseosa para determinar las concentraciones de ozono y compuestos orgánicos volátiles, respectivamente, según metodología descrita previamente (*Véase página 23*). Finalmente, se comprobó la presencia de especies oxidadas, productos de oxidación adsorbidos en la superficie de la zeolita usando un método de extracción con metanol y posteriormente se analizó por HPLC, según se detalló en procedimiento anterior (*Véase página 24*).

Capítulo 3 . Influencia de las características físico-químicas superficiales de las muestras de zeolita natural y modificada en la interacción zeolita – ozono

En las últimas décadas, el ozono se ha utilizado ampliamente en las plantas de tratamiento de aguas e industrias de papel y celulosa (Silva y Jardim, 2006), como elemento oxidante. Si bien el uso de este elemento proporciona la eliminación de contaminantes altamente nocivos, por si mismo el ozono es perjudicial a la salud humana. De esta forma, en lugares cerrados como los cuartos de fotocopiadoras, de impresoras láser y salas de equipos de esterilización, el aire contiene una alta concentración de ozono (Dhandapani y Oyama, 1997) perjudicando la salud de las personas que trabajan en estos lugares. Por otra parte, el aire que se recircula al interior de los aviones y que proviene de la atmósfera debe ser tratado previamente para eliminar el ozono que contiene y de esta forma evitar posibles complicaciones médicas en los pasajeros (Bhangar et al., 2008).

Estudios anteriores han informado de un aumento del riesgo de anomalías en la arteria y válvula pulmonares, en la arteria aorta y un incremento de defectos cardíacos conotruncales en recién nacidos, como efecto de la exposición al ozono (Dadvand et al., 2011). De igual forma, se ha informado de un aumento en el riesgo de alteraciones de la arteria y válvula pulmonar en adultos (Hansen et al., 2009) y se reportó un aumento del riesgo de malformaciones congénitas de las válvulas tricúspide y pulmonar como consecuencia directa de la exposición al ozono (Dadvand et al., 2011).

Se ha demostrado además que la exposición prolongada al ozono incrementa considerablemente el riesgo de muerte por enfermedades respiratorias (O'Neill et al., 2004). La agencia estadounidense OSHA (*Occupational Safety and Health Administration*) ha establecido un límite máximo permitido de 0,1 ppmv de ozono para una jornada de trabajo de 8 horas y un límite máximo de 0.3 ppmv para una exposición continuada durante 15 min (OSHA, 2006). En Chile, el Decreto Supremo N°594/1999 establece un límite máximo de 0,08 ppmv de ozono para una jornada de trabajo de 8 horas diarias, con un total de 48 horas semanales.

La creciente preocupación por mantener una buena calidad de aire ha potenciado el desarrollo de nuevas y novedosas técnicas de purificación basadas en los materiales microporosos. Dentro de estos últimos, el carbón activado, ha sido por años el material más utilizado. Sin embargo, nuevos materiales como las zeolitas sintéticas han llamado la atención de los investigadores por sus buenas propiedades adsorptivas, su costo y su estabilidad térmica (Qu et al., 2009). Es por ello que el empleo de zeolitas es cada vez más común en la industria química, como adsorbentes altamente selectivos, como intercambiadores de iones y principalmente como catalizadores con una excepcional actividad y selectividad en varias reacciones químicas (Hernández et al., 2000). Algunas otras aplicaciones de las zeolitas están enfocadas al secado de gases, a la separación de mezclas de gases utilizando sus propiedades de tamiz molecular y en la eliminación de contaminantes gaseosos (Collignon y Poncelet, 2001).

Recientemente, el uso de zeolitas naturales se ha hecho cada vez más llamativo y varias investigaciones se han llevado a cabo debido principalmente al bajo costo y la elevada disponibilidad de estas zeolitas (Rafatullah et al., 2010). Algunos de estos estudios se han enfocado en la remoción de dióxido de azufre de la corriente de gases de combustión (Allen et al., 2009) y la remoción de compuestos orgánicos volátiles (Kuleyin, 2007). De igual forma, las zeolitas naturales se han utilizado como catalizador en procesos de oxidación avanzada utilizando ozono gaseoso (Valdés et al., 2010).

A pesar de las investigaciones realizadas con anterioridad, el efecto de las propiedades físicas superficiales de las zeolitas naturales en la remoción de ozono gaseoso, aún no es estudiado a cabalidad. Es por ello que se exponen en el presente capítulo, aspectos fundamentales de este estudio, relacionados con el efecto de las propiedades físico-químicas superficiales de las zeolitas naturales en la interacción ozono-zeolita. En particular, se analizó el efecto de la naturaleza y fortaleza de los sitios ácidos superficiales, de la relación Sílice/Aluminio (Si/Al), del área superficial y de la composición de los cationes de compensación en la estructura de la zeolita natural Chilena sobre la actividad de las muestras de zeolitas en relación al ozono.

Este capítulo se divide en dos secciones, para lograr una mejor interpretación de los resultados experimentales y de los análisis realizados durante esta etapa de la investigación. Primeramente, se expondrán los resultados del análisis de la influencia de los sitios ácidos superficiales (Sección 3.1) y luego de los cationes de compensación (Sección 3.2), sobre la interacción ozono - zeolita.

Sección 3.1. Influencia de la naturaleza de los sitios ácidos superficiales de las muestras de zeolita natural y modificada en la interacción zeolita – ozono

Los resultados experimentales de la presente etapa de la investigación fueron obtenidos en un reactor cilíndrico de cuarzo según se muestra en la Figura 2.1. Se utilizó 150 mg de zeolita natural chilena (*Véase página 21*) con un tamaño de partícula promedio de 0,3625 mm. Previo a cada experimento, la muestra fue sometida a una etapa de desgasificación a vacío y calentamiento utilizando un horno eléctrico acoplado a un controlador de temperatura, según procedimiento explicado anteriormente (*Véase página 22*). Finalmente, la muestra se dejó enfriar y se mantuvo a 293 K durante el desarrollo de los experimentos que se describen a continuación.

3.1.1. Modificación de las características superficiales de las muestras de zeolita natural

Para la evaluación de la influencia de las características físico químicas superficiales en la interacción del ozono con la zeolita, se prepararon muestras de zeolita a partir de modificaciones de la muestra original de zeolita natural Chilena (ZN). Estas modificaciones se llevaron a cabo según los procedimientos descritos en la sección de materiales y métodos (*Véase página 21*). De esta forma, se obtuvieron la zeolita modificada ZH2.4 como resultado de la modificación con ácido clorhídrico y la muestra NH4Z1 luego del tratamiento con sulfato de amonio. Para la obtención de la muestra NH4Z1 se utilizó una relación 10 cm³ de solución·g⁻¹ de zeolita según estudio reportado (Cheng et al., 2005). La muestra 2NH4Z1 fue obtenida a partir de la aplicación del mismo método de modificación con sulfato de amonio, pero esta vez, a partir de la muestra NH4Z1. Es necesario aclarar que las muestras intercambiadas con sulfato de amonio, fueron sometidas a un procedimiento de lavado con agua desmineralizada por 4 horas a 363 K, el cual permitió la eliminación del exceso de solución de intercambio, así como de los iones intercambiados que pudieran llegar a obstruir los poros de la zeolita, afectando de esta forma la difusión al interior de estos (Li et al., 2000).

Como principal objetivo de las modificaciones antes mencionadas, se pretendió por un lado aumentar el área superficial de la muestra ZH2.4 con el tratamiento ácido y por el

otro potenciar la formación de nuevos sitios ácidos en el caso de las muestras intercambiadas con sulfato de amonio (NH₄Z1 y 2NH₄Z1).

3.1.2. Caracterización de las muestras de zeolita natural y modificada

Las muestras de las zeolitas natural y modificadas fueron caracterizadas, en esta primera etapa, por diferentes técnicas como: adsorción de nitrógeno a 77 K, análisis elemental, análisis de fluorescencia de rayos X, microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés), análisis higroscópicos, análisis termogravimétricos y ensayos de desorción térmica programada de amoníaco (NH₃-TPD). Los análisis termogravimétricos se realizaron en una termobalanza NETZSCH ST409PC acoplada a un espectrómetro de masa QMS 403C según procedimiento descrito anteriormente (Véase página 26), en el cual se registró la señal de relación masa/carga (m/z) de los iones mayoritarios relacionados con el agua. Para el análisis de la influencia de la humedad en la interacción ozono-zeolita, se acopló un generador de humedad al sistema experimental, en el cual se burbujeó aire en un recipiente cerrado con agua desmineralizada a 293 K, generándose una corriente de aire con una humedad relativa del 75%. Los análisis anteriores fueron realizados según los procedimientos descritos anteriormente (Véase página 25).

3.1.3. Resultados y Discusión

En la Tabla 3.1, se resumen los resultados de la caracterización físico-química de las zeolitas natural y modificadas utilizadas en este estudio.

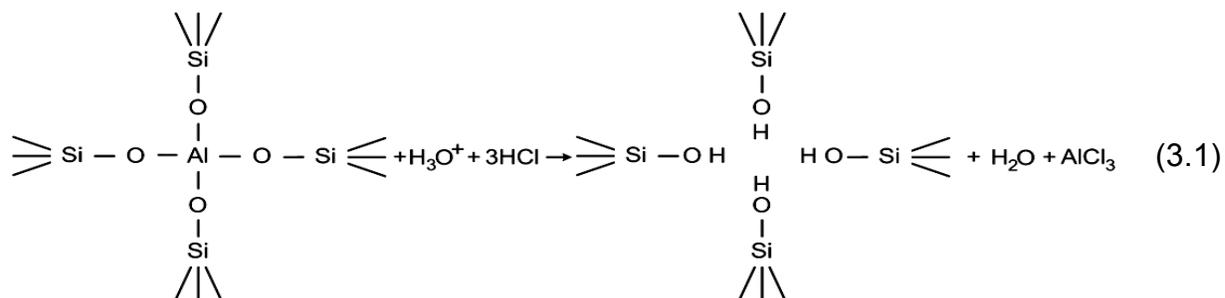
Tabla 3.1. Caracterización físico-química de las muestras de zeolitas utilizadas.

Muestra	S ₆₂₃ [m ² ·g ⁻¹]	SiO ₂ ^a	Al ₂ O ₃ ^a	Na ₂ O ^a	CaO ^a	K ₂ O ^a	MgO ^a	TiO ₂ ^a	Fe ₂ O ₃ ^a	MnO ^a	Relación Si/Al	N ₂ ^b
ZN	205	75.25	14.1	1.89	4.57	0.74	0.66	0.42	2.31	0.05	5.34	0.13
ZH2.4	434	82.71	11.65	0.43	1.48	0.64	0.39	0.48	2.19	0.04	7.09	0.14
NH4Z1	181	78.07	14.69	0.68	2.36	0.67	0.46	0.46	2.55	0.05	5.32	1.78
2NH4Z1	171	79.26	14.85	0.26	1.82	0.39	0.37	0.47	2.53	0.05	5.34	2.16

^a determinado por FRX ^b determinado por análisis elemental

Las isothermas de adsorción de nitrógeno a 77 K, revelaron una isoterma característica de una combinación de isothermas del tipo I-IV, según la clasificación de isothermas de la IUPAC (Gregg, 1982), lo cual es consistente con reportes anteriores de isothermas de adsorción en zeolitas naturales con características similares a las utilizadas en esta investigación (Evangelista et al., 2009). Se observó un llenado rápido inicial de los microporos a presiones relativas bajas y luego un incremento significativo del volumen de nitrógeno adsorbido para valores de presión relativa presiones relativas cercanas a uno (Ver anexo 3.1). Este último comportamiento se atribuye a la presencia de mesoporos en las muestras de zeolita. Por otro lado y teniendo en cuenta, precisamente, la existencia de microporos en las zeolitas naturales, se decidió utilizar el modelo de Langmuir (Langmuir, 1916) para el cálculo del área superficial (S) de las muestras. Los resultados obtenidos en el presente estudio concuerdan con aquellos resultados obtenidos por otros autores en muestras de zeolitas de origen natural (Christidis et al., 2003; Englert y Rubio, 2005; Evangelista et al., 2009; Hernández et al., 2010), con composiciones similares a las utilizadas aquí.

Analizando los resultados reportados en la Tabla 3.1 se puede constatar que el área superficial de la muestra ZH2.4, que fue modificada con ácido clorhídrico, es 2,11 veces mayor que la de la muestra de zeolita natural. De igual forma, el contenido de aluminio de muestra ZH2.4 disminuyó en un 17.3% como consecuencia del proceso de tratamiento, donde es eliminado el aluminio como se muestra en la ecuación (3.1). Se ha reportado que como resultado del tratamiento ácido ocurre una remoción del aluminio de la estructura de la zeolita natural, como consecuencia de un proceso de decationización y dealuminización, según se indica a continuación (Barrer, 1964; Valdés et al., 2009).



El aumento del área superficial de la muestra ZH2.4, pudiera estar relacionado por una parte, con la disolución de sílice amorfa que bloquea los canales en la estructura zeolítica, generando de esta forma nuevos canales según ha sido mencionado con anterioridad (Allen et al., 2009). Por otra parte, el aumento del área superficial también se puede vincular a la disminución del contenido de cationes de compensación (Ca, Na, K y Mg), tal cual se muestra en la Tabla 3.1, y con ello desbloquear los canales de la estructura de la zeolita y permitir el acceso del nitrógeno al interior de los poros.

En el caso de las zeolitas intercambiadas con sulfato de amonio (muestras NH4Z1 y 2NH4Z1), no se registró un aumento del área superficial sino una leve disminución de la misma. Considerando que las muestras sometidas al análisis de área superficial, fueron sometidas previamente a un proceso de desgasificación a vacío y 623 K, es posible que iones de amonio que fueron intercambiados durante el proceso de modificación, permanezcan aún en la estructura de la zeolita. La presencia de estos iones de amonio podría dificultar el acceso del nitrógeno al interior de los poros y con ello el resultado obtenido en este análisis. Por otro lado y esto se detallará más adelante, en el caso de las muestras desgasificadas a 823 K, el aumento de la temperatura provocó la desorción de los iones de amonio en forma de amoníaco y se obtuvo como resultado que el área superficial obtenida es mayor que las registradas en muestras desgasificadas a 623 K.

De igual forma, se pudo observar que el contenido de los cationes de compensación disminuye considerablemente para el caso de las muestras NH4Z1 y 2NH4Z1 en comparación con la muestra de zeolita natural. Este resultado corrobora la eficacia del tratamiento de modificación empleado en estas muestras. De igual forma, los resultados obtenidos por análisis elemental, donde la cantidad de nitrógeno obtenido en la muestra 2NH4Z1 es mayor que el registrado en la muestra NH4Z1, confirma la efectividad del doble intercambio con el lavado intermedio aplicado durante el tratamiento de la muestra 2NH4Z1. Un análisis mucho más detallado de la influencia de los cationes de

compensación en la interacción de las muestras de zeolita con el ozono se puede ver en la sección 3.2 del presente capítulo.

Adicionalmente, las muestras de zeolita fueron caracterizadas por microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) utilizando un microscopio Hitachi TM3000 con voltaje de aceleración de 15 kV. Los resultados obtenidos mediante esta técnica, para la zeolita natural (ZN), la zeolita modificada con ácido clorhídrico (ZH2.4) y las zeolitas modificadas con sulfato de amonio NH4Z1 y 2NH4Z1, se muestran en la Figura 3.1.

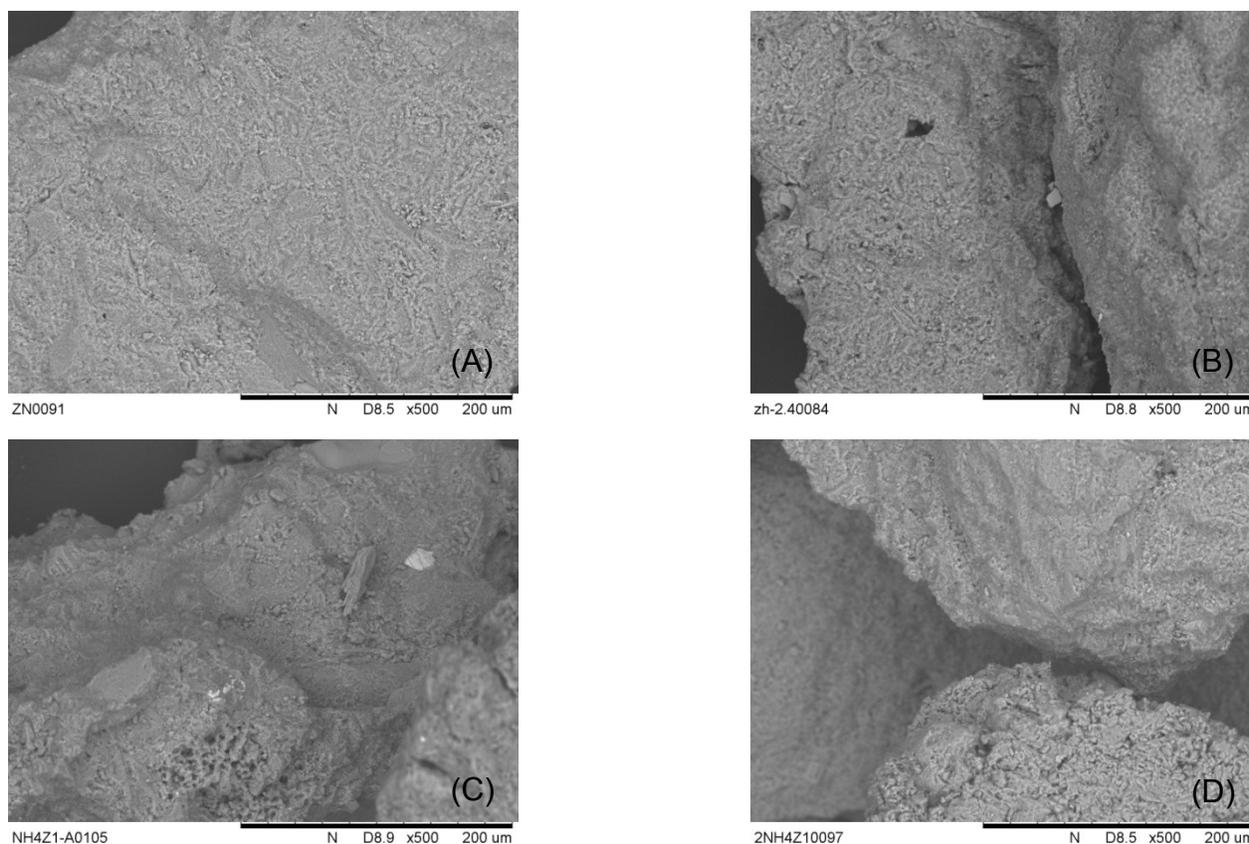


Figura 3.1. Imágenes de micrografías SEM de las muestras de zeolitas natural y modificada
(A) ZN (B) ZH2.4 (C) NH4Z1 (D) 2NH4Z1

Las imágenes SEM, se obtuvieron con el fin de investigar la morfología tanto de la zeolita natural como de las muestras modificadas a partir de esta. Los resultados

obtenidos para la zeolita natural, concuerdan con los obtenidos por otro equipo de investigación (Englert y Rubio, 2005), para una muestra de zeolita proporcionada por el mismo suministrador (Minera FORMAS).

En el caso de las zeolitas modificadas se pueden observar pequeños orificios en las superficies de las partículas, los cuales deberían ser el resultado de la aplicación de los procesos de modificación, lo cual es consistente con los valores de densidad real obtenidos por picnometría de Helio. En el caso de la muestra ZH2.4, se puede observar un orificio de mayor tamaño que pudiera estar relacionado con la disolución de la sílice amorfa en la superficie, según se ha observado en muestras tratadas con ácido (Christidis et al., 2003; Allen et al., 2009).

En la Figura 3.2 se muestran las isotermas de adsorción de agua a temperatura ambiente, obtenida para las diferentes muestras de zeolita natural y modificada desgasificadas previamente a 623 K. Teniendo en cuenta que las muestras de zeolita registraron diferentes valores de área superficial, los resultados obtenidos en las isotermas de adsorción fueron normalizados por unidad de área superficial.

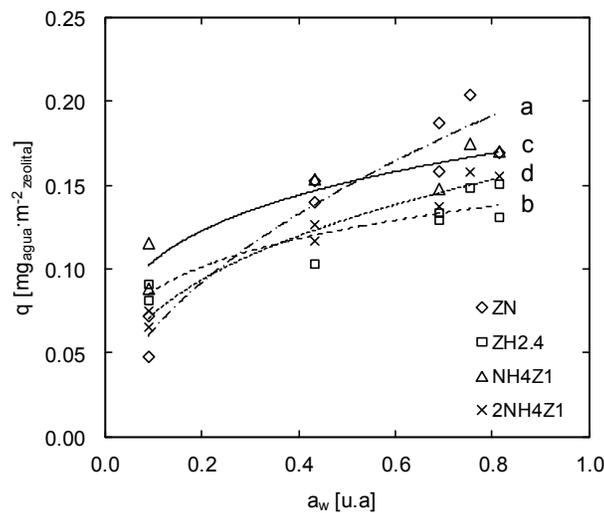


Figura 3.2. Isotermas de adsorción de agua a 293 K en muestras de zeolita natural y modificada (a) ZN (b) ZH2.4 (c) NH4Z1 (d) 2NH4Z1

Las líneas en la Figura 3.2, corresponden al ajuste de los datos experimentales (Ver anexo 3.2) al modelo de adsorción de Freundlich, según la ecuación señalada en otros estudios (Kim et al., 2006; Hameed et al., 2008):

$$q_F = K_F \cdot (a_w)^{1/n} \quad (3.2)$$

Donde q_F corresponde a la cantidad de agua adsorbida por metro cuadrado de área superficial de un gramo de zeolita, a_w es el coeficiente de actividad del agua, K_F es la constante de equilibrio de adsorción y n es un parámetro del modelo relacionado con la interacción adsorbente - adsorbato. En la Tabla 3.2 se presentan los valores obtenidos como resultado del ajuste de los datos experimentales al modelo de Freundlich, mencionado en otro estudio.

Tabla 3.2. Parámetros del modelo de Freundlich para la adsorción de agua en muestras de zeolita.

Muestra	$K_F [\times 10^2 \text{ mg}_{\text{agua}} \cdot \text{m}^{-2}_{\text{zeolita}}]$	1/n
ZN	1.98	0.52
ZH2.4	4.35	0.26
NH4Z1	6.10	0.23
2NH4Z1	3.20	0.35

Los parámetros del modelo reflejaron que el mayor valor de la constante de adsorción de agua se obtuvo para la muestra NH4Z1. La cantidad de agua adsorbida por unidad de área superficial de un gramo de muestra de zeolita, mostró el siguiente orden: NH4Z1 > ZH2.4 > 2NH4Z1 > ZN. Como se puede apreciar, la muestra de zeolita natural registró el nivel más bajo de adsorción de agua, lo que se debe seguramente a una mayor composición de cationes de compensación en su estructura, como se aprecia en la Tabla 3.1, que afectan la difusión al interior de los poros y con ello la adsorción. Si bien esto pudiera llevar a pensar que la muestra 2NH4Z1 debería entonces tener un mejor comportamiento en la adsorción de agua por tener una menor composición de cationes de compensación, se debe considerar que como consecuencia del intercambio iónico y la etapa previa de desgasificación a 623 K, existen en esta muestra un mayor número de iones amonio, corroborado por análisis elemental, que pueden estar afectando directamente la adsorción de agua. Por otro lado, un razonamiento similar permite justificar el valor obtenido para la muestra NH4Z1, que aunque posee una

mayor composición de cationes de compensación que la muestra ZH2.4, tiene una relación sílice/aluminio menor que esta última lo que le proporciona mejores cualidades higroscópicas. Es bien sabido, que al aumentar la relación sílice/aluminio aumenta la hidrofobicidad de las zeolitas (Iwai et al., 2009).

La Figura 3.3 muestra los resultados registrados (ver anexo 3.3) en el espectrómetro de masa acoplado a la termobalanza, durante el análisis termogravimétrico de las muestras de zeolita. Se observa, inicialmente, una disminución de la intensidad de la señal del ión mayoritario relacionado con el agua ($m/z=18$) como consecuencia de la eliminación de la humedad de las muestras de zeolita por efecto de la temperatura. Luego, se registró un incremento brusco en la intensidad de la señal cuando la temperatura es cercana a los 810 K.

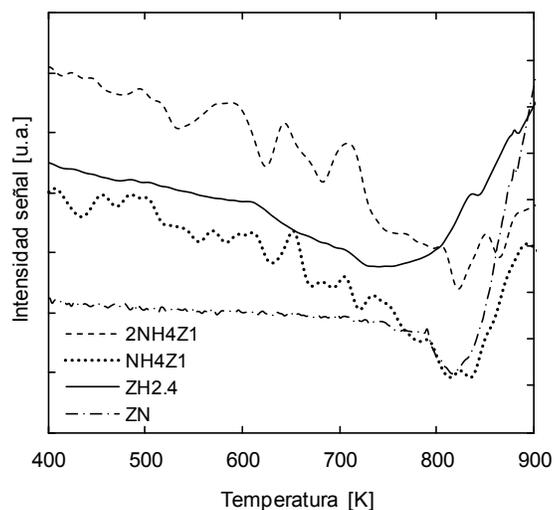
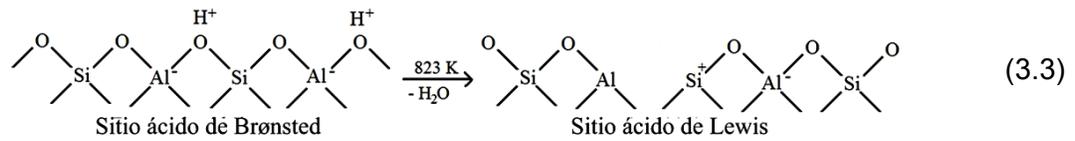
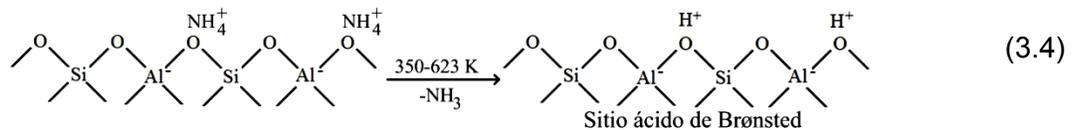


Figura 3.3. Perfil de evolución de la señal $m/z=18$ durante análisis MS.

Se ha mencionado con anterioridad que durante el proceso de calentamiento de las muestras de zeolita, la desorción del agua a temperaturas entre 750-850 K es el resultado de la transformación de los sitios ácidos de Brønsted a sitios ácidos de Lewis según muestra el siguiente esquema simplificado (Stöcker, 2005).



En el caso de las zeolitas modificadas con sulfato de amonio, ocurre una transformación adicional. En el rango de temperaturas de 350 a 623 K los cationes NH_4^+ que por intercambio iónico reemplazaron a los cationes de compensación durante el proceso de modificación, son transformados a H^+ luego de la liberación de amoníaco debido al efecto de la temperatura, generándose de esta forma los sitios ácidos de Brønsted en la superficie (Stöcker, 2005; Guillemot et al., 2007), según se muestra en la ecuación (3.4), el cual fue reportado con anterioridad (Anderson y Dawson, 1968). Luego, a temperaturas superiores, ocurre la transformación de estos sitios de Brønsted en sitios ácidos de Lewis, como se explicó anteriormente y se indica en (3.3).



Teniendo en cuenta lo anterior, se resume que el procedimiento de desgasificación a 623 K aplicado a las muestras de zeolitas previo a los experimentos de adsorción de ozono provoca la “activación” de las muestras al liberar los sitios activos de cualquier contaminante atmosférico adsorbido sobre la superficie y la generación de sitios ácidos de Brønsted. Por otro lado, la desgasificación a 823 K contribuiría, a la transformación de los sitios ácidos de Brønsted en sitios ácidos de Lewis.

3.1.4. Efecto de los sitios ácidos superficiales en la remoción de ozono gaseoso

La Figura 3.4 muestra los resultados obtenidos en los experimentos de adsorción de ozono gaseoso empleando muestras de zeolitas natural y modificada, desgasificadas previamente a 623 K y 823 K. Durante los experimentos, se registró la concentración de

ozono a la salida del reactor según procedimiento mencionado anteriormente (Véase página 23). Los perfiles de concentración adimensional ($C_{O_3}/C_{O_{30}}$) de ozono se conformaron a partir de las concentraciones de ozono a la entrada ($C_{O_{30}}$) y salida (C_{O_3}) del reactor.

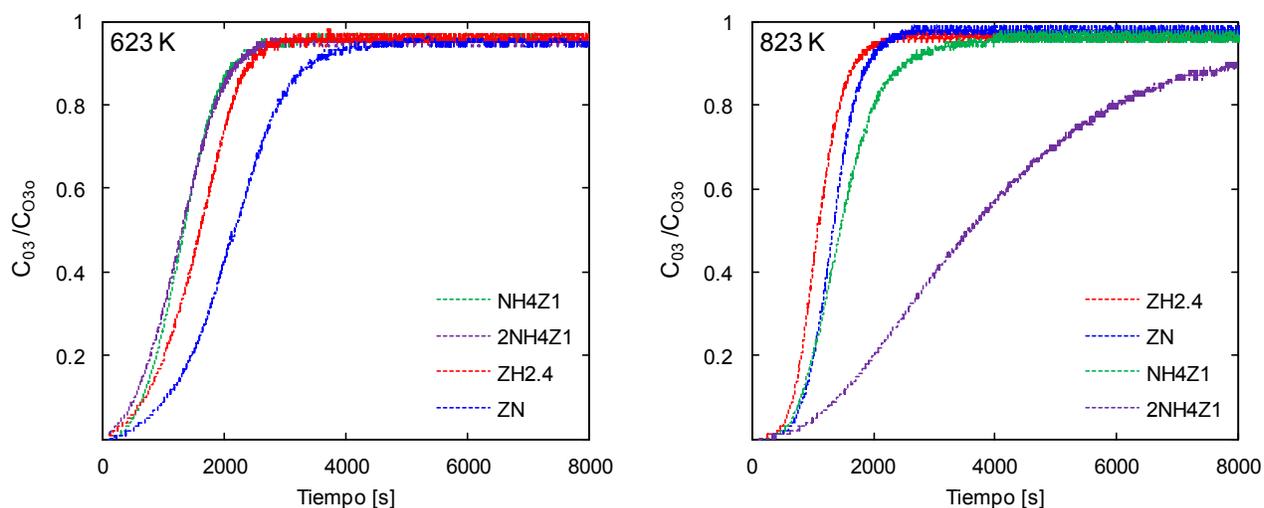


Figura 3.4. Efecto de los sitios ácidos superficiales de las muestras de zeolitas en la eliminación del ozono

Cond. Exp.: $m_{zeolita}=150$ mg; $C_{O_{30}}=34,6$ $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$; $0,74$ $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$; 101 kPa y 293 K

Como se puede apreciar en la Figura 3.4, la cantidad de ozono gaseoso que fue eliminado al utilizar la muestra de zeolita natural es superior a la cantidad de ozono eliminado cuando se utilizó la muestra ZH2.4. Este comportamiento resultó ser independiente de la temperatura de desgasificación previa empleada en estas muestras, por lo que pudiera estar entonces directamente relacionado con una menor densidad de sitios ácidos de Lewis en la superficie de la muestra ZH2.4, ya que una mayor relación Si/Al en la muestras de zeolita se corresponde con una menor densidad de sitios ácidos de Lewis (Kwong et al., 2008b). Esta menor densidad de sitios ácidos es un efecto directo del tratamiento ácido aplicado a la muestra ZH2.4, donde los átomos de aluminio que son los que funcionan como sitios ácidos de Lewis, fueron extraídos de la muestra de zeolita según se muestra en (3.3) (Barrer, 1964).

Los resultados obtenidos en esta etapa, demostraron además que no hay un vínculo directo entre el área superficial de las muestras de zeolita empleadas y la capacidad de remoción de ozono gaseoso, al menos en las condiciones experimentales utilizadas en este estudio. Primero, en el caso de muestras desgasificadas a 823 K, la muestra ZH2.4 de mayor área superficial ($434 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) no logró la mayor remoción de ozono gaseoso y en el caso de la muestra 2NH4Z1 de menor área superficial ($171 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$), se lograron los mejores resultados. De igual forma, cuando se utilizaron muestras desgasificadas a 623 K, la remoción de ozono gaseoso en la muestra ZH2.4 es menor que la registrada con la muestra ZN ($205 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$).

Por otro lado, en las muestras de zeolitas intercambiadas con amonio (NH4Z1 y 2NH4Z1), se observó que la eliminación de ozono gaseoso depende fuertemente de la temperatura empleada en la etapa previa de desgasificación. Primeramente, para las muestras desgasificadas a 623 K, se observó que la cantidad de ozono removido es menor que el que se eliminó cuando se emplearon las muestras de zeolita natural y la zeolita tratada con ácido. Sin embargo, en el caso de las muestras que fueron desgasificadas previamente a 823 K, el comportamiento es contrario y la cantidad de ozono eliminado en presencia de la muestra 2NH4Z1 es mucho mayor que el eliminado utilizando las otras muestras de zeolita.

En este último caso (muestras desgasificadas a 823 K), la eliminación de ozono gaseoso se comportó de la siguiente manera: $2\text{NH}_4\text{Z1} > \text{NH}_4\text{Z1} > \text{ZN} > \text{ZH2.4}$. Este comportamiento pudiera estar directamente relacionado con una mayor densidad de sitios ácidos de Lewis en la superficie de las muestras intercambiadas con amonio, como resultado del proceso de tratamiento y posterior desgasificación, como se señala en estudios anteriores (Allen et al., 2009).

Entonces, se atribuye a los sitios ácidos superficiales un rol clave en la remoción del ozono gaseoso, teniendo en cuenta que se ha reportado con anterioridad que la eliminación del ozono gaseoso está relacionada con la presencia de sitios ácidos de Lewis (Kasprzyk-Hordern et al., 2003). Se ha señalado que el ozono actúa como una

base de Lewis interactuando con los sitios ácidos superficiales de Lewis, donde se adsorbe como molécula en sitios débiles y en sitios fuertes se descompone para formar el radical oxígeno atómico (O^{\bullet}) (Oyama, 2000).

La interacción del ozono con los sitios ácidos de Lewis se debe a la alta densidad electrónica de uno de sus átomos de oxígeno, lo que resulta en una gran afinidad hacia estos sitios ácidos (Oyama, 2000). Esta característica, debería entonces favorecer la etapa de disociación de la molécula de ozono, con la consiguiente formación del radical oxígeno atómico (O^{\bullet}), que a su vez participaría en una serie de reacciones de radicales que finalizaría con la liberación del sitio activo y la generación de oxígeno, según el mecanismo descrito por otros autores (Niwa et al., 2005; Trgo et al., 2006a).

En concordancia con todo lo anterior, en el caso de las muestras intercambiadas con amonio y como consecuencia de la etapa de desgasificación previa a 623 K, con la cual se incrementa la cantidad de sitios ácidos de Brønsted en la superficie, la eliminación de ozono gaseoso fue mucho menor que la registrada para las muestras ZN y ZH2.4, según se observa en la Figura 3.4. Entonces, se pudiera afirmar que los sitios ácidos de Brønsted no tienen una participación directa en la eliminación de ozono gaseoso en presencia de las muestras de zeolita utilizadas bajo las condiciones experimentales utilizadas en este estudio.

Los experimentos de desorción térmica programada de amoníaco, contribuyeron a lograr una mejor comprensión de la influencia de los sitios ácidos superficiales en la eliminación de ozono gaseoso. La cantidad total de amoníaco adsorbido y la cantidad de amoníaco desorbido en un rango de temperatura específico (datos reportados en Tabla 3.3), pueden ser considerados como una expresión de la densidad y fortaleza de los sitios ácidos de la superficie (Li et al., 2000).

La cantidad de amoníaco desorbido por debajo de los 373 K, puede suponerse como físicamente adsorbido en la superficie de las muestras de zeolita y no fue utilizado en los cálculos para la determinación de la densidad y fortaleza de los sitios ácidos

superficiales. La cantidad de amoníaco quimisorbido se relaciona directamente con la cantidad de sitios ácidos por unidad de masa de adsorbente (Benaliouche et al., 2008), La fortaleza de estos sitios se determinó al comparar las cantidades desorbidas en diferentes rangos de temperatura. Entonces, los picos que se observan a mayor temperatura se corresponden con sitios de mayor fortaleza, ya que se requirió de una mayor energía para lograr la desorción del amoníaco adsorbido (Zhang et al., 1999).

La Figura 3.5 muestra los resultados obtenidos (ver anexo 3.5) durante los experimentos de desorción de amoníaco en muestras de zeolita natural y modificada. Como se puede observar se forman dos picos característicos, el primero en la zona de 400 a 500 K y el segundo en la zona de 600 a 800 K. En el caso de muestras desgasificadas previamente a 623 K, el mayor de los picos para la primera región (400 a 500 K) fue registrado para la muestra de zeolita natural y para la segunda zona (600 a 800 K) el mayor pico corresponde a la muestra 2NH4Z1. Los resultados obtenidos cuando se utilizaron zeolitas desgasificadas a 823 K, muestran que en la primera zona la intensidad de los picos aumenta para todas las muestras, excepto en el caso de la muestra de zeolita natural, mientras que en la segunda zona la intensidad de todos los picos disminuye.

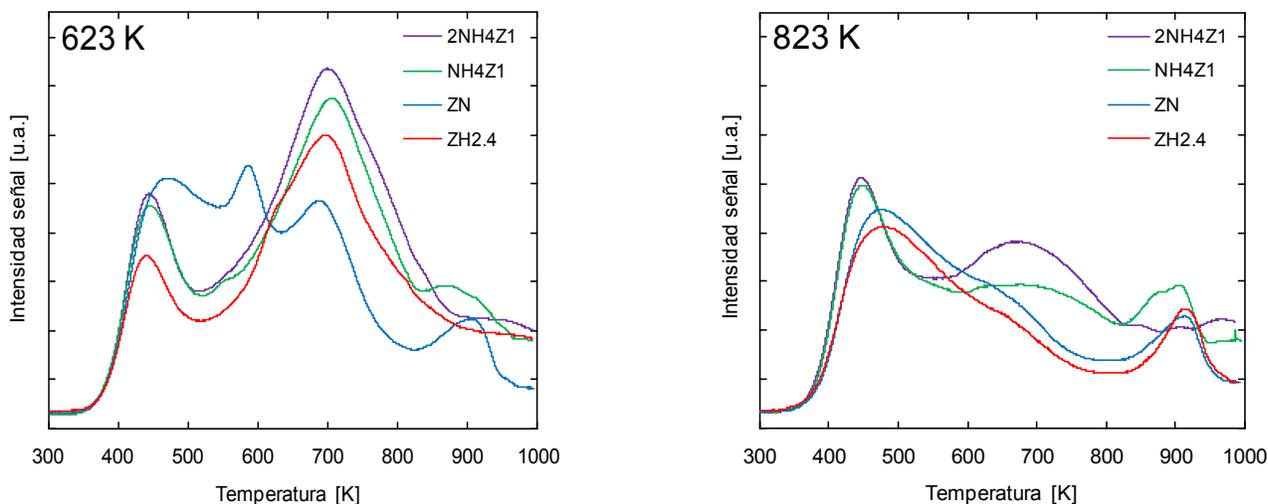


Figura 3.5. Resultados de los análisis de NH₃-TPD en muestras de zeolita natural y modificada
 Cond. Exp.: $m_{\text{zeolita}}=55 \text{ mg}$; Flujo He= $100 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$; calentamiento hasta 973 K ($10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$); 101 kPa

Teniendo en cuenta que para el caso de muestras desgasificadas a 823 K, en la primera zona de temperaturas la intensidad de los picos registrados aumentó (excepto para ZN) y disminuyó en la segunda zona de temperaturas. Este comportamiento debería estar relacionado con la transformación de sitios ácidos de Brønsted en sitios ácidos de Lewis según ha reportado con anterioridad (Elanany et al., 2005; Stöcker, 2005).

Tabla 3.3. Densidad de sitios ácidos en muestras de zeolita, caracterización por NH_3 -TPD

Muestra	Temperatura de desgasificación [K]	mmoles NH_3 adsorbido por $\text{g}_{\text{zeolita}}$	Densidad de sitios ácidos [% NH_3 desorbido]		
			298-373 K (baja)	373-463 K (media)	463-994 K (alta)
NZ	398	2,10	0,18	15,24	84,57
ZH2.4		1,98	0,16	9,77	90,06
NH4Z1		2,31	0,13	10,85	89,02
2NH4Z1		2,22	0,20	9,55	90,25
NZ	623	2,01	0,16	13,56	86,28
ZH2.4		1,55	0,20	10,98	88,82
NH4Z1		2,16	0,24	11,75	88,01
2NH4Z1		2,28	0,20	11,39	88,41
NZ	823	1,31	0,22	14,51	85,27
ZH2.4		1,21	0,41	16,46	83,13
NH4Z1		1,35	0,22	17,08	82,70
2NH4Z1		1,37	0,34	16,52	83,14

En el caso de las muestras desgasificadas previamente a 623 K, la mayor cantidad de sitios ácidos fue observada en la muestra 2NH4Z1. Sin embargo, la mayor cantidad de amoníaco desorbido en el rango de temperaturas de 373 a 463 K fue registrada por la muestra de zeolita natural, mientras que en el rango de altas temperaturas (463 a 900 K) la mayor cantidad de amoníaco desorbido fue registrado en la muestra 2NH4Z1.

Se ha reportado que los sitios ácidos de Brønsted son más fuertes que los sitios ácidos de Lewis (Elanany et al., 2005), por lo que se pudiera pensar que la cantidad de amoníaco desorbido en el rango de mayor temperatura estaría directamente relacionado con los sitios ácidos de Brønsted y la cantidad de amoníaco desorbido en el rango de 373 a 463 K con los sitios ácidos de Lewis. Entonces, se podría afirmar como una aproximación inicial, que el comportamiento observado en la remoción de ozono al utilizar muestras desgasificadas a 623 K estaría directamente relacionado con una mayor cantidad de sitios ácidos de Lewis, en la muestra de zeolita natural. De igual

forma, en el caso de las muestras desgasificadas a 823 K, donde la mejor remoción se logró con la muestra 2NH4Z1, pudiera estar relacionado con una mayor densidad de sitios ácidos en la superficie de la misma.

En la Figura 3.6 se muestran los resultados (Ver anexo 3.6) que permiten evaluar la influencia de los sitios ácidos superficiales en presencia de humedad sobre la eliminación del ozono gaseoso, utilizando muestras de zeolita natural (ZN), muestras modificadas con ácido clorhídrico (ZH2.4) y sulfato de amonio (2NH4Z1). Las muestras de zeolitas fueron desgasificadas previamente a 823 K y luego se pusieron en contacto con ozono en presencia de una corriente de aire húmedo, generado con la ayuda de un saturador con agua, al cual se le burbujeó argón. Con el objetivo de establecer una comparación, se hicieron los mismos ensayos anteriores en presencia de aire seco.

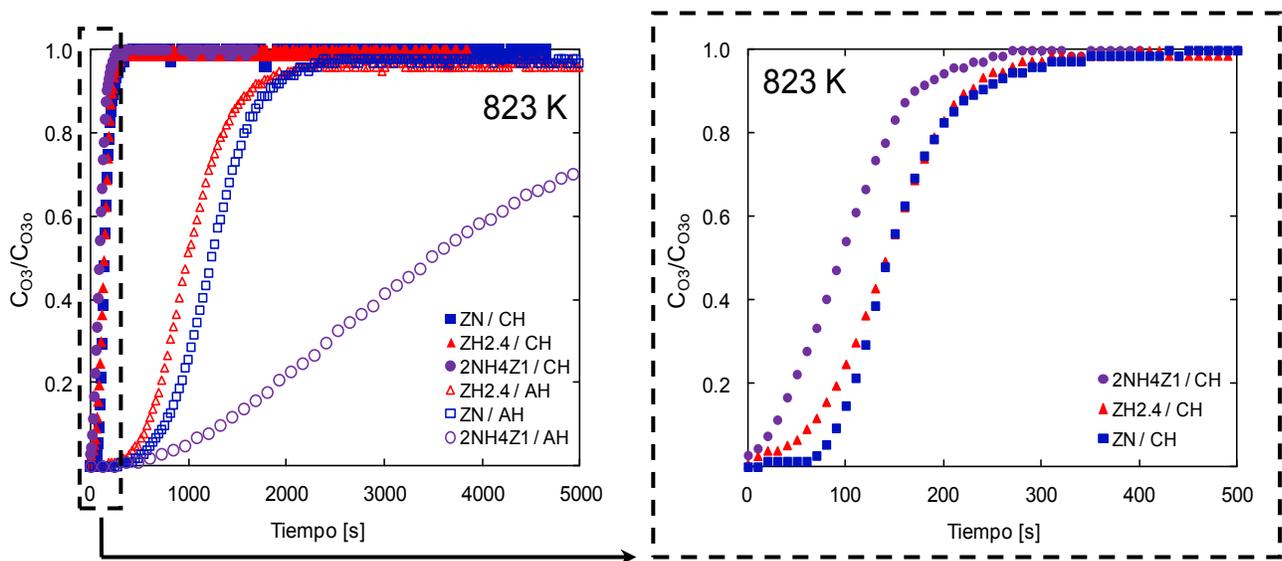


Figura 3.6. Efecto de los sitios ácidos superficiales en la eliminación de ozono en presencia de humedad (CH) Presencia de Humedad [75%]; (AH) Ausencia de Humedad

Cond. Exp.: $m_{zeolita}=150$ mg, $C_{O_3o}=34,6$ $\mu\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$; $0,74$ $\text{dm}^3\cdot\text{min}^{-1}$; 101 kPa y 293 K.

Se observó una considerable disminución de la remoción de ozono gaseoso, al utilizar muestras de zeolita en presencia de humedad en la corriente gaseosa. La disminución

registrada fue de 86,2%; 86,4% y de 97,6% para las muestras ZN, ZH2.4 y 2NH4Z1, respectivamente, en comparación con los resultados obtenidos en ausencia de humedad. Es importante señalar que en ausencia de humedad, la muestra 2NH4Z1 logró una remoción 2.8 veces superior a la lograda por la muestra ZN, en igualdad de condiciones. Por otro lado, en presencia de humedad, la muestra 2NH4Z1 pudo remover sólo el 50% de la cantidad removida por la muestra de zeolita natural.

Teniendo en cuenta todo lo anterior, la pérdida de actividad relacionada con la remoción de ozono para la muestra 2NH4Z1 es considerablemente mayor que las demás muestras de zeolitas empleadas en este estudio. Para la muestra anterior, en ausencia de humedad se logró la mayor remoción de ozono y en presencia de aire húmedo, se observó la menor remoción de ozono entre todas las muestras utilizadas. Tal desempeño debería estar directamente relacionado, primeramente, con una mayor cantidad de sitios ácidos de Lewis presentes en la superficie de las muestras de zeolita después de la modificación con sulfato de amonio y la desgasificación previa a 823 K (Corma y García, 2002), que contribuyeron a una mayor remoción de ozono gaseoso en ausencia de humedad, debido a la afinidad del ozono con estos sitios (Kasprzyk-Hordern et al., 2003). Luego, al poner la muestra en contacto con el ozono gaseoso en presencia de humedad, la remoción disminuyó considerablemente como consecuencia de un menor número de sitios ácidos de Lewis en la superficie. La disminución de los sitios de Lewis en la muestra de zeolita se debió a la transformación de estos sitios en sitios ácidos de Brønsted, los cuales no presentan gran afinidad hacia el ozono gaseoso (Jacobs et al., 1979; Maache et al., 1995; Benaliouche et al., 2008).

Sección 3.2. Influencia de la composición de los cationes de compensación en muestras de zeolita natural y modificada en la interacción zeolita – ozono

Como se menciona en la introducción de este capítulo, la presente sección está enfocada hacia el análisis de la influencia de los cationes de compensación en la interacción ozono – zeolita. Para evaluar esta influencia se prepararon diferentes muestras modificadas por el método de intercambio iónico con sulfato de amonio, a partir de la muestra de zeolita natural Chilena, con lo cual se obtuvieron diferentes composiciones de cationes de compensación en las mismas.

Los resultados experimentales fueron obtenidos a 293 K en un reactor de cuarzo según se observa en la Figura 2.1 para la primera etapa de la investigación. Se utilizaron 150 mg de zeolita natural chilena (Véase página 21) con un tamaño de partícula entre 0,3 – 0,425 mm. Como se explicó en la sección 3.1, las muestras de zeolitas fueron desgasificadas previamente a 823 K (Véase página 22).

3.2.1. Modificación de la composición de los cationes de compensación en muestras de zeolita

Se prepararon diferentes muestras modificadas por el método de intercambio iónico con sulfato de amonio (Véase página 22), con diferentes relaciones de masa de zeolita por volumen de solución de sulfato de amonio (m_z/V_{sln}), a partir de la muestra de zeolita natural Chilena. De esta forma se obtuvieron las muestras NH4Z1, NH4Z2 y NH4Z3, utilizando relaciones m_z/V_{sln} de 0,1; 0,05 y 0,03; respectivamente. Una última muestra (2NH4Z1) se obtuvo al aplicar, dos veces, el mismo tratamiento utilizado en la muestra NH4Z1. Finalmente, todas las muestras fueron secadas a 398 K, luego enfriadas y mantenidas en un desecador hasta su posterior uso.

3.2.2. Caracterización de las muestras de zeolita natural y modificada con sulfato de amonio

Las muestras de las zeolitas natural y modificada con sulfato de amonio (0,1 M) fueron caracterizadas por difracción de rayos X (XRD), adsorción de nitrógeno a 77 K, análisis

elemental, análisis de fluorescencia de rayos X (FRX), análisis termogravimétricos y ensayos de desorción térmica programada de amoníaco (NH_3 -TPD). Los experimentos anteriores fueron realizados según el procedimiento descrito anteriormente (Véase *páginas 25 - 28*).

Los análisis termogravimétricos (TGA) y análisis térmico diferencial (DTA) se realizaron en una termobalanza NETZSCH ST409PC acoplada a un espectrómetro de masa QMS 403C según procedimiento descrito anteriormente (Véase *página 26*). Se registró la pérdida de peso (TG) de las muestras en función de la temperatura durante el proceso, con lo cual se pudo calcular la derivada de pérdida de peso (DTG) y con esta última, se obtuvo la velocidad máxima de pérdida de peso en función de la temperatura. Simultáneamente, se realizó el análisis térmico diferencial (DTA) donde se registró la diferencia de temperatura entre la cápsula de referencia y la cápsula donde se colocaron las muestras de zeolita, en función de la temperatura de la cámara del horno de la termobalanza. Los análisis TG/DTG/DTA han sido usados con anterioridad en diversos estudios relacionados con la estabilidad térmica de las zeolitas (Yang et al., 1999; Cruciani, 2006). Con toda la información anterior, fue posible evaluar la influencia de la composición de los cationes de compensación de las muestras de zeolita sobre la estabilidad térmica de la estructura de las zeolitas.

La cantidad de sitios ácidos en las muestras de zeolitas empleadas en esta investigación, se determinó aplicando el método de desorción térmica programada de amoníaco. Este método es uno de los más, convencionalmente, utilizados para la caracterización de la acidez de las zeolitas (Hegde et al., 1989; Zhang et al., 1999; Lónyi y Valyon, 2001; Pinto et al., 2005; Rodríguez-González et al., 2007). Se ha planteado que la cantidad de amoníaco quimisorbido en la superficie es directamente proporcional al número de sitios ácidos por unidad de masa de adsorbente, lo que se conoce como densidad de sitios ácidos (Alejandro et al., 2011).

Las muestras de zeolitas (150 mg) natural y modificada fueron desgasificadas previamente a 823 K (velocidad de calentamiento de $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$) por 2 horas en un flujo

de $50 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ de gas Argón. Luego, las muestras fueron enfriadas en flujo de Ar a 373 K y una vez a esta temperatura, se les hizo pasar una corriente de amoníaco hasta lograr la saturación total de las muestras y una vez saturadas, se enfriaron a temperatura ambiente en flujo de Argón. La saturación fue realizada a 373 K, para minimizar la contribución de la adsorción física en los resultados finales de los experimentos (Lónyi y Valyon, 2001). Luego, las muestras se calentaron en flujo de Ar ($100 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$) hasta 973 K ($10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$) y la corriente de salida fue dirigida hacia un detector de conductividad térmica (TCD). Los cambios en la conductividad de la corriente gaseosa de salida se representaron gráficamente en función de la temperatura. Evaluando la cantidad de amoníaco desorbido en función del rango de temperatura en el que se desorbe, se puede estimar la fortaleza de los sitios ácidos.

3.2.3. Estudio DRIFT de la interacción ozono – zeolita

Para evaluar la influencia de la composición de los cationes de compensación en la interacción ozono – zeolita, se llevó a cabo un estudio DRIFT *in operando* (durante los experimentos), con el cual fue posible confirmar las diferentes especies adsorbidas en la superficie de las muestras de zeolitas (Kwong et al., 2008a). El análisis se desarrolló según procedimiento descrito anteriormente (Véase página 28). Inicialmente, se hizo pasar la corriente gaseosa (mezcla $\text{O}_3/\text{O}_2/\text{He}$) por un bypass situado a la entrada del dispositivo SmartCollector y una vez estabilizadas las condiciones iniciales, se redirigió la corriente gaseosa hacia las cámaras del dispositivo y se comenzaron a tomar los espectros de referencia (KBr) y de las muestras de zeolitas (KBr/zeolitas).

3.2.4. Resultados y Discusión

Los resultados de los análisis de difracción de rayos X, realizados a las muestras de zeolitas natural y modificada con sulfato de amonio, después de los tratamientos de desgasificación previos a 398 K y 823 K se muestran en la Figura 3.7. En la misma, se pudo identificar los picos característicos (Clinoptilolita, Mordenita y Cuarzo) de los patrones de difracción del tipo de zeolita natural utilizada en este estudio. Según se puede constatar en la figura, no ocurrieron modificaciones significativas en la estructura de las zeolita tratadas con sulfato de amonio. Por otra parte, se confirmó además que el

tratamiento térmico previo a 823 K no tiene un efecto directo en la estructura de las zeolita intercambiadas, ya que no se registraron cambios en la intensidad de los picos característicos de las muestras antes y después del tratamiento térmico. El intercambio iónico con amonio permite que la interacción cationes - estructura se minimice debido a que la densidad electrónica del catión amonio es menor que los cationes de compensación de la zeolita. Como consecuencia, se potencia la estabilidad térmica (Benaliouche et al., 2008).

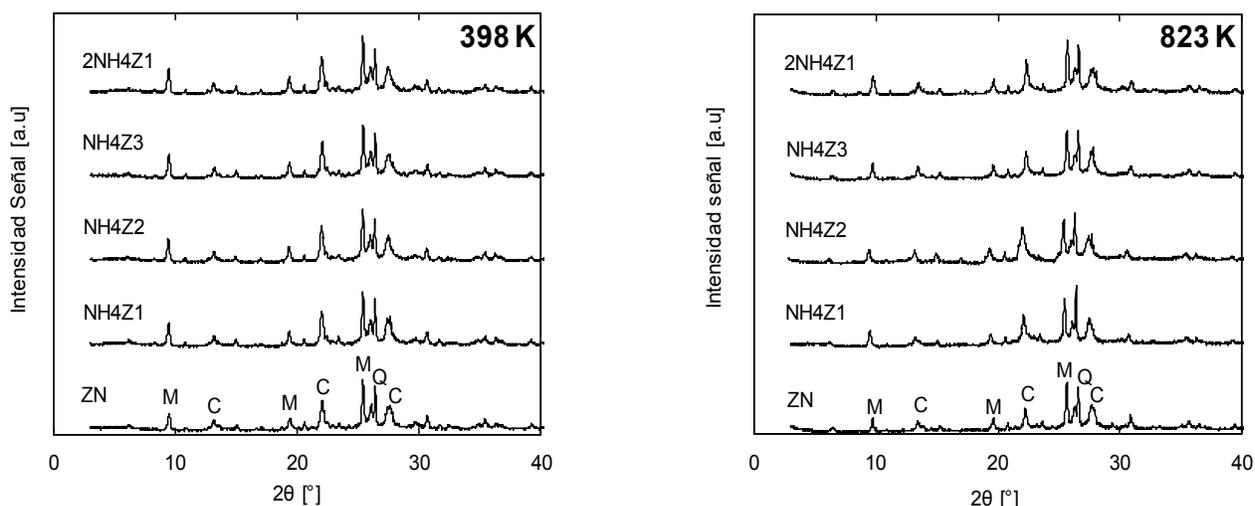


Figura 3.7. Patrones de difracción de rayos X en muestras de zeolita natural y modificada pre-tratadas por desgasificación a 398 y 823K.

(C) Clinoptilolita (M) Mordenita (Q) Cuarzo

Sin embargo, se registró una pequeña reducción en la intensidad de los picos de la muestra de zeolita natural desgasificada a 823 K, lo cual pudiera estar relacionado con una pérdida de cristalinidad en esta muestra. Los patrones XRD obtenidos para ZN tratada a 823 K, registraron una disminución del 20% en el pico relacionado con la fase clinoptilolita a 22° y una disminución del 6% en la fase mordenita a 25.3° . Como resultado del tratamiento de desgasificación a 823 K, la zeolita pierde agua y en consecuencia, los cationes de compensación tienden a formar nuevos enlaces con los átomos de oxígeno de la estructura. Estas transformaciones provocan tensiones internas en la estructura de la zeolita que pueden conllevar, eventualmente, al colapso

de la estructura, reduciendo de esta forma la estabilidad térmica de las zeolitas (Li et al., 2000).

En la Tabla 3.4, se muestran parte de los resultados de la caracterización físico química de las muestras de zeolita natural y modificada empleadas en esta investigación. Los resultados fueron obtenidos para muestras de zeolitas natural y modificada, antes del tratamiento térmico a 823 K.

Tabla 3.4. Caracterización físico-química de las muestras de zeolitas natural y modificada.

Muestra	S_{623} [m ² ·g ⁻¹]	SiO ₂ ^a	Al ₂ O ₃ ^a	Na ₂ O ^a	CaO ^a	K ₂ O ^a	MgO ^a	TiO ₂ ^a	Fe ₂ O ₃ ^a	MnO ^a	Relación Si/Al	N ₂ ^b
ZN	205	75,25	14,1	1,89	4,57	0,74	0,66	0,42	2,31	0,05	5,34	0,13
NH4Z1	181	78,07	14,69	0,68	2,36	0,67	0,46	0,46	2,55	0,05	5,32	1,78
NH4Z2	177	75,25	14,10	0,49	1,96	0,6	0,46	0,47	2,63	0,05	5,26	2,08
NH4Z3	177	79,84	14,63	<L.I.D	1,97	0,46	n.d	0,49	2,56	0,05	5,46	2,08
2NH4Z1	171	79,26	14,85	0,26	1,82	0,39	0,37	0,47	2,53	0,05	5,34	2,16

^a determinado por FRX ^b por análisis elemental <L.I.D :menor al límite inferior de detección

Los resultados obtenidos por fluorescencia de rayos X confirmaron una reducción considerable de la composición de los cationes de compensación (Na, K, Mg, Ca), en las zeolitas modificadas con sulfato de amonio. Esta disminución, sin embargo, no presentó efectos directos en la relación Si/Al de las muestras analizadas, ya que las variaciones registradas fueron mínimas.

Según se muestra en la Tabla 3.4, el mayor grado de intercambio para el ion sodio se obtuvo en la muestra NH4Z3 y el menor para la muestra NH4Z1, lo cual concuerda perfectamente con las relaciones m_z/V_{sln} utilizadas en el proceso de modificación para cada una de ellas. Sin embargo, en el caso de la muestra 2NH4Z1 se registró el menor valor para los iones de calcio y potasio de entre todas las muestras. Esto estaría entonces directamente relacionado con el proceso de lavado intermedio (entre el primer y segundo intercambio) empleado en esta muestra, el cual al parecer eliminó restos del primer proceso de intercambio que pudieran bloquear los poros y simultáneamente, afectar el intercambio iónico durante el segundo ciclo. De igual forma, se observó que a

medida que la composición de iones de calcio disminuyó, la composición de nitrógeno aumentó lo que avala la efectividad del doble intercambio. Además, el intercambio resultó ser bien efectivo en el caso de los iones sodio, debido que en las zeolitas naturales como la clinoptilolita, este ion está débilmente unido a la estructura y su remoción es relativamente fácil, según se detalla en estudios anteriores (Allen et al., 2009).

Los resultados obtenidos para las muestras de zeolitas modificadas mostraron el siguiente orden de preferencia del NH_4^+ hacia los cationes de compensación: $\text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Mg}^{2+}$, teniendo en cuenta el grado de intercambio logrado durante el tratamiento. Si bien se conoce que la capacidad de intercambio iónico de la clinoptilolita es menor que otras zeolitas naturales, generalmente presenta una alta afinidad hacia el amonio (Wang et al., 2007).

Los resultados obtenidos por FRX, indicaron que una cantidad considerable de cationes de calcio y sodio migraron hacia la solución durante los tratamientos de modificación, mientras que el intercambio de cationes de potasio y magnesio se realizó en menor cuantía. La presencia de los cationes de potasio en los canales de menor tamaño de la clinoptilolita ($0,33 \times 0,46$), en donde se hace más difícil el acceso y el mayor radio del mismo ($0,133 \text{ nm}$) comparado con el radio del sodio ($0,098 \text{ nm}$) y el calcio ($0,104 \text{ nm}$), podrían ser las causas de este pobre intercambio (Hernández et al., 2010). En cambio, los cationes de sodio en la clinoptilolita se encuentran débilmente unidos a la superficie, por lo que su remoción es relativamente fácil, lo que corrobora el mayor grado de intercambio obtenido (Allen et al., 2009).

Por otro lado, el área superficial de la muestra de zeolita natural disminuyó de $205 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ a $170 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ luego de la desgasificación a 823 K . Este hecho pudiera estar relacionado con la interacción de los cationes de compensación y el agua en la estructura de la zeolita. Los cationes de compensación se encuentran coordinados con un número determinado de moléculas de agua, afectando la movilidad de los mismos en la estructura de la zeolita (Cheng et al., 2005). Durante el proceso de desgasificación

a 823 K de las muestras de zeolita natural ocurre una pérdida de agua, según se observa en la Figura 3.3, lo que desestabiliza la carga de la estructura. Para corregir esto, los cationes de compensación forman nuevos enlaces con los átomos de oxígeno de la estructura de la zeolita para estabilizar la carga nuevamente, afectando de esta forma los canales de la estructura (Li et al., 2000; Allen et al., 2009). Así, en el caso de las muestras intercambiadas con amonio donde la composición de los cationes de compensación es menor que en su precursor la zeolita natural, el área superficial aumentó. Los valores de área superficial obtenidos se reportan a continuación: NH4Z1 ($222 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$); NH4Z2 ($230 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$); NH4Z3 ($251 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) y 2NH4Z1 ($261 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$). Este incremento de área debería que sigue a la eliminación del NH_4^+ durante el proceso de desgasificación de las muestras a 823 K, con menor composición de los cationes de compensación, facilitaría el acceso del nitrógeno al interior de los microporos, que pudieran haber estado bloqueados anteriormente (después del tratamiento a 623 K).

La Figura 3.8 muestra los resultados obtenidos en los análisis termogravimétricos realizados a las muestras de zeolita natural y modificadas con sulfato de amonio.

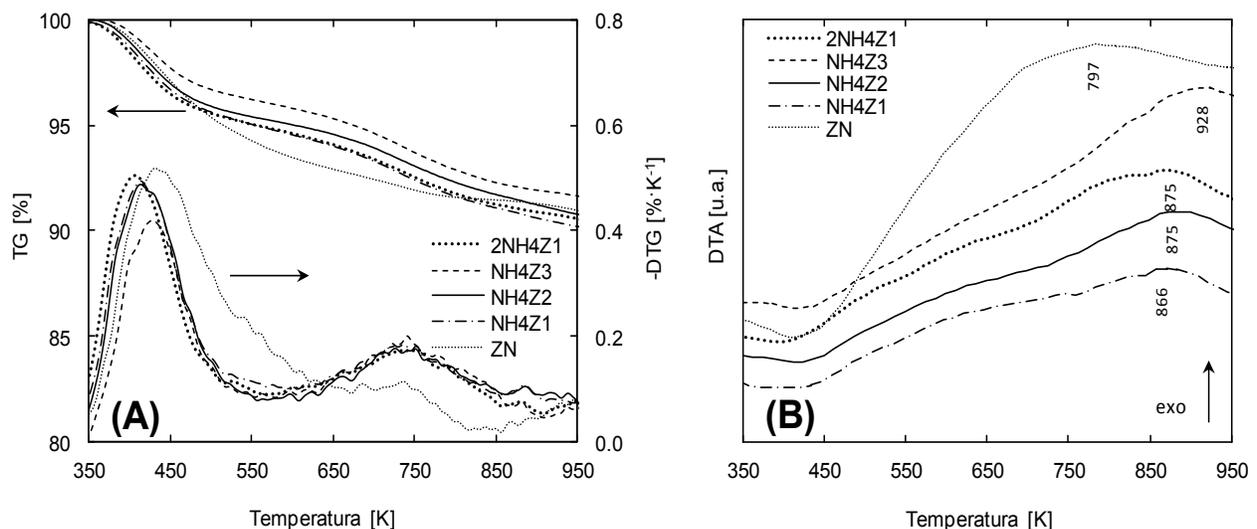


Figura 3.8. Perfiles termogravimétricos en muestras de zeolita natural y modificada
 Cond. Exp.: $m_{\text{zeolita}}=25 \text{ mg}$; Flujo $\text{He}=100 \text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$; calentamiento hasta 950 K ($10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$); 101 kPa

La Figura 3.8-A muestra los termogramas convencionales (TG) y diferencial (DTG) de la pérdida de peso de las muestras de zeolita, en función del incremento de la temperatura en el horno de la termobalanza. La pérdida de peso expresada en porcentaje del peso inicial de la muestra, se comportó de la siguiente manera: 9.2% (ZN); 9.9% (NH₄Z1); 9.4% (NH₄Z2); 8.5% (NH₄Z3); 9.5% (2NH₄Z1). Por otro lado, el termograma diferencial mostró dos picos característicos, estando relacionado el primero con la desorción de elementos que se encontraban fisisorbidos sobre la superficie de las muestras y el segundo pico con la liberación de agua durante la transformación de los sitios ácidos de Brønsted en sitios ácidos de Lewis según se muestra en la ecuación (3.3), indicada en estudios previos (Stöcker, 2005).

En la Figura 3.8-B, se pueden observar los resultados del análisis diferencial térmico realizado para las muestras de zeolita. Tal como muestra la figura, se obtuvo un pico exotérmico a altas temperaturas para todas las muestras de zeolitas analizadas. De esta forma, la temperatura registrada para los diferentes picos en las muestras de zeolita se expresan a continuación: 796 K (ZN), 866 K (NH₄Z1), 875 K (NH₄Z2), 928 K (NH₄Z3) y 875 K (2NH₄Z1). Estas temperaturas registradas para las muestras de zeolita, pudieran ser un indicio del colapso de la estructura de las mismas por el efecto de las altas temperaturas.

La menor temperatura se observó para la muestra de zeolita natural, mientras que el mayor valor se registró en el caso de la muestra NH₄Z3, lo que indica que la muestra anterior tiene una mayor estabilidad térmica que su precursora la zeolita natural. La menor temperatura registrada, en el caso de la ZN, concuerda con los resultados obtenidos en los análisis de difracción de rayos X (Figura 3.7), donde se observó una pequeña disminución de la intensidad de los picos para muestras desgasificadas a 823 K. El aumento de la estabilidad térmica en el caso de las zeolitas intercambiadas con sulfato de amonio, está relacionado con la disminución de la composición de los cationes de compensación según se reporta en otros estudios (Cheng et al., 2005; Cruciani, 2006; Benaliouche et al., 2008).

La eliminación de agua durante los análisis termogravimétricos, fue confirmada por los resultados obtenidos por espectroscopia de masa y que se muestran en la Figura 3.9.

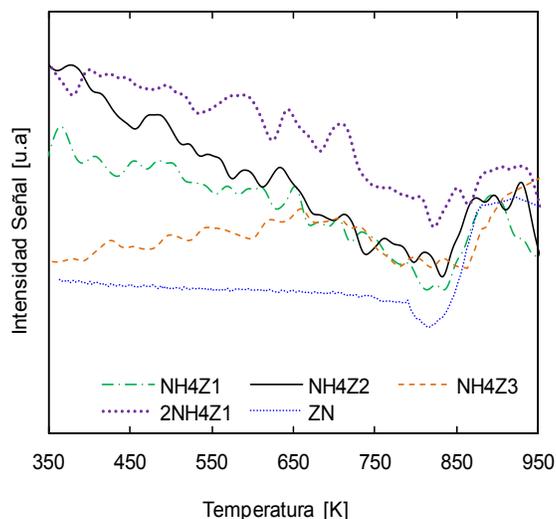


Figura 3.9. Perfil de evolución de señal del MS relacionada con el agua ($m/z=18$) durante el análisis TGA-MS

Cond. Exp.: $m_{\text{zeolita}}=25$ mg; Flujo He= $100 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$; calentamiento hasta 950 K ($10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$); 101 kPa

Como se puede observar, la señal registrada por el MS va disminuyendo su intensidad a medida que la temperatura aumenta hasta alrededor de los 823 K, donde la intensidad de la señal aumentó rápidamente, lo que debería estar directamente relacionado con el agua formada durante la generación de sitios de Lewis a partir de los sitios de Brønsted (Stöcker, 2005).

El proceso de desgasificación a 823 K y modificación de las muestras con sulfato de amonio, no sólo elimina contaminantes que pudieran estar en la superficie y eventualmente dificultarían la adsorción sobre las zeolitas, sino que también contribuirían a un mejoramiento de la actividad catalítica de las muestras al promover la generación de nuevos sitios ácidos de Lewis, que serían los sitios activos para la adsorción y descomposición de ozono, como se demostró en la Sección 3.1.

La Figura 3.10 muestra los perfiles registrados durante los experimentos de desorción térmica programada de amoníaco en muestras de zeolita natural y modificada, previamente desgasificadas a 623 K y luego saturadas con amoníaco.

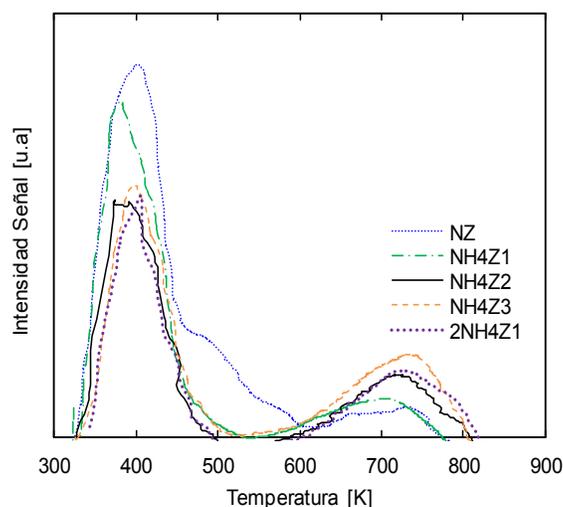


Figura 3.10. Resultados de caracterización por NH₃-TPD en muestras de zeolita natural y modificada
 Cond. Exp.: $m_{zeolita}=150$ mg; Flujo Ar= $100\text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$; calentamiento hasta 950 K ($10\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$); 101 kPa

Como se puede observar en la Figura 3.10, durante los experimentos NH₃ – TPD realizados en las muestras de zeolitas, se registraron dos picos bien definidos en dos rangos de temperaturas lo que se corresponde directamente con sitios ácidos de diferente fortaleza. La desorción del amoníaco en el rango de 300 a 530 K y en el rango de 530 a 810 K se puede relacionar directamente con la presencia de sitios ácidos débiles y fuertes, respectivamente. Se ha reportado que la energía requerida para la desorción del amoníaco depende de la fortaleza del sitio ácido (Díaz et al., 2005a; Niwa et al., 2005).

En la Tabla 3.5 se presentan la temperatura a la cual se obtuvo la mayor intensidad de la señal registrada por el detector de conductividad térmica y el porcentaje de amoníaco desorbido (en función del amoníaco adsorbido durante la saturación previa de las muestras) para los rangos de temperatura mencionados anteriormente. Estos parámetros registrados en la Tabla 3.5 permiten establecer la fortaleza y densidad de los sitios ácidos de la zeolita (Díaz et al., 2005a). Tal como muestra la tabla, la muestra

NH4Z3 registró la mayor cantidad de amoníaco desorbido y la mayor temperatura en el rango de altas temperaturas, lo que la confirma como la zeolita con la mayor densidad y fortaleza de sitios ácidos de entre las muestras utilizadas en este estudio. De esta forma, se corrobora nuevamente que la disminución de la composición de los cationes de compensación, no sólo promueve una apertura de los canales de los poros y mejora de la difusión, sino que conlleva además a la formación de nuevos sitios ácidos de Brønsted durante la desgasificación a 623 K. Los cuales proporcionarían nuevos sitios ácidos de Lewis, confirmado con la emisión de agua detectada por MS (Ver Figura 3.9) como resultado de la transformación de sitios, durante de la desgasificación a 823 K (Stöcker, 2005).

Tabla 3.5. Acidez de muestras de zeolita natural y modificada con sulfato de amonio

Muestra	Temperatura Pico [K]		Densidad de sitios [% NH ₃ desorbido]	
	Sitios débiles (300 – 530 K)	Sitios fuertes (530 – 810 K)	Sitios débiles (300 – 530 K)	Sitios fuertes (530 – 810 K)
NZ	390	715	93	7
NH4Z1	374	684	86	14
NH4Z2	376	702	75	25
NH4Z3	391	720	24	76
2NH4Z1	399	707	31	69

3.2.5. Influencia de la composición de cationes de compensación en la interacción ozono-zeolita

La influencia de los cationes de compensación en la eliminación del ozono empleando muestras de zeolita natural y modificadas desgasificadas previamente a 823 K (Ver anexo 3.8), se muestra en la Figura 3.11. Según se observa, la menor eliminación de ozono (proporcional al área sobre la curva) se obtuvo en el caso de la muestra de zeolita natural. Entre las muestras utilizadas en este estudio, la muestra ZN registró la mayor composición de cationes de compensación, según se reportó anteriormente. Por otro lado, la zeolita NH4Z3 con una menor composición de cationes de compensación, logró la mayor remoción de ozono entre todas las muestras utilizadas este estudio. Ambos resultados experimentales corroboran la influencia de los cationes de compensación en la interacción ozono – zeolita, quedando claro que una mayor composición de cationes afecta la adsorción de ozono y una menor composición la favorece.

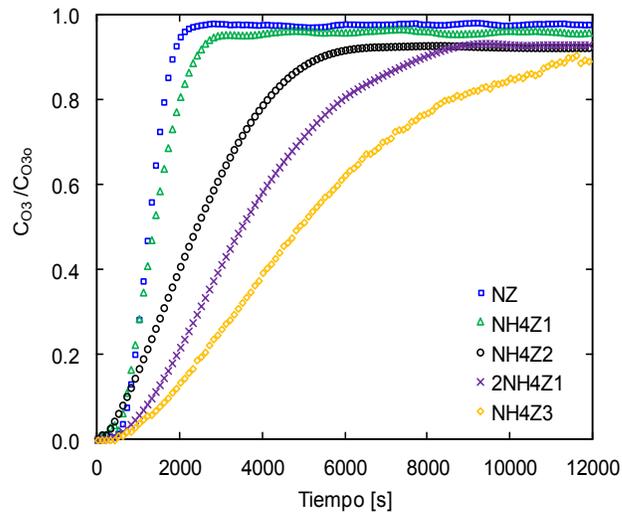


Figura 3.11. Influencia de los cationes de compensación en la eliminación de ozono en muestras de zeolitas desgasificadas previamente a 823 K

Cond. Exp.: $m_{zeolita}=150$ mg; $C_{O_{30}}=34,6$ $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$; $0,74$ $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$; 101 kPa y 293 K

El tamaño y la densidad electrónica de los cationes de compensación, afectan la interacción del ozono con los sitios ácidos de Lewis según se muestra en el esquema simplificado de la Figura 3.12, sección (A). En el caso de las zeolitas modificadas con sulfato de amonio, la estructura no sufrió alteraciones, según se confirmó en los análisis de difracción de rayos X. Por otro lado, se confirmó que una mayor sustitución de los cationes de compensación por amonio durante el proceso de modificación y la eliminación del amoníaco durante el tratamiento térmico a 823 K, logra reducir la composición de cationes de compensación y con ello se favorece la difusión del ozono hacia el interior de los poros y la interacción de este con los sitios ácidos de Lewis. Estas interacciones se han representado en la Figura 3.12, sección (B) y (C), utilizando el esquema simplificado de sitios ácidos de Lewis reportado con anterioridad (Karge, 1999).

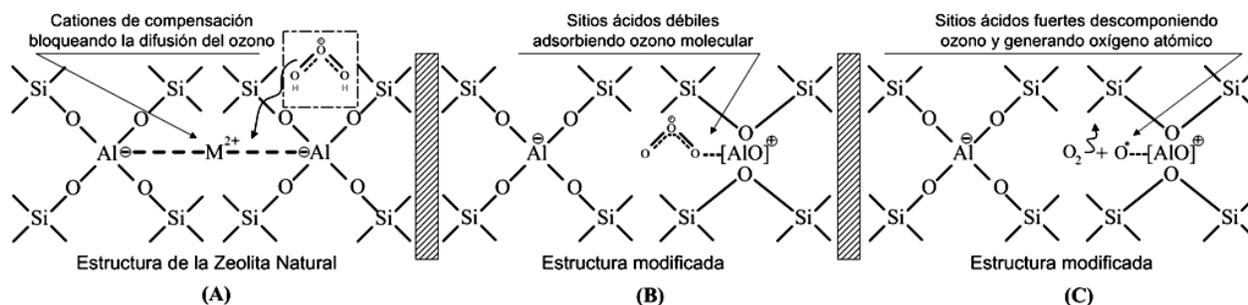


Figura 3.12. Influencia de los cationes de compensación en la interacción ozono - zeolitas

Como se planteó anteriormente, las zeolitas modificadas con sulfato de amonio fueron menos afectadas con el tratamiento térmico, lo que combinado con una mayor cantidad de sitios ácidos de Lewis, incrementó la actividad de estas muestras de zeolita para las condiciones experimentales empleadas en este estudio. Corroborando el esquema de la Figura 3.12, varios investigadores han señalado que el ozono se comporta como una base de Lewis, absorbiéndose como molécula sobre los sitios ácidos débiles de Lewis y disociándose para formar el oxígeno atómico en los sitios ácidos fuertes de Lewis (Bulanin et al., 1995; Kasprzyk-Hordern et al., 2003; Nawrocki y Kasprzyk-Hordern, 2010).

Los espectros obtenidos por la técnica DRIFT para evaluar la influencia de los cationes de compensación en la interacción del ozono con las muestras de zeolita previamente desgasificadas a 823 K, se exponen en la Figura 3.13. Con el uso de esta técnica fue posible corroborar la presencia de especies adsorbidas en la superficie de las muestras a presión y temperatura ambiente (Valyon et al., 2003). De esta forma, se pudo verificar la presencia del oxígeno atómico en la superficie de las muestras, a través de la observación de un pico en el espectro infrarrojo obtenido alrededor de la banda de 1380 cm^{-1} (Chao et al., 2007). También fue posible verificar la presencia de ozono adsorbido como molécula en la superficie de las muestras de zeolita natural o modificada, con la formación de un pico en la zona (1037 – 1104 cm^{-1}) del espectro infrarrojo obtenido (Bulanin et al., 1997; Thomas et al., 1997; Berlier et al., 2002)

Los espectros fueron registrados en ausencia de ozono ($t = 0 \text{ min}$) y luego a los 10 y 20 min en presencia de ozono. Se puede observar en la Figura 3.13 que luego de la exposición de las muestras al ozono, se registró un incremento de la intensidad de los picos en las bandas de $1052 - 1054 \text{ cm}^{-1}$ y de $1405 - 1416 \text{ cm}^{-1}$, las cuales pueden ser asociadas a la adsorción del ozono molecular y el oxígeno atómico, respectivamente. Siendo más específico, las bandas cercanas a 1037 cm^{-1} se han asociado a la adsorción del ozono molecular en sitios débiles de Lewis, en estudios previos (Bulanin et al., 1994; Bulanin et al., 1995). De igual forma, estudios anteriores han evidenciado la presencia de un pico a 1052 cm^{-1} durante la interacción del ozono con el tolueno en presencia de MCM-41 como catalizador (Li et al., 2011).

Sin embargo, el pico a 1380 cm^{-1} se ha asignado a especies estables con un enlace fuerte que une al oxígeno atómico con un sitio ácido fuerte de Lewis en la superficie de las zeolitas (Roscoe y Abbatt, 2005; Chao et al., 2007; Kwong et al., 2008a). En el caso de la zeolita natural (ZN), se puede observar en la Figura 3.13 como el pico asociado con la adsorción molecular del ozono aumenta en función del tiempo de ozonización, mientras que las bandas asociadas al oxígeno atómico no registran prácticamente ningún aumento. Por otro lado, en el caso de las muestras de zeolitas modificadas con sulfato de amonio (0.1 M), se observó el incremento del pico relacionado con el oxígeno atómico en la superficie de las muestras. Estos resultados están relacionados con la disminución de la composición de los cationes de compensación y su influencia en la interacción del ozono y los sitios ácidos de Lewis, tal como se explicó anteriormente.

En el caso de las zeolitas estudiadas aquí, no se registró evidencia experimental que indicara la adsorción del ozono sobre los grupos hidroxilo. Sin embargo, se identificó una banda que está relacionada con la adsorción molecular de ozono sobre sitios ácidos débiles de Lewis. Por otra parte, en el caso de los sitios ácidos fuertes de Lewis, el ozono se descompone rápidamente para formar el oxígeno atómico y liberar oxígeno gaseoso. De esta forma, el oxígeno atómico podría entonces participar en la remoción catalítica del ozono (Bulanin et al., 1995).

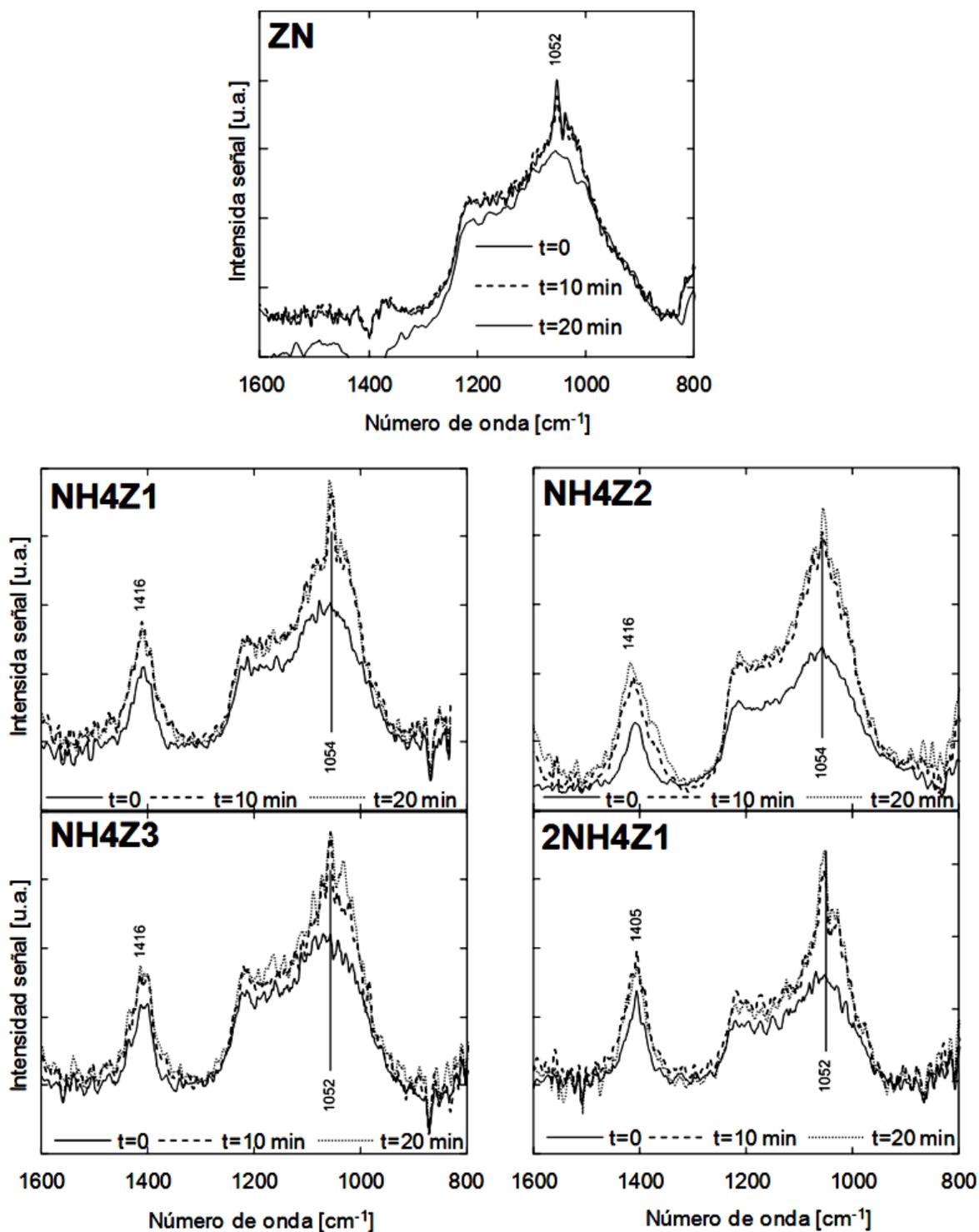


Figura 3.13. Espectros DRIFT de las muestras de zeolita desgasificadas a 823 K durante la adsorción del ozono

Cond. Exp.: $C_{O_3} = 34,6 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$; 101 kPa y 293 K

Conclusiones parciales del capítulo

Como conclusión principal del presente capítulo se observó que el ozono fue efectivamente eliminado en presencia de las zeolitas naturales desgasificadas previamente. La eliminación del ozono gaseoso se debe a un mecanismo de adsorción y descomposición en los sitios de Lewis de la superficie de las zeolitas, según se pudo comprobar en los espectros DRIFT obtenidos durante la investigación, donde se evidenció la presencia del ozono molecular y el oxígeno atómico.

La modificación con sulfato de amonio aplicada en la muestra de zeolita natural y posterior desgasificación a 823 K, permitió la generación de nuevos sitios ácidos de Lewis y con ello un aumento en la remoción de ozono, dejando claro que estos sitios tienen un rol fundamental en la interacción del ozono con la zeolita tal como lo demuestra el estudio DRIFT realizado en las muestras de zeolita.

En cuanto a la modificación con ácido clorhídrico aplicada a las muestras de zeolita natural, si bien se obtuvo un incremento del área superficial de la muestra modificada (ZH2.4), al mismo tiempo se redujo la cantidad de sitios ácidos de Lewis en la superficie de esta muestra, influyendo negativamente en la interacción con el ozono.

En el caso de las muestras de zeolita modificadas con sulfato de amonio y previamente desgasificadas a 823 K, la sinergia entre la generación de nuevos sitios de Lewis y la disminución de la composición de los cationes de compensación conllevaron a una mejor interacción del ozono con los sitios activos (sitios de Lewis) de la zeolita, lo que influyó directamente en la adsorción y descomposición del ozono.

Se pudo confirmar que en presencia de humedad, disminuye la interacción del ozono con la zeolita, debido fundamentalmente a la conversión de sitios ácidos de Lewis a sitios ácidos de Brønsted, los cuales según se evidenció experimentalmente, tienen menor actividad en presencia de ozono.

Las modificaciones aplicadas a las zeolitas naturales en este estudio y su implicación directa en la remoción de ozono, abren nuevas posibilidades hacia el uso de las zeolitas naturales en los procesos químicos relacionados con la eliminación de contaminantes ambientales.

Capítulo 4 . Análisis del efecto de las características físico químicas superficiales en la adsorción de compuestos orgánicos volátiles sobre muestras de zeolita natural y modificada

De acuerdo con lo planteado anteriormente, los compuestos orgánicos volátiles (COVs) constituyen una grave amenaza para la salud humana y es por ello que los esfuerzos de los investigadores por reducir las emisiones y/o eliminarlos del medio ambiente son cada vez mayores. En años recientes, la eliminación de los COVs de las emisiones industriales a través del uso de materiales alternativos, han sido de particular interés para los investigadores avocados en el tema (Luo y Lindsey, 2006).

En Chile, el Ministerio de Salud adoptó cerca de 200 valores límites de exposición a contaminantes ambientales a través de la resolución DS 594 / 1999. Entre los compuestos orgánicos volátiles más abundantes en la atmósfera están el metano, benceno, tolueno, xileno, etilbenceno, propano y el etileno. Estos participan activamente en numerosas reacciones en la atmosfera, contribuyendo además a la formación del smog fotoquímico y al incremento del efecto invernadero (Lee et al., 2002; Parra et al., 2008).

Diversas técnicas se han desarrollado para la eliminación de los COVs, entre las que se destacan la absorción, adsorción, incineración, oxidación térmica y la oxidación catalítica (Mudliar et al., 2010). Sin embargo, la confiabilidad del proceso de adsorción ha logrado que este haya sido el más utilizado en años. Entre los adsorbentes, el más conocido y estudiado es, sin lugar a dudas, el carbón activado. No obstante, el carbón activado no está exento de dificultades, siendo un material inestable térmicamente y que se puede inflamar a altas temperaturas.

Diversos esfuerzos se han dedicado a desarrollar nuevos adsorbentes, destacándose particularmente los aluminosilicatos (Monneyron et al., 2003a; Ghiaci et al., 2004). Aún así, estos materiales poseen un alto costo lo que abre una posibilidad al estudio de las zeolitas naturales, de menor costo y alta disponibilidad. Las zeolitas naturales han sido

utilizadas en la separación y purificación de gases, en la adsorción de SO₂, COVs (Ackley et al., 2003; Kuleyin, 2007; Allen et al., 2009).

Al igual que en el capítulo anterior, se consideró factible dividir este capítulo en dos secciones, con el objetivo específico de facilitar la comprensión de los resultados experimentales y el análisis de la interacción entre los compuestos orgánicos volátiles y las muestras de zeolitas utilizadas en este estudio. En la sección 4.1, se analiza la influencia de los sitios ácidos de Brønsted en la adsorción de compuestos orgánicos volátiles sobre muestras de zeolitas naturales y modificadas. En la sección 4.2, se estudia el efecto de las características superficiales de las muestras de zeolitas sobre la transferencia de materia durante la adsorción de tolueno, a través de la implementación de una modelación de la adsorción dinámica de tolueno sobre muestras de zeolitas naturales y modificadas.

Sección 4.1. Influencia de los sitios ácidos de Brønsted en la adsorción de compuestos orgánicos volátiles sobre muestras de zeolita natural y modificada

En la presente sección se resumen los principales resultados experimentales obtenidos durante la evaluación del efecto de las características físico - químicas de las zeolitas en la adsorción de benceno, tolueno y xileno (B, T y X), respectivamente, utilizando diferentes muestras de zeolita. A partir de la zeolita natural (ZN), se generaron muestras de zeolitas modificadas aplicando los mismos tratamientos de modificación presentados en la Sección 3.1 (Véase página 36). De esta forma, se analizó el comportamiento de las muestras de zeolita ZN, ZH2.4, NH4Z1 y 2NH4Z1 en la adsorción de benceno, tolueno y xileno.

Las muestras de zeolita natural y modificada fueron caracterizadas por adsorción de nitrógeno a 77 K, análisis elemental, análisis de fluorescencia de rayos X, difracción de rayos X y ensayos de desorción térmica programada de amoníaco (NH₃-TPD). Los análisis anteriores fueron realizados según los procedimientos descritos anteriormente (Véase página 25). Además se realizaron análisis FTIR de las diferentes muestras de zeolita, según procedimiento descrito en la página 28.

Se utilizó un adsorbedor cilíndrico de cuarzo (4 mm DI) según se muestra en la Figura 2.1, en el que fueron colocados 150 mg de las diferentes muestras de zeolita, con un tamaño de partículas promedio entre 0,3 y 0.425 mm. Las muestras de zeolita fueron sometidas a una etapa de desgasificación previa a 623 K o 823 K según el experimento a desarrollar en flujo de Ar (100 cm³·min⁻¹), de acuerdo con el procedimiento explicado anteriormente (Véase página 22). Luego, la muestra específica a utilizar en cada ensayo se dejó enfriar a 293 K en flujo de Argón y de esta forma, finalmente, estuvo lista para la realización de los experimentos de adsorción.

Las corrientes de compuestos orgánicos volátiles se generaron *in situ* por burbujeo de Argón en un saturador, colocado dentro de un baño termoregulado. Las diferentes concentraciones de COVs se obtuvieron variando la temperatura del baño y/o diluyendo

la corriente de salida del saturador con otro flujo de Argón. Los diferentes flujos de Argón fueron fijados con controladores de flujo másico Aalborg y el flujo total fue medido a la salida del sistema experimental utilizando un medidor de flujo de bombas de jabón.

La influencia de la humedad en la adsorción de benceno, tolueno y xileno en muestras de zeolita, fue investigada acoplado al sistema experimental antes mencionado un saturador con agua a 298 K, en el que se burbujeó gas Ar ($20 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$) y esta corriente húmeda se mezcló con las corrientes de COVs a la entrada del adsorbedor.

La concentración en fase gaseosa de los compuestos orgánicos volátiles empleados en esta investigación, se registró en función del tiempo (cada 6 min) por cromatografía gaseosa. Se ocupó un cromatógrafo Perkin Elmer Clarus 500 con detector FID, con el cual se confirmó la saturación final de las muestras de zeolitas natural y modificada. Los datos obtenidos fueron procesados con el software TotalChrome Navigator Clarus 500.

4.1.1. Cálculo de la capacidad adsortiva de las muestras de zeolitas

En la presente investigación se utilizó un método de adsorción dinámica, en el cual se hizo pasar una corriente del COV seleccionado a través del adsorbedor y se registró la concentración de COV a la salida del adsorbedor por cromatografía gaseosa según método descrito anteriormente. De esta forma, la capacidad adsortiva de las muestras de zeolita hacia los COVs (B, T o X) utilizados en este estudio, fue estimada calculando el área sobre las curvas de ruptura obtenidas experimentalmente utilizando la ecuación (4.1).

$$q = \frac{\int_0^{t_s} (\dot{n}_0 - \dot{n}_t) dt}{m_{zeol} \cdot S} = \frac{\dot{n}_0}{m_{zeol} \cdot S} \int_0^{t_s} (1 - \frac{\dot{n}_t}{\dot{n}_0}) dt \quad (4.1)$$

Donde q : cantidad de COV adsorbido (B, T o X) sobre la zeolita [$\text{mmol} \cdot \text{m}^{-2}$]

\dot{n}_0 : flujo molar de COV a la entrada del adsorbedor [$\text{mmol} \cdot \text{s}^{-1}$]

\dot{n}_t : flujo molar de COV a la salida del adsorbedor [$\text{mmol} \cdot \text{s}^{-1}$]

t_s : tiempo para lograr la saturación [s]

m_{zeol} : masa de la muestra de zeolita [g]

S : área superficial de la muestra de zeolita [$m^2 \cdot g^{-1}$]

4.1.2. Resultados y Discusión

Todos los resultados de la caracterización de las muestras de zeolita utilizadas en esta etapa de la investigación, se resumen en la sección 3.1 (Véase página 25). A continuación, sólo se mencionarán los resultados de caracterización de muestras de zeolitas más relevantes para la interpretación de los resultados experimentales de la adsorción de Benceno, Tolueno y Xileno.

Según los patrones de difracción de rayos X que se muestran en la Figura 3.7, se puede confirmar que las muestras de zeolita presentan una alta cristalinidad, la cual no sufrió ningún cambio significativo, luego de los tratamientos de modificación (Véase página 22) aplicados a la muestras de zeolita natural. Los resultados de la adsorción de nitrógeno, de la DRX y del análisis elemental de las muestras de zeolita, se resumen en la Tabla 3.1. Se registró un aumento del área superficial de la muestra ZH2.4, lo que podría ser un consecuencia de la generación de nuevos poros por efecto directo del mecanismo de decationización y dealuminización (Barrer, 1964) y a la posible disolución de material amorfo que pudiera estar bloqueando los poros (Allen et al., 2009). Los resultados de análisis termogravimétricos acoplados con espectroscopia de masa, complementados luego por NH_3 – TPD mostraron, primeramente, la generación de sitios ácidos de Brønsted como resultado de la modificación con sulfato de amonio y tratamiento térmico a 623 K. Luego, a 823 K se evidenció la transformación de estos sitios de Brønsted en sitios de Lewis, en congruencia con estudios previos (Stöcker, 2005).

4.1.3. Efecto de las propiedades superficiales de las zeolitas en la adsorción de COVs

La Figura 4.1 muestra las isotermas de adsorción del benceno, tolueno y xileno sobre las muestras de zeolitas naturales y modificadas desgasificadas previamente a 623 K y 823 K. Teniendo en cuenta las diferencias en área superficial de las muestras de

zeolitas, sobre todo la muestra ZH2.4, se decidió expresar la cantidad adsorbida de COV (B, T o X) por m² de área superficial, en aras de lograr una mejor interpretación de los resultados.

A lo largo del tiempo, se han ideado varios modelos para explicar el comportamiento observado en las isothermas de adsorción, destacándose los modelos de Freundlich, Langmuir, Brunauer, Emmett y Teller (BET), Harkins-Jura y el modelo de Smith (Qu et al., 2009). Sin embargo, han sido los modelos de Langmuir y Freundlich, los comúnmente utilizados por los investigadores en estudios de adsorción (Englert y Rubio, 2005).

En el modelo de Langmuir se asume que la adsorción tiene lugar en sitios homogéneos en la superficie del adsorbente (Langmuir, 1916). Además, este modelo considera que cuando un sitio es ocupado por el adsorbato, no existe posibilidad de que ocurra una nueva adsorción en este sitio (Langmuir, 1916; Ghiaci et al., 2004).

El modelo de Langmuir se expresa mediante la siguiente ecuación:

$$q_L = \frac{q_m b * C_{VOC}}{1 + b * C_{VOC}} \quad (4.2)$$

Donde q_L es la cantidad de moles de COV adsorbido por m² de área superficial de zeolita [mmol·m⁻²], C_{VOC} es la concentración del compuesto orgánico volátil [μmol·dm⁻³], q_m es la cantidad de COV adsorbido en la monocapa [mmol·m⁻²] y b [dm⁻³·μmol⁻¹] es un parámetro del modelo que está relacionado con la interacción adsorbato/adsorbente. El modelo de Langmuir ha sido utilizado en la modelación de la adsorción de compuestos

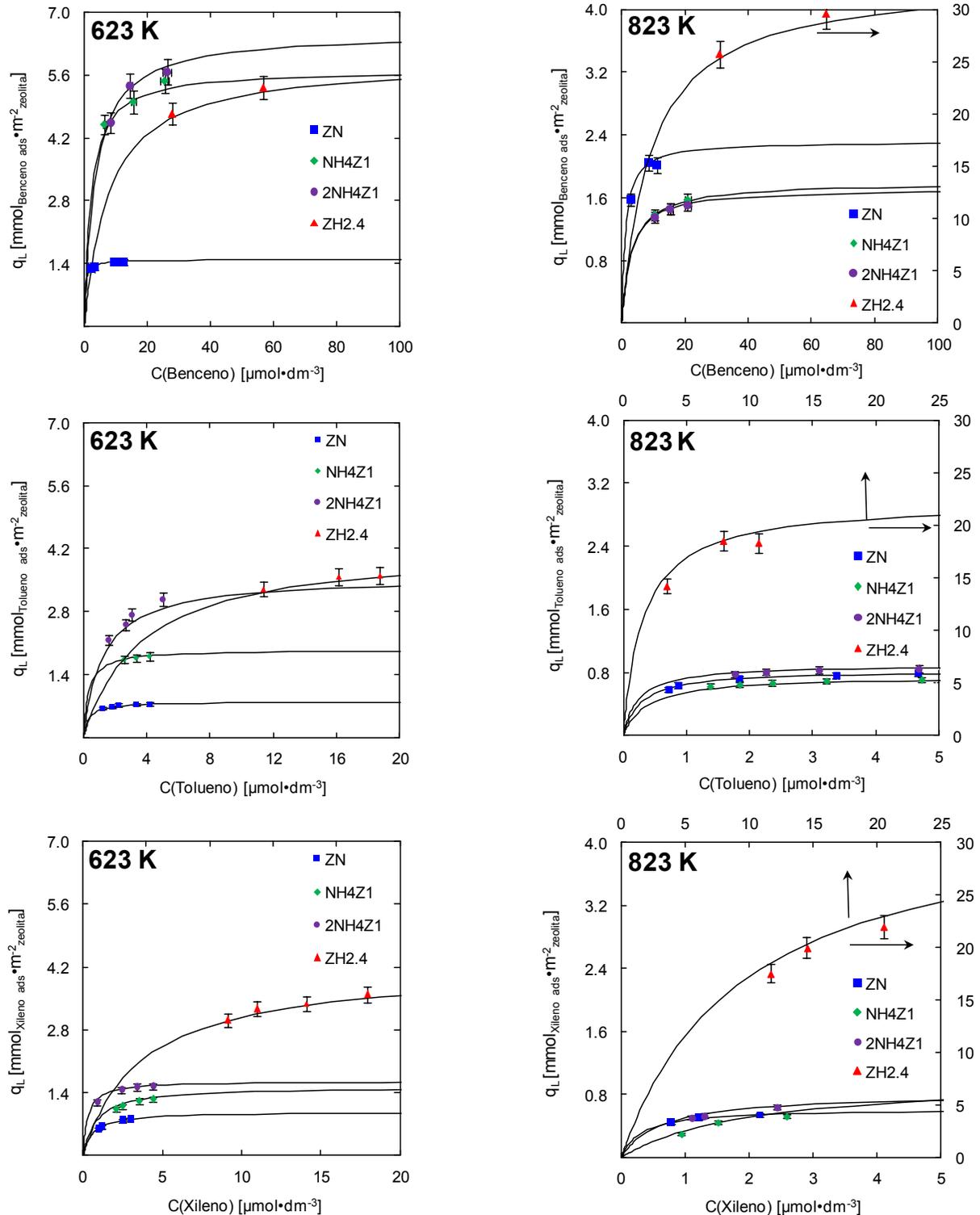


Figura 4.1. Efecto de las propiedades superficiales de las zeolitas en la adsorción de COVs

(■)ZN, (▲) ZH2.4, (◆) NH4Z1, (●) 2NH4Z1, (—) Modelo de adsorción de Langmuir

Cond. Exp.: 0.15 g of zeolite, 50 cm³·min⁻¹, 101 kPa, 293 K

orgánicos volátiles sobre zeolitas sintéticas en estudios anteriores (Brosillon S. et al., 2001; Monneyron et al., 2003a).

Atendiendo a lo anterior, los datos experimentales obtenidos en este estudio se ajustaron al modelo linealizado de Langmuir y se calcularon los parámetros para las diferentes condiciones experimentales, COV utilizado y muestra de zeolita. Dichos parámetros se resumen en la Tabla 4.1. Como se puede apreciar, se obtuvo un buen ajuste del modelo a los datos experimentales obtenidos para la adsorción del benceno, tolueno y xileno en las diferentes muestras de zeolitas desgasificadas previamente a 623 K y 823 K.

Al comparar los resultados obtenidos para las muestras de zeolitas desgasificadas a 623 K, se comprobó que la menor capacidad de adsorción hacia los tres COVs utilizados, fue registrada por la muestra de zeolita natural. En el caso de la muestras desgasificadas a 823 K, los mejores resultados fueron obtenidos al utilizar la muestra modificada con ácido (ZH2.4), lo cual debería estar relacionado con la generación de nuevos poros durante el tratamiento ácido. De igual forma, es posible que se forme más de una capa de adsorbato en estas muestras y con ello se favorecería la adsorción de los compuestos orgánicos empleados en este estudio.

Para el caso de la adsorción de benceno en muestras desgasificadas a 623 K, los mejores resultados se registraron con el uso de la muestra 2NH4Z1. Esta muestra, según se pudo constatar en el capítulo anterior, posee una mayor cantidad de sitios ácidos de Brønsted como resultado del intercambio iónico y posterior tratamiento térmico a 623 K. Teniendo en cuenta que se ha señalado con anterioridad la interacción de los compuestos orgánicos volátiles con sitios ácidos fuertes, como los de Brønsted (Malherbe y Wendelbo, 2003; Díaz et al., 2005b), es lógico que un número mayor de sitios de Brønsted presentes en esta muestra, pudieran estar vinculados directamente con la adsorción de benceno.

Tabla 4.1. Parámetros del modelo de Langmuir para la adsorción de B, T y X en zeolitas

COV	Muestra	Temperatura desgasificación	Langmuir		
			q_m [mmol·m ⁻²]	b [dm ³ ·μmol ⁻¹]	R ²
Benceno (B)	NZ	623 K	1,48	3,29	0,98
	ZH2.4		5,93	0,13	0,99
	NH4Z1		5,71	0,48	0,94
	2NH4Z1		6,54	0,30	0,97
	NZ	823 K	2,32	0,85	0,98
	ZH2.4		32,96	0,11	0,97
	NH4Z1		1,79	0,32	0,95
	2NH4Z1		1,71	0,37	0,99
Tolueno (T)	NZ	623 K	0,79	3,07	0,98
	ZH2.4		4,29	0,27	0,97
	NH4Z1		1,95	3,15	0,96
	2NH4Z1		3,57	0,82	0,95
	NZ	823 K	0,83	3,55	0,99
	ZH2.4		22,21	0,63	0,97
	NH4Z1		0,75	2,65	0,99
	2NH4Z1		0,90	4,27	0,99
Xileno (X)	NZ	623 K	0,97	1,67	0,99
	ZH2.4		4,21	0,27	0,95
	NH4Z1		1,53	1,20	0,99
	2NH4Z1		1,66	3,53	0,98
	NZ	823 K	0,62	3,18	0,99
	ZH2.4		33,68	0,10	0,97
	NH4Z1		1,02	0,49	0,99
	2NH4Z1		0,82	1,56	0,95

La acidez de las muestras de zeolitas utilizadas en esta investigación, según los resultados NH₃ – TPD expuestos anteriormente en la sección 3.1 (Véase página 47), demostraron que la zeolita natural posee la mayor densidad de sitios ácidos en el rango de temperaturas de 373 – 463 K entre todas las muestras de zeolitas desgasificadas a 623 K. Sin embargo, para las mismas condiciones de desgasificación previa, se observó una mayor fortaleza de sitios para la muestra ZH2.4 dado el hecho que se registró la mayor desorción de amoníaco en la región de altas temperaturas.

En consecuencia y teniendo en cuenta el tipo de sitios que fueron identificados anteriormente en las muestras de zeolitas en estudio para las diferentes condiciones de desgasificación, se confirmaría que la presencia de los sitios ácidos de Brønsted está directamente relacionada con el incremento en la adsorción de los COVs (B, T y X) en

muestras desgasificadas a 623 K. Estudios de adsorción de compuestos orgánicos volátiles en zeolitas sintéticas, han señalado que existe una fuerte interacción ácido – base entre los sitios ácidos de Brønsted en la estructura de las zeolitas y los compuestos orgánicos volátiles (Roque-Malherbe, 2000; Roque-Malherbe y Ivanov, 2009) .

Por el contrario, en el caso de las muestras modificadas con sulfato de amonio y luego desgasificadas a 823 K, donde como consecuencia de los tratamientos ocurre un incremento de los sitios ácidos de Lewis, no se logró una mejora en la adsorción de los COVs (B, T y X). Con tales resultados, se pudiera afirmar que los sitios ácidos de Lewis no presenten afinidad con los compuestos orgánicos modelo empleados aquí, al menos en las condiciones experimentales utilizadas.

Sin embargo, en el caso de la adsorción de tolueno y xileno en muestras desgasificadas a 623 K, los mejores resultados se obtuvieron para la muestra ZH2.4. Es bien sabido que como consecuencia del tratamiento ácido de las muestras de zeolita, se generan sitios de Brønsted en la superficie según se muestra en la ecuación (3.4). La presencia de estos sitios en combinación con un diámetro mayor de poros (como efecto directo del tratamiento ácido), al parecer, favoreció la adsorción del tolueno y xileno en esta muestra de zeolita. El área de la sección transversal de la molécula de xileno es de 0.54 nm^2 y la de tolueno 0.47 nm^2 , siendo estas lógicamente mayores que el área transversal de la molécula de benceno (0.43 nm^2) (McClellan y Harnsberger, 1967). Por tanto, es perfectamente posible que para la muestra ZH2.4 se favorezca la adsorción de tolueno y xileno en comparación con las demás muestras.

Al analizar el efecto del adsorbato utilizado, independientemente de las condiciones de los tratamientos de modificación o de desgasificación, la adsorción del xileno fue siempre la menos favorecida. Estudios anteriores dan cuenta de la basicidad relativa de las moléculas de benceno, tolueno y xileno y reportan valores de 0.61, 0.92 and 1.00, respectivamente, por lo que los tres adsorbatos (B, T y X) experimentan una fuerte interacción con los sitios ácidos de Brønsted de las zeolitas (Barthomeuf y De

Mallmann, 1990). Sin embargo, a pesar de que el xileno posee la mayor basicidad, el área de sección transversal (0.54 nm^2) de esta molécula es mayor que las de tolueno (0.47 nm^2) y benceno (0.43 nm^2) (McClellan y Harnsberger, 1967). Debido a esto, la difusión del xileno hacia el interior de los poros se dificulta y consecuentemente esto conllevó en una menor remoción de este compuesto. En el otro extremo, el benceno a pesar de tener la menor basicidad, posee la menor área de sección transversal lo que permite difundir y acomodarse fácilmente al interior de los poros, lo que conllevó a una mayor remoción en presencia de las zeolitas.

4.1.4. Influencia de la humedad en la adsorción de COVs (B, T y X) en muestras de zeolita natural

Para el análisis de la influencia de la humedad en la interacción de los COVs (B, T y X) con las muestras de zeolita natural (desgasificada a 623 K), se burbujeó aire en un recipiente cerrado con agua desmineralizada a 293 K, generando un corriente húmeda que fue ingresada junto a la corriente de COVs al sistema experimental. La Figura 4.2 muestra la concentración adimensional C/C_0 (concentración de salida/concentración de entrada) de los COVs (B, T y X) en función del tiempo registrados durante los experimentos (Ver anexo 4.1).

Los resultados mostrados en la Figura 4.2, confirmaron que la presencia de humedad en la corriente de entrada al sistema experimental, afectó fuertemente la adsorción de los COVs (B, T y X) sobre la zeolita natural. La capacidad adsortiva de esta muestra de zeolita, en presencia de humedad, se vio reducida en un 12%, 68% y 48% para la adsorción de benceno, tolueno y xileno, respectivamente. Esta disminución, podría ser el resultado de una competencia entre el agua y los COVs (B, T y X) por los sitios activos de las zeolitas, teniendo en cuenta que el agua reduce considerablemente el número de sitios activos de Brønsted disponibles en muestras de zeolitas según se reporta en estudios anteriores (Kulkarni y Muggli, 2006).

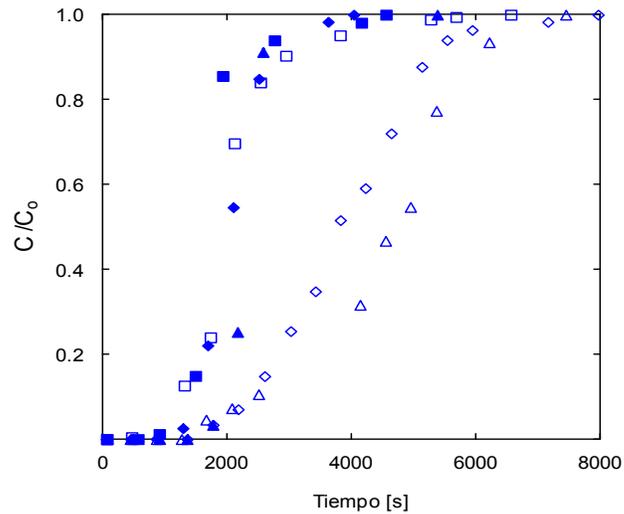


Figura 4.2. Influencia de la humedad en la adsorción de B, T y X sobre muestra de zeolita natural

Marcadores llenos (presencia de humedad). Marcadores vacíos (ausencia de humedad)

(□/■)Benceno, (Δ/▲)Tolueno, (◇/♦)Xileno. Cond. Exp: 0,15 g de zeolita; 0,05 dm³·min⁻¹; 101 kPa; 293 K.

C(COVs)o: Benceno (8,8 μmol·dm⁻³), Tolueno (2,2 μmol·dm⁻³) y Xileno (1,2 μmol·dm⁻³).

4.1.5. Estudio FTIR sobre la adsorción de COVs (B, T y X) en muestras de zeolita natural

La Figura 4.3 muestra los espectros FTIR obtenidos en muestras de zeolitas desgasificadas previamente a 623 K y 823 K y luego saturadas con COVs (B, T y X). Estos espectros son el resultado de la sustracción del espectro de la zeolita con y sin el COV adsorbido en superficie. En el caso de las muestras saturadas con benceno, varios picos característicos en las bandas de 1443 cm⁻¹; 1473 cm⁻¹ y 1527 cm⁻¹ para las muestras desgasificadas a 623 K y en las bandas de 1489 cm⁻¹ y 1540 cm⁻¹ para las muestras desgasificadas a 823 K.

En el caso del tolueno, se registraron picos en las bandas de 1473 cm⁻¹ para las muestras desgasificadas a 623 K y en las bandas de 1473 cm⁻¹ y 1536 cm⁻¹ para las muestras desgasificadas a 823 K. Estudios publicados por otros autores, han asociado los picos de la región de 1450 – 1540 cm⁻¹ con un máximo en 1487 cm⁻¹ con el

benceno adsorbido, así como los picos cercanos a 1477 cm^{-1} con el tolueno adsorbido en muestras de zeolitas (Malherbe y Wendelbo, 2003).

En el caso del xileno, el pico observado a 1520 cm^{-1} en muestras desgasificadas a 623 K debería ser una evidencia del xileno químicamente adsorbido en la superficie de las zeolitas, de acuerdo con investigaciones publicadas (Marie et al., 2005). En el caso de muestras desgasificadas a 823 K, se registró un pico en la banda de 1530 cm^{-1} que también fue asociado al xileno. Los estudios realizados utilizando la técnica FTIR confirmaron la adsorción química de los compuestos orgánicos volátiles utilizados en este estudio, sobre las muestras de zeolita natural.

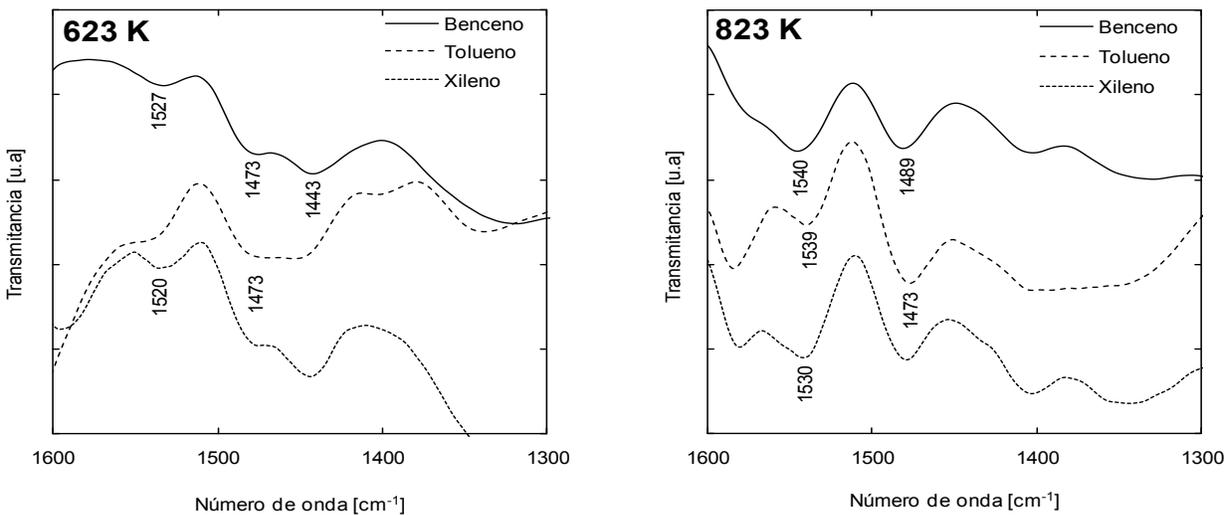


Figura 4.3. Espectros FTIR de las muestras de zeolita natural saturadas con COVs (B, T y X)

Sección 4.2. Modelación de la adsorción dinámica de tolueno sobre muestras de zeolita natural y modificada

La comprensión de los fenómenos de transporte durante la adsorción de compuestos orgánicos volátiles ha sido de gran interés para los investigadores a lo largo de los años. En este particular, se destaca la modelación de las curvas de ruptura como una herramienta efectiva para la comprobación de los diferentes modelos de adsorción propuestos (Brosillon S. et al., 2001; Patton et al., 2004). De igual forma, en los procesos productivos se puede estimar la vida útil de un adsorbente a través de la simulación del proceso de adsorción utilizando los modelos antes mencionados, por lo que estos modelos se convierten en una herramienta invaluable.

Durante el desarrollo de la presente investigación se realizaron dos estadías de investigación en el Laboratoire de Génie Chimique del INP-ENSIACET de la Universidad de Paul Sabatier - III en Toulouse, Francia. Una parte de los resultados experimentales obtenidos durante estas estadías y su posterior análisis y discusión, se presentan a continuación.

En la adsorción dinámica de tolueno, se utilizaron las muestras de zeolita ZN, NH₄Z1 y 2NH₄Z1 cuyas características principales se resumen en la Tabla 3.1. Varios resultados de las técnicas de caracterización fueron ampliamente abordados en la Sección 3.1 (Véase página 36). Como un nuevo complemento a los resultados de las técnicas de caracterización anteriormente reportadas, se realizó la picnometría de helio para el cálculo de la densidad real de las muestras de zeolitas. El helio, con un radio atómico extremadamente pequeño, es capaz de penetrar a prácticamente toda cavidad al interior de las zeolitas (Ayrat et al., 1992) y gracias a esto es que se pudo obtener la densidad real de las muestras.

4.2.1. Aspectos teóricos

Un estudio experimental y teórico se llevó a cabo en este trabajo para evaluar la influencia de las características físico químicas superficiales de las zeolitas en la adsorción de tolueno sobre diferentes muestras de zeolitas natural y modificada. El

estudio teórico permitió obtener los coeficientes de transferencia de materia necesarios para predecir las curvas de ruptura en la adsorción de tolueno sobre las muestras de zeolitas analizadas en esta investigación, utilizando el modelo LDF (Linear Driving Force). Este modelo ha sido ampliamente utilizado en la predicción de curvas de ruptura en la adsorción de diferentes adsorbatos sobre varios materiales adsorbentes, como por ejemplo: en la adsorción de hidrocarburos sobre carbón activado (Malek y Farooq, 1997); la adsorción de metano y nitrógeno en zeolitas del tipo silicalitas (Delgado et al., 2006); la adsorción de SO₂ sobre carbón activado (Lua y Yang, 2009) y en la adsorción de compuestos orgánicos volátiles sobre materiales microporosos (Joly y Perrard, 2009) y zeolitas sintéticas (Brosillon S. et al., 2001), adsorción de CO₂ en zeolitas (Li, 2011), separaciones de mezclas de gases utilizando zeolitas (Krishna y Baur, 2003; Jensen et al., 2012), por solo mencionar algunos ejemplos. El modelo LDF, propuesto originalmente por Gleuckauf y Coates en 1947 para el análisis de la adsorción en cromatografía, debe su exitoso y extendido uso en el análisis de la adsorción en lechos rellenos por ser, precisamente, un modelo sencillo, analítico y físicamente consistente (Sircar y Hufton, 2000).

Al igual que en las ocasiones anteriores se escogió el tolueno, para este estudio, como COV modelo sobre otros compuestos orgánicos volátiles, ya que el mismo constituye una grave amenaza para la salud humana (Luo y Lindsey, 2006; Parra et al., 2009). La modelación de la adsorción de tolueno sobre las muestras de zeolitas utilizando el modelo LDF se basó en un balance de materia en estado no estacionario, la transferencia de masa en la fase gaseosa y al interior de los poros, el equilibrio de adsorción, las condiciones de contorno y las condiciones iniciales, según se reportó con anterioridad (Brosillon S. et al., 2001). Los supuestos para la aplicación de este modelo son los siguientes: comportamiento de gas ideal; caída de presión despreciable; modelo de flujo de pistón; temperatura, concentración de adsorbato y porosidad uniformes en cualquier sección transversal del lecho y las propiedades físicas del adsorbente se consideran constantes en cualquier momento.

Considerando un flujo constante de tolueno con adsorción simultánea en la superficie de las zeolitas, el balance de materia en un volumen de control en el lecho relleno se puede expresar de la siguiente manera, según se ha reportado con anterioridad (Li et al., 2010; Li, 2011):

$$-\frac{\partial}{\partial z} \left(D_z \frac{\partial C}{\partial z} \right) + \varepsilon \frac{\partial C}{\partial t} + \rho_L \frac{\partial q}{\partial t} + u \frac{\partial C}{\partial z} = 0 \quad (4.3)$$

Luego, teniendo en cuenta que se consideró flujo de pistón en el lecho ya que el resultado de $L_{\text{columna}}/d_{\text{partícula}}=62$ es un valor superior a los valores propuestos anteriormente en la literatura científica para no considerar la dispersión axial [$L_c/d_p=30$ (Smith, 1991) y $L_c/d_p=50$ (Khanna et al., 1987)], se puede despreciar la dispersión axial llegando a:

$$\varepsilon \frac{\partial C}{\partial t} + \rho_L \frac{\partial q}{\partial t} + u \frac{\partial C}{\partial z} = 0 \quad (4.4)$$

Considerando el modelo de la película gaseosa estancada que rodea las partículas de las zeolitas, cuyo espesor depende directamente de la velocidad de flujo en el lecho, la transferencia de materia en la fase gaseosa se pudiera expresar como:

$$\varepsilon \frac{\partial C}{\partial t} + u \frac{\partial C}{\partial z} = -k_f S_p (C - C_s) \quad (4.5)$$

Como se mencionó anteriormente, se utilizó el modelo LDF para la transferencia de masa al interior de los poros del adsorbente, según se muestra a continuación:

$$\frac{\partial q}{\partial t} = k_p (q_s - q) \quad (4.6)$$

El término k_p que aparece en la ecuación (4.6), es el coeficiente de transferencia de materia al interior de los poros, el cual fue obtenido por iteraciones del valor del mismo en la resolución del sistema de ecuaciones diferenciales que se plantean aquí, hasta lograr que los puntos del modelo coincidan con los puntos experimentales obtenidos

Para expresar el equilibrio de la adsorción se utilizó el modelo de Langmuir, cuyos parámetros q_{max} y b , fueron obtenidos a partir de las isothermas de adsorción obtenidas previamente para las diferentes muestras de zeolitas. Este modelo se expresa según la siguiente ecuación:

$$q = \frac{q_{max}bC}{1 + bC} \quad (4.7)$$

Las dos condiciones de contorno para la resolución de las ecuaciones diferenciales se muestran a continuación.

1. No hay acumulación de materia en la superficie externa de la partícula de zeolita, lo que quiere decir que todo el tolueno que llega a este punto, difunde rápidamente al interior de los poros.

$$k_f S_p (C - C_s) = \rho_L k_p (q_s - q) \quad (4.8)$$

2. La concentración de tolueno a la entrada del lecho, es constante e igual a la concentración inicial (C_0) de tolueno para cualquier tiempo, lo que se puede expresar como:

$$C = C_0 \quad \text{para } z = 0 \quad \text{y } t > 0 \quad (4.9)$$

De igual forma, las condiciones iniciales se resumen a continuación:

$$q = 0 \quad \text{para } z \geq 0 \quad \text{y } t = 0; \quad C = C_0 \quad \text{para } z = 0 \quad \text{y } t = 0; \quad C = 0 \quad \text{para } z > 0 \quad \text{y } t = 0 \quad (4.10)$$

La resolución del modelo matemático formado por las ecuaciones [(4.3) a (4.8)] se logró a través del método de diferencias finitas, el cual fue implementado con la ayuda del software MATLAB, según procedimiento desarrollado en otro estudio (Brodu, 2012). La altura de la columna fue dividida en N partes iguales ($\Delta z = 1/N$), lográndose una

convergencia por encima del 95% en las curvas de ruptura calculadas utilizando un valor de $N = 100$.

4.2.2. Sistema Experimental

Las muestras de zeolita natural y modificada fueron previamente desgasificadas, en una mufla a 623 K o 823 K (velocidad de calentamiento $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$), según el experimento a desarrollar. Luego de ser enfriadas, se colocaron las muestras (50 g) dentro de un adsorbedor/reactor cilíndrico ($d_{\text{columna}}=4.5 \text{ cm}$) a 398 K. Por otro lado, la corriente de tolueno gaseoso fue generada *in situ* por burbujeo de aire sintético seco en un saturador con tolueno líquido, colocado dentro de un baño termoregulado a 398 K. Esta corriente fue mezclada con otra corriente de aire seco y la corriente resultante fue ingresada al lecho relleno de zeolita, según procedimiento mencionado en estudios previos (Brosillon Stephan et al., 2001; Monneyron et al., 2003a).

El sistema experimental utilizado en esta etapa de la investigación se muestra en la Figura 4.4. La concentración de tolueno a la salida del sistema (C_T) se registró por cromatografía gaseosa utilizando un cromatografo VARIAN CP-3800 con detector FID. Los datos fueron registrados en tiempo real cada 3,4 min, con la ayuda del software Galaxie Chromatography V1.9.203.952, hasta alcanzar la saturación completa de las muestras.

Para la obtención de la información necesaria para construir las isotermas de adsorción de tolueno sobre las diferentes muestras de zeolita desgasificadas a 623 K o 823 K, se utilizaron recipientes herméticos con un volumen calibrado de $1,1 \text{ dm}^3$. Estos recipientes fueron colocados dentro de un baño termoregulado a 298 K y luego de 15 min dentro del baño, se permitió el contacto de las muestras de zeolita con el tolueno, rotando 180° el recipiente que contenía la zeolita. Se esperaron 8 horas para asegurar un estado de equilibrio gas-sólido, luego se tomaron muestras gaseosas con una jeringa especial para gases a través de una septa colocada convenientemente en el recipiente y se determinó la concentración de tolueno en la fase gaseosa utilizando la técnica de cromatografía gaseosa, según procedimiento reportado con anterioridad

(Brosillon S. et al., 2001). A partir de la diferencia entre la concentración inicial y final de tolueno, fue posible obtener la cantidad de tolueno adsorbida en las muestras de zeolita.

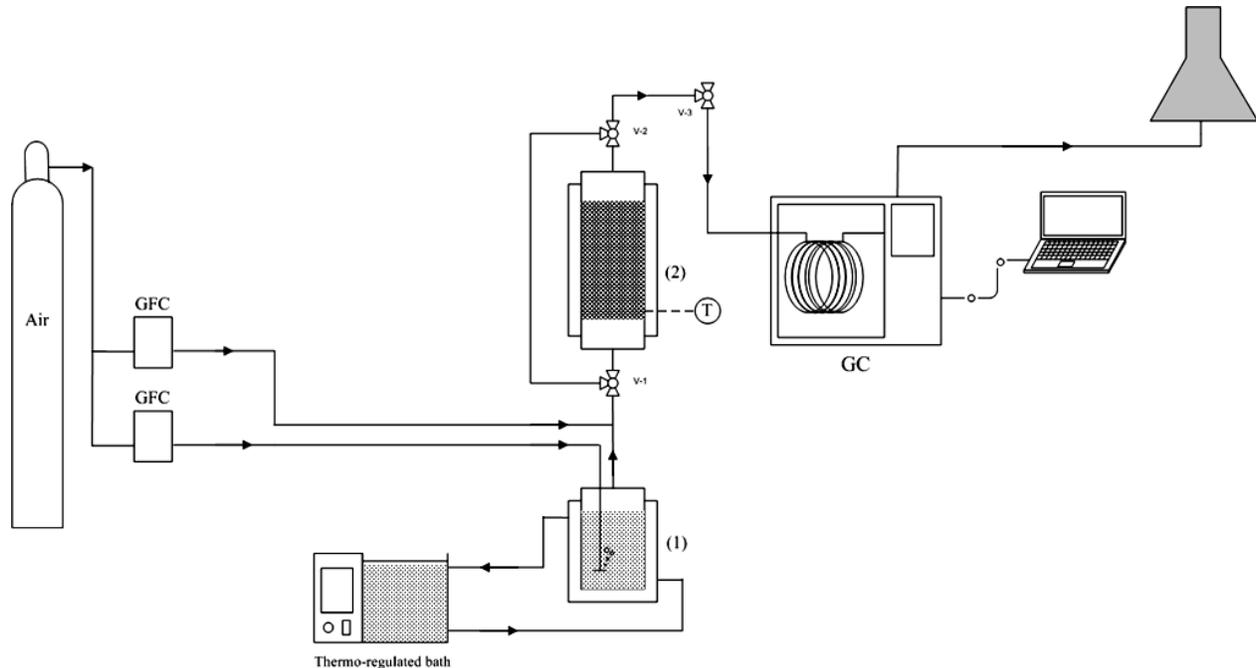


Figura 4.4. Sistema experimental utilizado en LGC, Toulouse

4.2.3. Resultados y Discusión

Los resultados de la caracterización de las muestras de zeolita fueron reportados previamente en la Sección 3.1. Los resultados obtenidos por picnometría de Helio para las diferentes zeolitas, permitieron confirmar que como resultado de los procesos de modificación aplicados a la zeolita natural, la densidad real de las muestras de zeolitas modificadas es menor que la de su precursora. De esta forma, se registraron valores de densidad real de $2,30 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ para ZN; $2,10 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ para NH₄Z1 y $2,11 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ para la muestra 2NH₄Z1.

4.2.4. Efecto de las características superficiales de las zeolitas sobre la transferencia de materia en la adsorción de tolueno

Las isothermas de adsorción de tolueno a 298 K para las diferentes muestras de zeolitas desgasificadas a 623 K y 823 K, se muestran en la Figura 4.5.

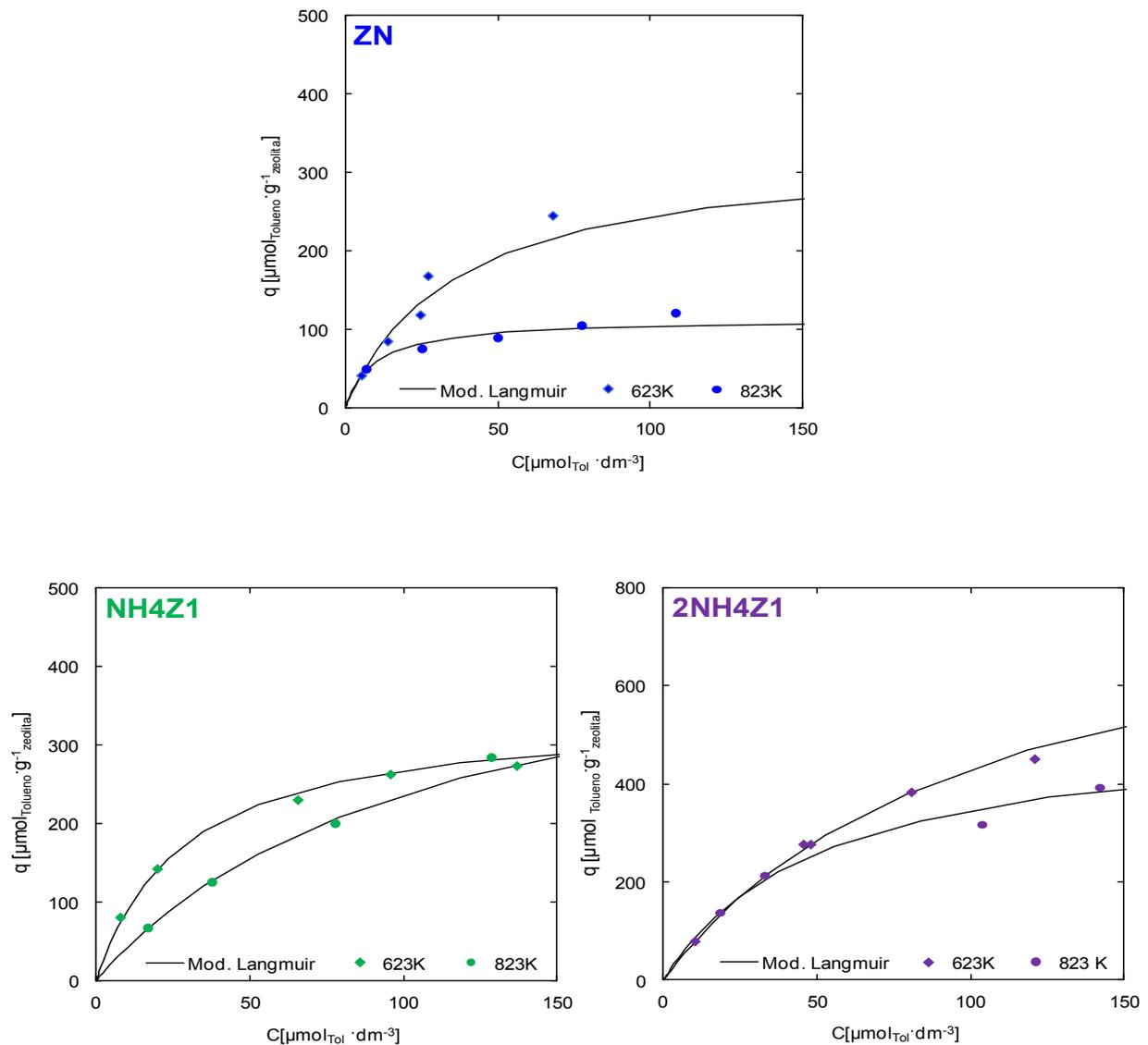


Figura 4.5. Isothermas de adsorción de tolueno a 298 K en muestras de zeolitas natural y modificada

Entre los modelos de adsorción utilizados, los mejores resultados en el ajuste de los datos experimentales fueron obtenidos para el modelo de adsorción de Langmuir. Este modelo se expresa mediante la ecuación (4.7), donde q es la cantidad de tolueno adsorbido sobre la superficie de la zeolita en el equilibrio [$\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$], C_{Tol} es la concentración de equilibrio [$\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$], q_m es la capacidad de adsorción máxima [$\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$] y b es la intensidad de adsorción o coeficiente de Langmuir [$\text{L} \cdot \mu\text{mol}^{-1}$] relacionado con la interacción adsorbente/adsorbato. Como se mencionó, este modelo fue utilizado anteriormente para la adsorción de tolueno sobre zeolitas sintéticas (Brosillon S. et al.,

2001; Monneyron et al., 2003a). Los valores de los diferentes parámetros del modelo de Langmuir, para la adsorción de tolueno a 293 K en muestras de zeolita natural y modificada, se resumen en la siguiente tabla.

Tabla 4.2. Parámetros del modelo de Lagmuir para la adsorción de tolueno en muestras de zeolita

Muestra	Temperatura desgasificación	Parámetros	
		q_m [$\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$]	b [$\text{dm}^3\cdot\mu\text{mol}^{-1}$]
ZN	623 K	333	27,35
NH4Z1		380	32,26
2NH4Z1		893	9,37
ZN	823 K	113	108
NH4Z1		500	9,02
2NH4Z1		530	19,29

En general, se observó la tendencia de que las muestras desgasificadas a 623 K registraron capacidades máximas adsortivas mayores que las muestras desgasificadas a 823 K, con excepción de la muestra NH4Z1 que si bien su capacidad máxima es menor para las muestras desgasificadas a 623 K, la misma registró un valor mayor en el caso del parámetro b en comparación con la muestra desgasificada a 823 K. Este comportamiento está directamente relacionado con un mayor sitios ácidos de Brønsted en las muestras desgasificadas a 623 K, que ya no estarían disponibles en las muestras desgasificadas a 823 K debido a la transformación de estos en sitios ácidos de Lewis, como ha sido ampliamente discutido en las secciones anteriores. Es conocido que compuestos orgánicos como el tolueno presentan una gran afinidad por los sitios ácidos de Brønsted (Roque-Malherbe, 2000; Roque-Malherbe y Ivanov, 2009). Por otro lado y como se aprecia en la Tabla 4.2, la muestra 2NH4Z1 desgasificada a 623 K registró la mejor capacidad de adsorción máxima de entre todas las muestras analizadas aquí, lo que seguramente se debe a la combinación resultante de tener un mayor número de sitios de Brønsted disponibles y una menor composición de cationes de compensación que su precursora la zeolita natural, según se reportó en la sección 3.2.

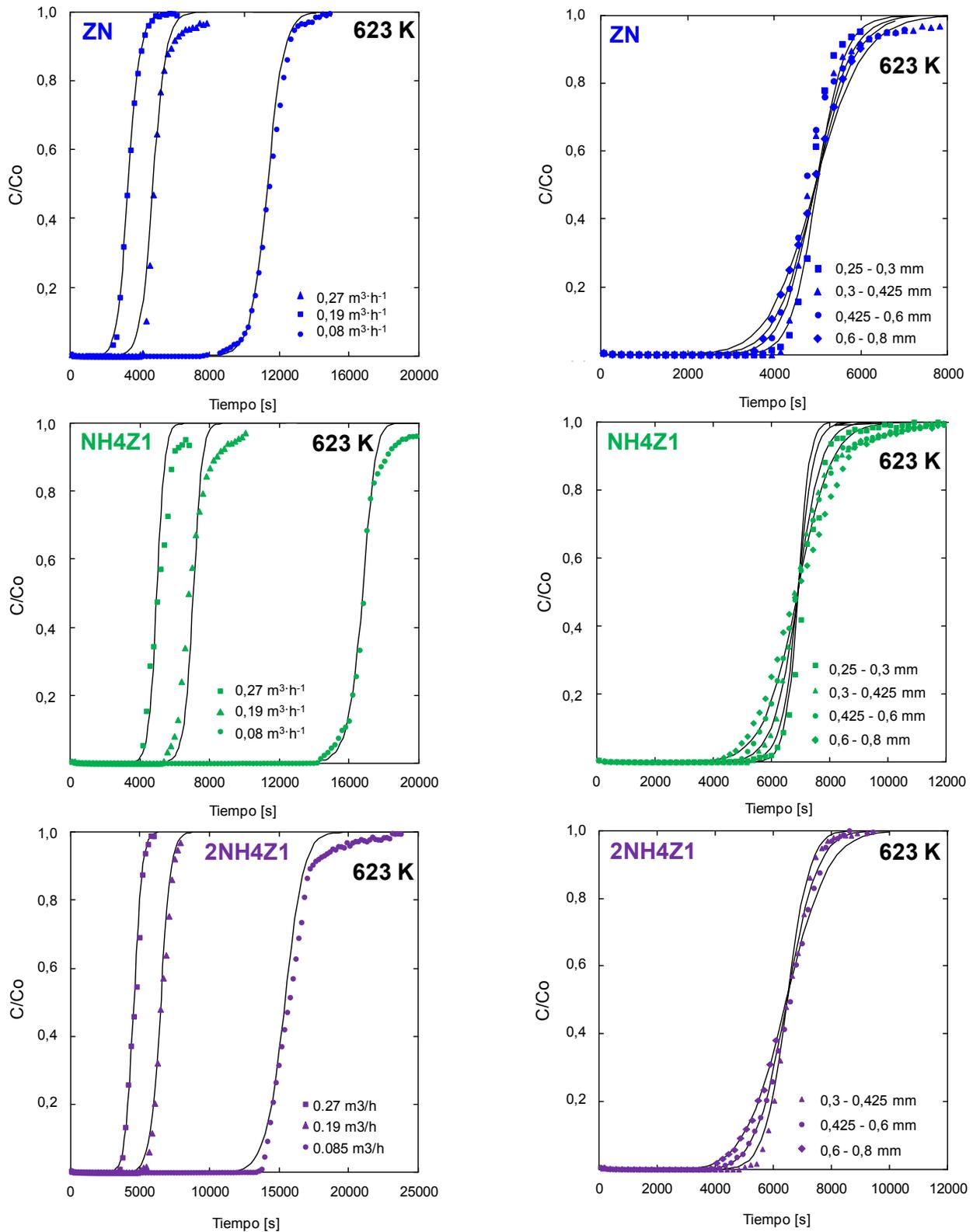


Figura 4.6. Influencia de la características superficiales de zeolitas desgasificadas a 623 K en la transferencia de materia durante la adsorción de tolueno

(—) Modelo. Cond. Exp: 50 g de zeolita, 101 kPa, 293 K, $C_{\text{Tin}}=22.2 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$

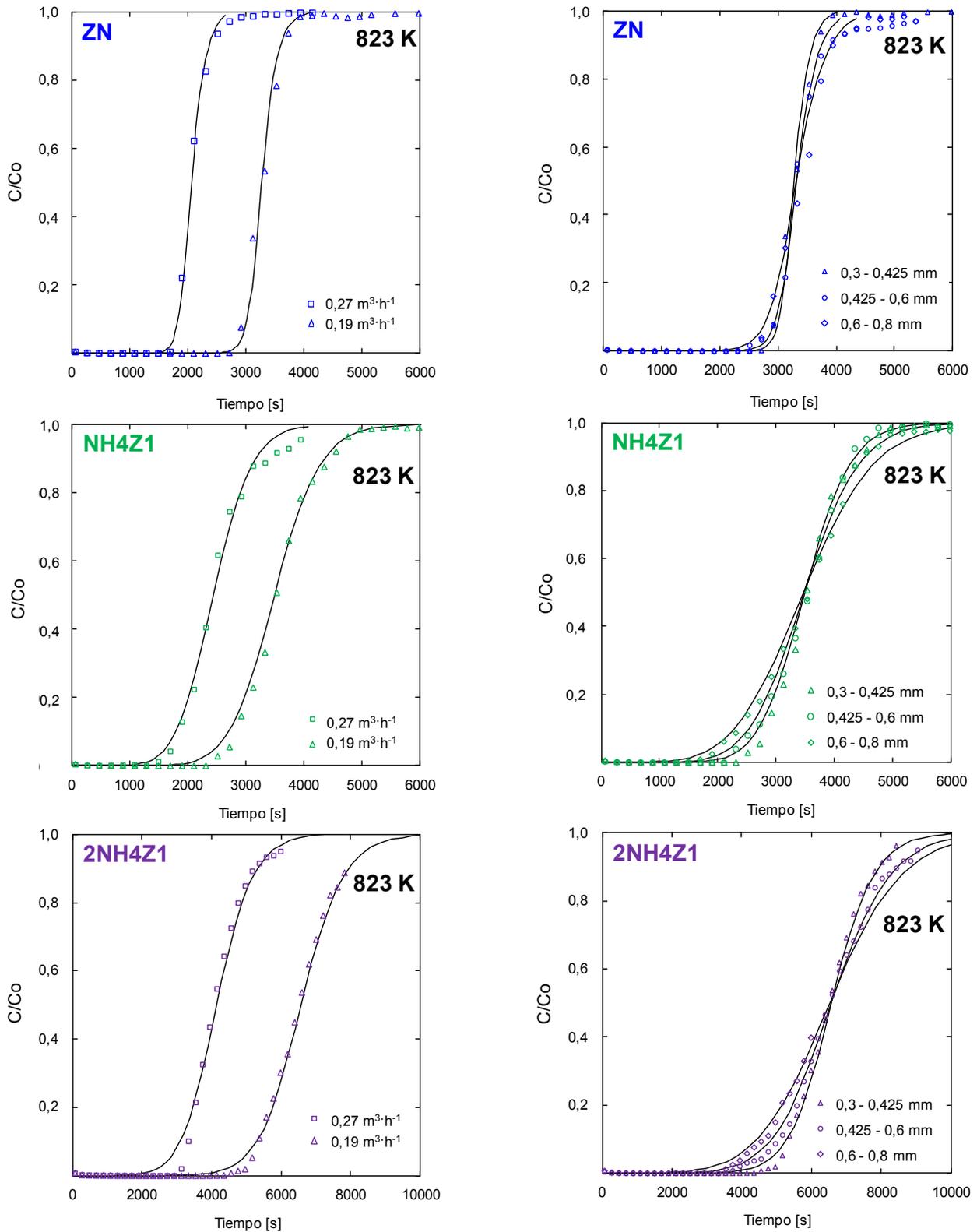


Figura 4.7. Influencia de la características superficiales de zeolitas desgasificadas a 823 K en la transferencia de materia durante la adsorción de tolueno

(—) Modelo. Cond. Exp: 50 g de zeolita, 101 kPa, 293 K, $C_{Ti0} = 22,2 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

La Figura 4.6 y la Figura 4.7, muestran los resultados experimentales (Ver anexo 4.2) y las curvas de ruptura predichas por el modelo utilizado en este estudio para las diferentes muestras de zeolitas desgasificadas a 623 K y 823 K, utilizando diferentes condiciones de flujo y tamaños de partículas. Tal como se aprecia en la figura, se obtuvo una buena regresión entre los datos experimentales y los predichos por el modelo. Para lograr esto, se hizo necesario variar el valor del coeficiente de transferencia de materia (k_p) al interior de las partículas hasta lograr el mejor ajuste entre los valores predichos y los datos experimentales.

En total acuerdo con los resultados obtenidos en las investigaciones que se mencionaron antes (Brosillon S. et al., 2001; Patton et al., 2004), el modelo propuesto se ajustó muy bien a los datos experimentales a partir de la modificación del valor del coeficiente de transferencia de materia (k_p) al interior de los poros, según se puede ver en la Figura 4.6 y Figura 4.7. Por otro lado, el coeficiente de transferencia de materia obtenido se encuentre en el mismo orden de magnitud del coeficiente de transferencia de materia en la película gaseosa alrededor de las partículas de zeolita, el cual fue estimado utilizando la correlación de Petrovic y Thodos (Brosillon S. et al., 2001) según la siguiente ecuación:

$$k_f = R_e^{0,64} S_c^{0,33} \quad (4.11)$$

Los coeficientes de materia obtenidos como resultado de la modelación de la adsorción de tolueno para las diferentes muestras de zeolitas para varias condiciones de flujo y tamaño de partículas, se muestran en la Tabla 4.3. Según se puede observar en la tabla, el mayor valor de coeficiente de transferencia de masa (k_p) al interior de los poros registrado entre todas las muestras de zeolitas, se obtuvo para la muestra 2NH4Z1. De esta forma, si se comparan los resultados obtenidos (para $F=0,19 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ y $d_p=0,3 - 0,425 \text{ mm}$) utilizando las diferentes muestras pre-tratadas a 623 K, se registró un aumento del coeficiente de transferencia de materia al interior de los poros de la siguiente forma:

$$(\text{ZN}; k_p = 0,8 \text{ s}^{-1}) < (\text{NH4Z1}; k_p = 1,8 \text{ s}^{-1}) < (2\text{NH4Z1}; k_p = 9 \text{ s}^{-1})$$

Tabla 4.3. Coeficientes de transferencia de masa para la adsorción de tolueno sobre zeolitas

Muestra	Temperatura Desgasificación	Flujo [m ³ ·h ⁻¹]	d _p [mm]	Coeficientes transferencia de masa			
				k _r × 10 ² [m·s ⁻¹]	k _p × 10 ² [s ⁻¹]		
ZN	623 K	0,08	0,3 – 0,425	0,75	0,8		
			0,25 – 0,3	1,31	1,04		
		0,19	0,3 – 0,425	1,25	0,8		
			0,425 – 0,6	1,16	0,76		
		0,27	0,6 – 0,8	1,07	0,7		
			0,3 – 0,425	1,57	0,8		
	823 K	0,19	0,3 – 0,425	1,25	0,95		
			0,425 – 0,6	1,16	0,68		
		0,27	0,6 – 0,8	1,07	0,5		
			0,3 – 0,425	1,57	0,95		
		NH4Z1	623 K	0,08	0,3 – 0,425	0,7	1,8
					0,25 – 0,3	1,31	2,38
0,19	0,3 – 0,425			1,21	1,8		
	0,425 – 0,6			1,16	1,12		
0,27	0,6 – 0,8			1,07	0,78		
	0,3 – 0,425			1,52	1,8		
823 K	0,19		0,3 – 0,425	1,21	1,5		
			0,425 – 0,6	1,08	1,25		
	0,27		0,6 – 0,8	0,98	0,8		
			0,3 – 0,425	1,57	1,5		
	2NH4Z1		623 K	0,08	0,3 – 0,425	0,71	9
					0,25 – 0,3	1,23	9
0,19		0,3 – 0,425		1,10	6		
		0,425 – 0,6		0,98	5		
0,27		0,6 – 0,8		0,98	5		
		0,3 – 0,425		1,54	9		
823 K		0,19	0,3 – 0,425	1,23	0,6		
			0,425 – 0,6	1,10	0,4		
		0,27	0,6 – 0,8	0,98	0,33		
			0,3 – 0,425	1,65	0,6		

Comparando ahora los resultados obtenidos en el caso de las muestras pre-tratadas a 823 K, en igualdad de condiciones, tenemos que:

$$(NH4Z1; k_p = 1,5 \text{ s}^{-1}) > (ZN; k_p = 0,95 \text{ s}^{-1}) > (2NH4Z1; k_p = 0,6 \text{ s}^{-1})$$

De acuerdo con lo anterior, se comprueba que como resultado del proceso de modificación y posterior tratamiento térmico a 623 K (con el cual se incrementó la cantidad de sitios ácidos de Brønsted en la superficie de las muestras de zeolitas,

según se explica en la sección 3.2 de este trabajo) se produce un efecto directo en la transferencia de materia. Este efecto se traduce en un aumento considerable del coeficiente de transferencia de materia, según se puede comprobar al comparar el valor de k_p obtenido para la muestra 2NH4Z1 desgasificada a 623 K en relación con el valor obtenido para su precursora, la zeolita natural a 623 K. Al parecer, la mejora en el coeficiente de transferencia de materia debería ser el resultado de la combinación resultante de, por un lado, un menor contenido de cationes de compensación y por otro, un mayor número de sitios ácidos de Brønsted. Un menor contenido de cationes de compensación, conllevaría a una mejor difusión del tolueno hacia el interior de los poros, donde finalmente tendría una mayor disponibilidad de sitios de Brønsted para adsorberse, con lo que se favorecería la transferencia de materia en presencia de la muestra 2NH4Z1. Es bien sabido que existe un fuerte interacción entre los sitios ácidos de Brønsted y los compuestos orgánicos volátiles (Roque-Malherbe, 2000; Roque-Malherbe y Ivanov, 2009).

Por el contrario, en el caso de las muestras pre-tratadas a 823 K, el menor valor del coeficiente de transferencia de materia (k_p) se registró en el caso de la muestra 2NH4Z1. En el caso de esta muestra, si bien registró una baja composición de cationes de compensación producto del tratamiento químico, a la vez posee una menor cantidad de sitios de Brønsted como consecuencia del tratamiento térmico a 823 K. La menor disponibilidad de sitios de Brønsted se debe a la transformación de estos últimos en sitios ácidos de Lewis durante el tratamiento térmico, según se ha reportado antes (Stöcker, 2005). De esta forma, al no existir una atracción entre las moléculas de tolueno y los sitios de Lewis, la fuerza impulsora es menor y eso influye negativamente en la transferencia de materia, trayendo como consecuencia un menor valor del coeficiente k_p . En el caso de las muestras ZN y NH4Z1, se registró que el coeficiente k_p obtenido para la muestra NH4Z1 es mayor que el obtenido para la muestra de zeolita natural. Esta mejoría, en el caso de la muestra NH4Z1, debería estar directamente relacionada con una menor composición de cationes de compensación dentro de la estructura de esta zeolita, lo que facilitaría la difusión del tolueno al interior de los poros y con ello la transferencia de masa.

Conclusiones parciales del capítulo

Las muestras desgasificadas a 623 K presentaron una mejor capacidad adsortiva hacia los compuestos orgánicos utilizados en comparación con las muestras desgasificadas a 823 K, en igualdad de condiciones experimentales. Este comportamiento, según se pudo comprobar, confirma a los sitios ácidos de Brønsted como los responsables directos de esta mejora. La incorporación de estos sitios ácidos de Brønsted como efecto del pre-tratamiento térmico a 623 K, además de incrementar la capacidad de adsorción de tolueno de las muestras de zeolita, favorece la transferencia de materia al interior de los poros, según se pudo comprobar al registrarse un incremento del coeficiente de transferencia de materia para el caso de estas muestras.

La importancia de la contribución de los sitios ácidos de Brønsted en la adsorción de compuestos orgánicos volátiles, fue evidenciada al incorporar una corriente húmeda en la corriente gaseosa de entrada, con lo que se registró una disminución considerable de la capacidad de adsorción de los compuestos orgánicos volátiles. Esta disminución se debe directamente a la competencia entre el agua y los compuestos orgánicos volátiles, por los sitios ácidos de Brønsted.

Fue posible comprobar, utilizando la técnica FTIR, la presencia de enlaces que corroboran la adsorción química entre los sitios superficiales de la zeolita (presumiblemente los sitios ácidos de Brønsted) y los compuestos orgánicos volátiles utilizados en esta investigación.

La combinación resultante de tener una menor composición de cationes de compensación y una mayor cantidad de sitios ácidos de Brønsted, logró, en el caso de la muestra 2NH4Z1 pre-tratada a 623 K, la mejor capacidad adsortiva y el mayor valor del coeficiente de transferencia de materia (k_p) de entre todas las muestras de zeolitas utilizadas en esta investigación.

Los resultados obtenidos para las curvas de ruptura predichas por el modelo LDF implementado en este estudio, proporcionaron un buen ajuste a los datos

experimentales confirmando que es posible la utilización de este modelo para la obtención de los coeficientes de transferencia de materia en la adsorción de tolueno sobre zeolita natural. Luego de obtener el coeficiente de transferencia de materia para las diferentes muestras de zeolita, es posible la predicción del comportamiento de la adsorción de tolueno en diferentes condiciones experimentales, a través de la modificación de los parámetros del modelo.

Finalmente, se comprobó que la zeolita natural Chilena luego de un tratamiento químico y térmico, pudiera ser utilizada efectivamente como material adsorbente en los diferentes procesos de eliminación de compuestos orgánicos volátiles.

Capítulo 5 . Estudio de la reacción ozono - tolueno a temperatura ambiente en presencia de zeolita natural y modificada

El alto costo energético establece una de las principales desventajas del proceso de oxidación térmica (Álvarez et al., 2004), así como los altos costos de operación en el caso de la oxidación catalítica (Núñez et al., 1993) y estos constituyen una de las principales motivaciones para la investigación y mejoramiento de los procesos de oxidación avanzada. En este campo se ha combinado el alto poder oxidante de algunas especies, como el ozono, con catalizadores específicos que poseen entre otras cualidades, una alta disponibilidad de sitios ácidos de Lewis (Oyama, 2000; Kasprzyk-Hordern et al., 2003; Kwong y Chao, 2010).

La ozonización catalítica ha sido ampliamente utilizada para la eliminación de compuestos orgánicos volátiles en bajas concentraciones (Wang et al., 2008; Guzmán-Pérez et al., 2011). Se ha reportado el uso de catalizadores de manganeso soportado sobre SiO_2 (Einaga y Ogata, 2009), así como manganeso soportado sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, TiO_2 y ZrO_2 (Einaga et al., 2010) para la ozonización catalítica de benceno. Igualmente, se estudió la ozonización catalítica de benceno utilizando magnesio soportado sobre zeolitas (Lu et al., 2006; Einaga y Futamura, 2007). Otras zeolitas sintéticas, como la NaX, NaY, 13X y la MCM-41 se han empleado de igual forma, en la ozonización catalítica de tolueno (Chao et al., 2007; Kwong et al., 2008a; Kwong et al., 2008b).

En los estudios antes mencionados, se ha resaltado la presencia del oxígeno atómico (O^\bullet) resultante de la descomposición del ozono gaseoso sobre los sitios ácidos fuertes de Lewis. Este oxígeno atómico, con un potencial de oxidación de 2.42 eV (Rodríguez et al., 2008), ha sido reconocido como el encargado de reaccionar con los compuestos orgánicos volátiles durante la ozonización avanzada (Chao et al., 2007; Einaga y Futamura, 2007; Kwong et al., 2008b).

Diversos mecanismos han sido propuestos, los cuales van desde un mecanismo Eley-Rideal donde se plantea la reacción del oxígeno atómico en la superficie del catalizador

con el tolueno de la fase gaseosa (Kwong et al., 2008b) hasta un mecanismo Langmuir-Hinshelwood donde ambos reactantes (ozono y tolueno) reaccionan luego de adsorberse en la superficie (Kwong y Chao, 2010). En consideración a lo anterior, las propiedades físico-químicas superficiales del catalizador empleado en este proceso, juegan un papel fundamental, lo que consecuentemente marca el camino a través del cual se desarrollará la ozonización catalítica (Nawrocki y Kasprzyk-Hordern, 2010).

Es por ello, que se considera extremadamente importante en cualquier estudio a realizar en esta área, evaluar la influencia de las propiedades físico-químicas superficiales del catalizador en la interacción de este con las especies químicas involucradas en la reacción del ozono con el tolueno. Con tal propósito, en este estudio fueron utilizadas diferentes muestras de zeolitas cuyas características principales se reportaron en la sección 3.1.

Los resultados obtenidos para esta etapa de la investigación se presentan en dos secciones de capítulo. Primeramente, se evalúa la influencia de las características superficiales de las zeolitas en la ozonización de muestras previamente saturadas con tolueno. Luego, en la segunda sección, se evalúa la influencia de las características superficiales de las muestras de zeolita en la reacción del ozono con el tolueno.

Sección 5.1. Estudio de la interacción del ozono sobre muestras de zeolitas previamente saturadas con tolueno.

La adsorción es una de las técnicas más utilizadas en la eliminación de compuestos orgánicos volátiles de las corrientes gaseosas emitidas en la industria química. Diversos estudios han dejado en claro lo perjudicial que son los COVs para la salud humana (Win-Shwe y Fujimaki, 2010), por lo que controlar su emisión utilizando técnicas como la adsorción es una tarea fundamental en nuestros días (Lu et al., 2006). Por otro lado, la recuperación de los adsorbentes mediante técnicas como la desorción térmica o química, es de vital importancia para el alargamiento de la vida útil de los adsorbentes, que además suelen ser bastante costosos (Weng y Hsu, 2008), en paralelo con la recuperación de algunos adsorbatos potencialmente valiosos (Chandak y Lin, 1998).

Sin embargo, no siempre es posible recuperar la capacidad adsorptiva de los adsorbentes y entonces es necesario, en dependencia del contaminante adsorbido, desecharlos o incinerarlos, según se requiera. El desecho de estos adsorbentes resulta ser, en algunos casos, extremadamente complicado al crear un problema secundario de contaminación, provocando molestias por olores desagradables o toxicidad generada por la adsorción de humedad que conlleva a la desorción de los contaminantes (Bagreev et al., 2002). En consecuencia, se necesitan tratamientos lo suficientemente efectivos para poder evitar esta contaminación secundaria (Núñez et al., 1993; Zhang, 2002). Si bien algunos tratamientos, como los de regeneración de los adsorbentes pudieran ser costosos, en general se obtiene un balance positivo al reducir el uso de adsorbentes vírgenes, aumentando con ello la sustentabilidad del mundo en que vivimos.

Actualmente, los procesos de oxidación avanzada constituyen uno de los procesos ampliamente utilizados en la regeneración de adsorbentes saturados de contaminantes. Algunos aspectos significativos de estos procesos, se mencionan en diversos estudios, como por ejemplo: la regeneración de zeolitas sintéticas saturadas con diversos compuestos orgánicos volátiles (Altare et al., 2007). De igual forma, otros estudios

destacan las ventajas del uso de elementos de alto poder oxidante, como el ozono, en la regeneración de zeolitas saturadas de compuestos orgánicos volátiles (Monneyron et al., 2003b; Álvarez et al., 2004; Chao et al., 2007; Einaga et al., 2010).

El uso de zeolitas sintéticas es cada vez más común en los procesos antes mencionados, no siendo el caso de las zeolitas naturales, donde a pesar de algunos avances, aún queda mucho por investigar en estos materiales relacionado con su potencial uso en procesos de oxidación avanzada. Teniendo en cuenta lo anterior, en esta sección se analizarán los resultados obtenidos durante la evaluación de la influencia de las características superficiales de las muestras de zeolita en el proceso de eliminación de tolueno, utilizando un proceso secuencial de adsorción-regeneración (con ozono) a temperatura ambiente.

5.1.1. Sistema Experimental

Los resultados experimentales que a continuación se exponen, fueron obtenidos en el Laboratoire de Génie Chimique (LGC) del INP-ENSIACET de la Universidad de Paul Sabatier - III en Toulouse, FR, utilizando el sistema experimental que se muestra en la Figura 5.1. Las muestras de zeolita natural y modificada fueron previamente desgasificadas, según procedimiento detallado con anterioridad (Véase página 86) y luego fueron colocadas en el adsorbedor/reactor cilíndrico con temperatura controlada a 398 K. El ozono utilizado en los experimentos fue generado *in situ* por un equipo de descarga eléctrica del tipo corona (Model 5LO Trailigaz), a partir de aire sintético seco.

Por otro lado, la corriente de tolueno gaseoso fue generada *in situ* por burbujeo de aire sintético seco en un saturador con tolueno líquido, colocado dentro de un baño termoregulado a 398 K. Estas corrientes fueron mezcladas con otra corriente de aire seco y la resultante fue dirigida hacia el lecho relleno de zeolita, según procedimiento mencionado anteriormente (Véase página 86). La concentración de tolueno a la salida del sistema (C_{Tin}) se registró *on-line* por cromatografía gaseosa utilizando un cromatografo VARIAN CP-3800 con detector FID, mientras que para el registro de la concentración de ozono gaseoso ($C_{\text{O}_3 \text{ out}}$) se ocupó un monitor de ozono BMT 963.

En aras de investigar los productos retenidos en la superficie de las zeolitas, una vez finalizados los experimentos, se tomaron muestras de las zeolitas utilizadas con las cuales se llevó a cabo una extracción líquido-sólido con metanol (Multisolvent HPLC grade ACS UV-VIS), utilizando una relación másica de $m_{\text{zeolita}}/m_{\text{metanol}}=0.25$ (Franco et al., 2012). Las muestras fueron mantenidas a 298 K y agitación constante por 48 horas previas a la toma de muestra para la realización del análisis HPLC (Brodu, 2012). La detección e identificación del tolueno y/o los productos intermedios de oxidación fue realizada según procedimiento detallado con anterioridad (Véase página 24).

En paralelo, se investigaron las características superficiales (antes y después de los experimentos de adsorción-ozonización) de las muestras de zeolitas empleadas en esta investigación por FTIR empleando un equipo Bruker Mod Tensor 27. Los espectros fueron obtenidos después de 100 escaneos con una resolución de 4 cm^{-1} , utilizando una pastilla ($\varnothing=13\text{ mm}$) de muestra (1% zeolita en bromuro de potasio).

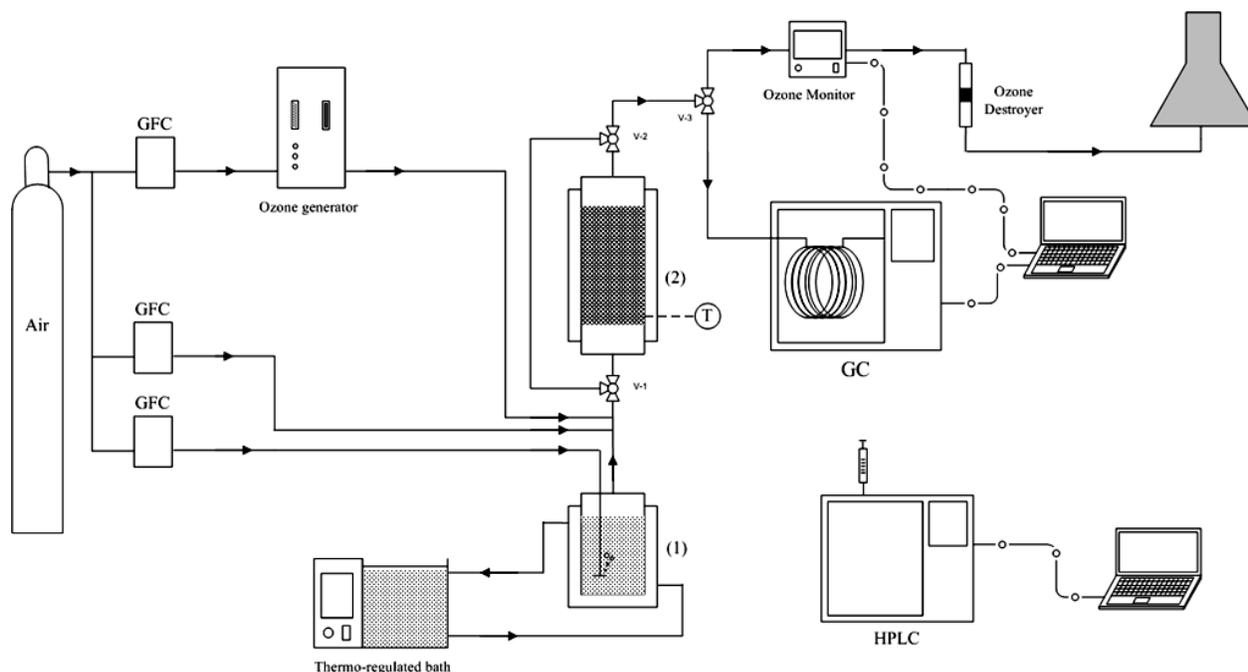


Figura 5.1. Sistema experimental utilizado en LGC, Toulouse

5.1.2. Resultados y Discusión

Las muestras de zeolitas utilizadas en esta etapa de la investigación fueron: ZN, ZH2.4, NH4Z1 y 2NH4Z1, cuyas características principales ya fueron resumidas en la Tabla 3.1. Otros resultados de las principales técnicas de caracterización, pueden consultarse en la sección 3.1 (Véase página 36). Por otro lado, utilizando la técnica de picnometría de helio se registraron los siguientes valores de densidad real de $2,30 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ (para ZN); $2,26 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ (para ZH2.4); $2,10 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ (para NH4Z1) y $2,11 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ para la muestra 2NH4Z1.

5.1.3. Estudio de la influencia de las características superficiales de las muestras de zeolita natural y modificada en la interacción del ozono con el tolueno adsorbido en superficie

La capacidad de adsorción de algunas de las muestras de zeolita utilizadas en esta etapa, ya fueron reportadas en la sección 4.2, utilizando el modelo de adsorción de Langmuir. En esta sección en particular se prefirió, en aras de complementar los resultados anteriores, expresar esta vez la capacidad de adsorción máxima por unidad de área superficial de muestra de zeolita. Los resultados obtenidos se resumen a continuación.

Tabla 5.1. Parámetros del modelo de Lagmuir para la adsorción de tolueno en muestras de zeolita

Muestra	Temperatura desgasificación	Parámetros	
		$q_m [\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}]$	$b [\text{dm}^3\cdot\mu\text{mol}^{-1}]$
ZN	623 K	1,46	27,35
ZH2.4		3,27	31,67
NH4Z1		2,22	30,06
2NH4Z1		5,22	9,27
ZN	823 K	0,55	108
ZH2.4		3,07	19,77
NH4Z1		2,76	9,02
2NH4Z1		3,09	19,29

Como se puede comprobar en la tabla anterior, en general se obtuvieron mejores resultados cuando se utilizaron las muestras de zeolitas desgasificadas previamente a 623 K. De igual forma, los resultados obtenidos en el caso de las muestras de zeolita natural indicaron la menor capacidad adsorptiva de las mismas, en relación con las muestras modificadas. Por el contrario, la mayor capacidad adsorptiva fue registrada

para la muestra de zeolita 2NH₄Z1 desgasificada a 623 K. Bajo estas condiciones experimentales, una mayor cantidad de sitios ácidos de Brønsted en la superficie de esta muestra serían los responsables de este comportamiento, tal como ha sido ampliamente abordado con anterioridad (Alejandro et al., 2012; Valdés et al., 2012).

Las muestras de zeolita natural y modificada previamente saturadas con tolueno fueron puestas en contacto con una corriente de ozono con el objetivo de analizar el efecto de las características químicas superficiales de las zeolitas en la interacción ozono-tolueno. La Figura 5.2 muestra la evolución de la concentración adimensionalizada de ozono y la temperatura del lecho relleno, durante la ozonización de las muestras de zeolita natural y modificada (Ver anexo 5.1). La concentración adimensionalizada de ozono fue calculada a partir de la concentración de ozono a la salida del adsorbedor/reactor (C_{O_3}) dividida por la concentración de ozono a la entrada ($C_{O_{30}}$). Los resultados obtenidos muestran un mayor consumo de ozono en el caso de las muestras ZN, NH₄Z1 y 2NH₄Z1 desgasificadas a 823 K. Entre todas las muestras, el mayor consumo de ozono fue registrado por la muestra 2NH₄Z1. Sin embargo, el mayor incremento de temperatura (23 K) se observó en el caso de la muestra ZH2.4 desgasificada a 623 K en comparación con las demás muestras utilizadas.

A través del proceso de regeneración con ozono empleado en esta etapa de la investigación, se tuvo como objetivo la evaluación de las características superficiales de las muestras de zeolita en la recuperación de su capacidad adsorptiva con respecto al tolueno. El comportamiento obtenido en la recuperación de la capacidad adsorptiva con respecto a la capacidad original, después de la regeneración de las muestras de zeolitas (previamente desgasificadas a 623 K) fue el siguiente: (muestra/porcentaje de recuperación)

$$\frac{ZH2.4}{57\%} > \frac{ZN}{28\%} > \frac{NH4Z1}{18\%} > \frac{2NH4Z1}{17\%}$$

Por otro lado, en el caso de las muestras desgasificadas a 823 K, el resultado obtenido fue el siguiente:

$$\frac{\text{ZH2.4}}{57\%} > \frac{2\text{NH4Z1}}{28\%} > \left\{ \frac{\text{ZN}}{22\%} ; \frac{\text{NH4Z1}}{22\%} \right\}$$

Como se puede observar, la mayor recuperación de la capacidad de adsorción se alcanzó en el caso de la muestra ZH2.4, lo que pudiera deberse principalmente al mayor aumento (23 K) de la temperatura del lecho registrado por esta muestra durante la ozonización.

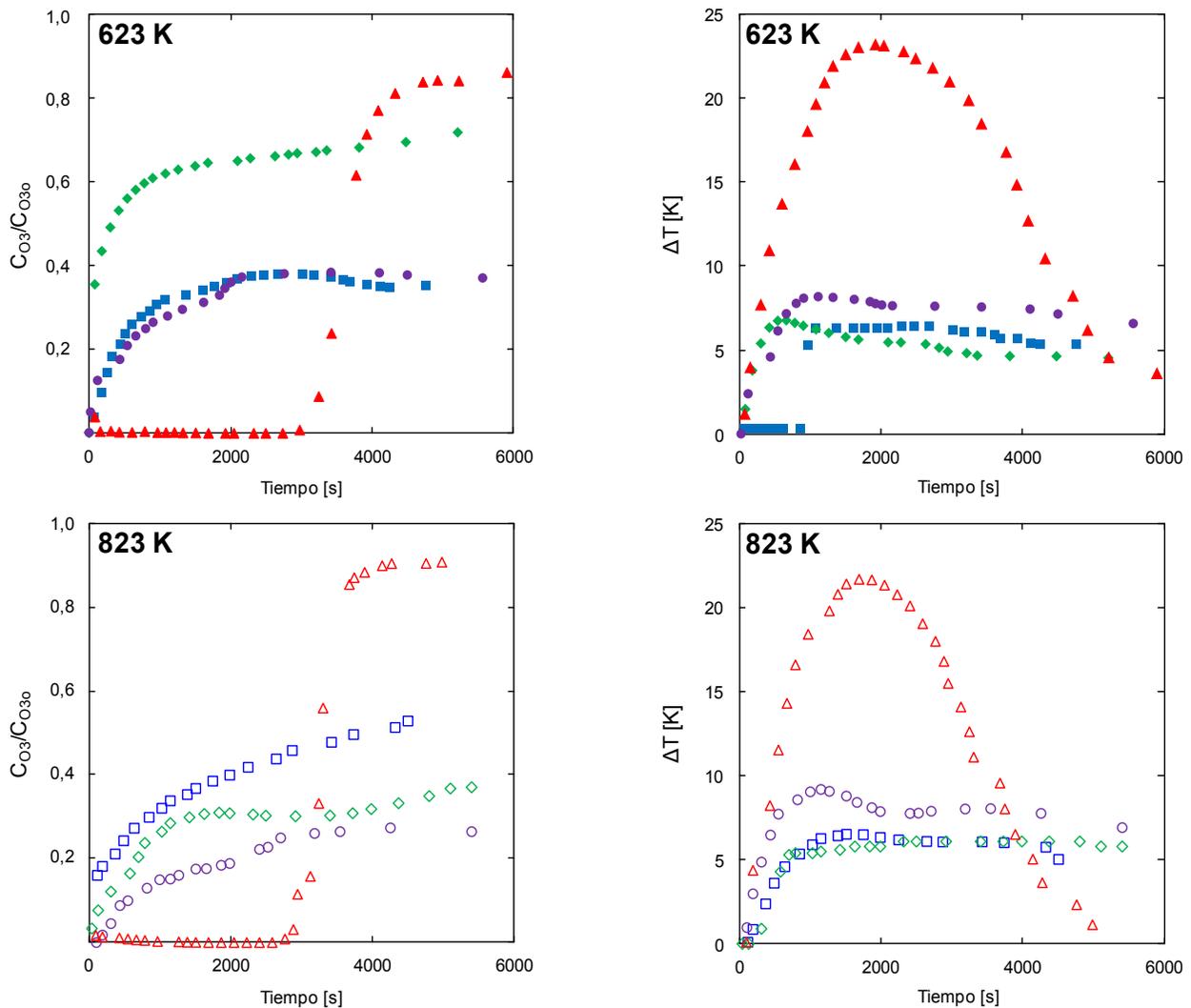


Figura 5.2. Influencia de la características superficiales de las zeolitas durante la ozonización

(■/□)NZ, (▲/△)ZH2.4, (◆/◇)NH4Z1, (●/○)2NH4Z1

Cond. Exp: $m_{\text{zeolita}}=50 \text{ g}$, $4,5 \text{ dm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, 101 kPa , $C_{O_{30}}=0.52 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 293 K

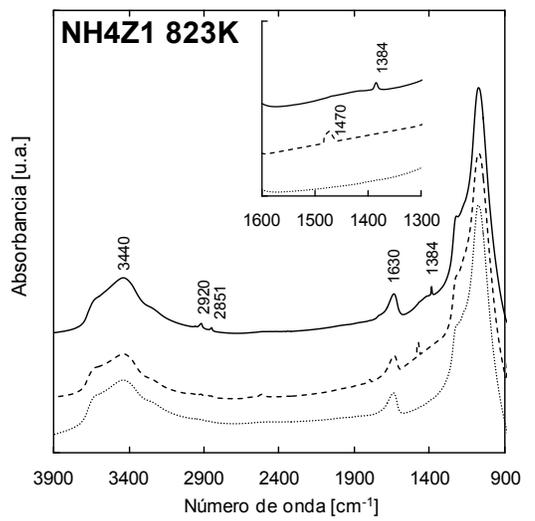
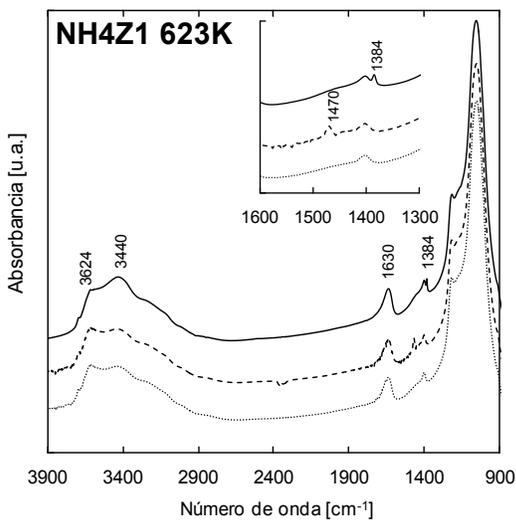
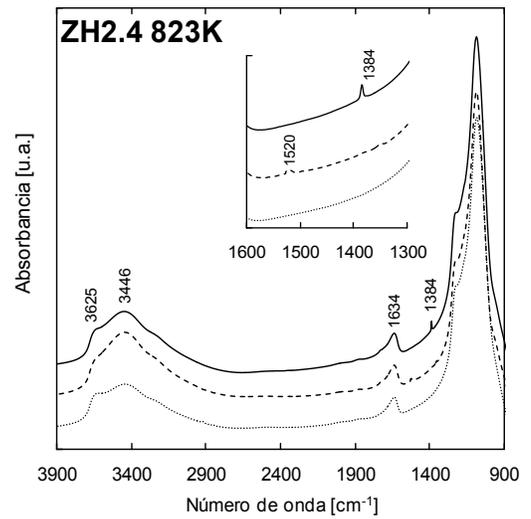
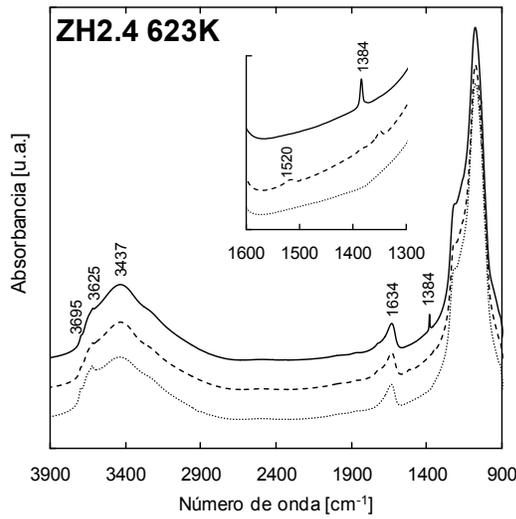
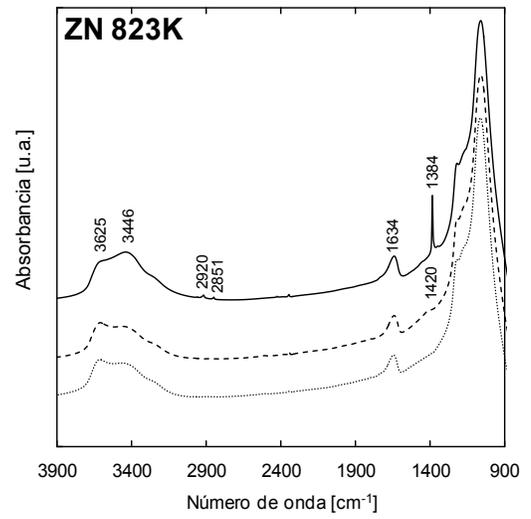
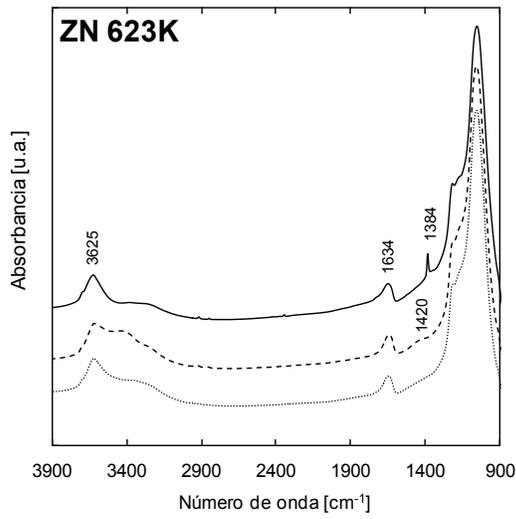
Es importante señalar que, el mayor incremento de temperatura del lecho registrada en el caso de la muestra modificada con ácido (ZH2.4), pudiera estar directamente relacionado con la contribución de la reacción exotérmica de oxidación del tolueno [$\Delta H = -901 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$] (Núñez et al., 1993). En el caso de esta muestra, la reacción de oxidación de tolueno pudo haber sido favorecida, en detrimento de la reacción de auto-descomposición del ozono [$\Delta H = -34 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$] (Oyama, 2000), por el hecho de tener una menor cantidad de sitios ácidos de Lewis como consecuencia directa del tratamiento de modificación.

Por otro lado, el mayor consumo de ozono durante esta etapa se registró para la muestra 2NH4Z1 (desgasificada a 823 K), lo cual se debe a una mayor cantidad de sitios ácidos de Lewis en la superficie de esta muestra, los cuales además participan en la oxidación del tolueno adsorbido, promover la auto-descomposición del ozono (Valdés et al., 2012).

5.1.4. Estudio FTIR de las muestras de zeolita saturadas con tolueno y luego regeneradas con ozono

Los resultados obtenidos en el estudio FTIR realizado a las muestras de zeolita desgasificadas a 623 K y 823 K (después de: el tratamiento térmico (DTT); la adsorción de tolueno (DAT) y la regeneración con ozono (DRO)), se muestran en la Figura 5.3.

El efecto de las características químicas superficiales de las muestras de zeolitas utilizadas en esta etapa, en la adsorción del tolueno y la ozonización posterior fue evidenciado, adicionalmente, con el uso de la técnica FTIR. Los espectros obtenidos en muestras de zeolitas saturadas con tolueno (línea discontinua) mostraron picos en las bandas cercanas a 1420 cm^{-1} ; 1470 cm^{-1} y 1520 cm^{-1} . En el caso de las zeolitas naturales desgasificadas a 623 K y 823 K, solamente se registró el pico a 1420 cm^{-1} . De igual forma, un pico a 1520 cm^{-1} fue observado para la muestras de zeolita modificada con ácido mientras que un pico a 1470 cm^{-1} se registró para el caso de las muestras modificadas con sulfato de amonio. Los picos en la banda de $1450 - 1540 \text{ cm}^{-1}$, con un



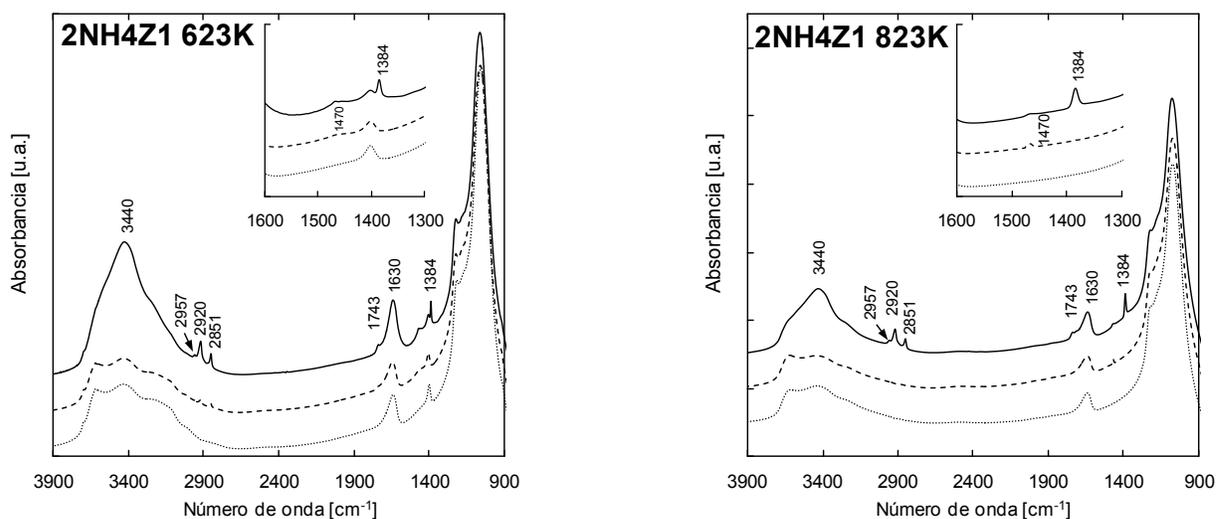


Figura 5.3. Espectros FTIR de muestras de zeolitas natural y modificada desgasificadas a 623 K y 823 K DTT (línea punteada), DAT (línea discontinua), DRO (línea sólida)

máximo en los 1477 cm^{-1} , han sido asociados en estudios anteriores, al tolueno adsorbido en zeolitas (Malherbe y Wendelbo, 2003).

De esta forma, al comparar los espectros obtenidos después del tratamiento térmico (línea punteada) y los espectros de las muestras saturadas de tolueno obtenidos (línea discontinua) se comprueba que solo fueron registrados los picos antes mencionados en las muestras saturadas de tolueno (línea discontinua). Por lo tanto, teniendo en cuenta algunos de los artículos publicados en esta temática (Malherbe y Wendelbo, 2003), no se pudiera decir que el tolueno se encontraba químicamente adsorbido en la superficie de las zeolitas utilizadas en este estudio.

Se hace necesario mencionar que los espectros obtenidos para las todas las muestras de zeolitas natural y modificada después de la interacción de estas con el ozono (línea sólida), mostraron un pico característico alrededor de la banda de 1384 cm^{-1} . Teniendo en cuenta lo anterior, este pico debería estar relacionado entonces con especies activas en la superficie de las zeolitas, específicamente con el oxígeno atómico, generado durante la descomposición del ozono en los sitios de Lewis. Una gran cantidad de

autores han asignado el pico a 1380 cm^{-1} al oxígeno atómico generado durante la descomposición del ozono en los sitios ácidos de Lewis (Bulanin et al., 1995,1997; Dhandapani y Oyama, 1997; Li y Oyama, 1998; Kasprzyk-Hordern et al., 2003; Einaga y Futamura, 2004; Einaga y Ogata, 2009). De igual forma, otros estudios han sugerido la interacción de este oxígeno atómico con compuestos orgánicos como el tolueno (Chao et al., 2007; Einaga y Futamura, 2007).

Por otro lado, los espectros registrados (línea sólida) para algunas de las muestras regeneradas con ozono, específicamente las muestras ZN 823 K, NH₄Z1 823 K, 2NH₄Z1 623 K y 2NH₄Z1 823 K, mostraron picos a 2851 y 2920 cm^{-1} y un pico a 2957 cm^{-1} para las muestras 2NH₄Z1 623 K y 2NH₄Z1 823 K. En el caso de las muestras 2NH₄Z1 los picos obtenidos registraron una mayor intensidad comparados con el obtenido en la muestra NH₄Z1 823 K. Considerando que las bandas a 2977 , 2899 y 2935 cm^{-1} corresponden a vibraciones de enlace C-H de las especies formato [HCOO] (Chen et al., 2009), los picos desplazados a 2957 , 2851 y 2920 cm^{-1} pudieran ser una evidencia de la presencia de productos intermedios de oxidación en la superficie de las zeolitas. Adicionalmente, un pico a 1743 cm^{-1} fue observado en el espectro registrado para la muestra 2NH₄Z1 regenerada con ozono. Las bandas alrededor de los 1752 cm^{-1} han sido asociadas al ácido fórmico en otros estudios (Jeon et al., 2003; Li et al., 2011).

5.1.5. Desorción e identificación de productos intermedios de oxidación por HPLC

Con el objetivo de identificar los principales productos intermedios de la ozonización de las muestras de zeolitas previamente saturadas con tolueno, se utilizó como complemento la técnica de cromatografía líquida de alta resolución. Los principales compuestos intermedios identificados por esta técnica en la superficie de las muestras de zeolitas colectadas una vez finalizada la etapa de regeneración con ozono son: ácido fórmico, acetaldehído, ácido benzoico y benzaldehído.

Los mayores niveles de ácido fórmico fueron detectados en la muestra de zeolita natural desgasificada a 623 K. De la misma forma, las mayores concentraciones de acetaldehído, ácido benzoico y benzaldehído fueron detectadas en las muestras ZH2.4

(623 K), ZN (823 K) y ZN (623 K), respectivamente. Los altos niveles de ácido fórmico, ácido benzoico y benzaldehído registrados en la ZN desgasificada a 623 K, pudieran estar relacionados con una menor generación de especies activas en la superficie en presencia de ozono, tal como se menciona anteriormente, afectando la oxidación completa del tolueno de esta muestra, tal como se mencionó anteriormente.

El acetaldehído y el benzaldehído fueron identificados en estudios anteriores, como productos intermedios de la oxidación del tolueno en presencia de zeolitas sintéticas (Chao et al., 2007). De igual forma, el ácido fórmico y el ácido benzoico han sido reportados como productos intermedios en la reacción del tolueno con el ozono (Franco et al., 2012).

Por otro lado, los niveles de tolueno adsorbido en la superficie de las muestras de zeolita se comportaron de la siguiente manera: (muestra/temperatura desgasificación)

$$\frac{\text{ZH2.4}}{623 \text{ K}} > \frac{\text{ZH2.4}}{823 \text{ K}} > \frac{\text{ZN}}{623 \text{ K}} > \frac{\text{NH4Z1}}{823 \text{ K}} > \frac{\text{ZN}}{823 \text{ K}} > \frac{\text{NH4Z1}}{623 \text{ K}} > \frac{2\text{NH4Z1}}{823 \text{ K}} > \frac{2\text{NH4Z1}}{623 \text{ K}}$$

Como se aprecia en la comparación anterior, para el caso de las muestras de zeolitas tratadas con ácido clorhídrico se registraron las mayores cantidades de tolueno adsorbido en la superficie, mientras que las menores cantidades fueron registradas en las muestras intercambiadas con sulfato de amonio. Los mayores niveles de tolueno registrados podrían ser el resultado de la combinación de, por un lado, una alta capacidad de adsorción de tolueno, y por el otro, una baja actividad catalítica en presencia del ozono. De esta forma, la mayor concentración de tolueno en superficie registrada para ZH2.4 desgasificada a 623 K, se corresponde a que esta muestra registró una alta capacidad para la adsorción de tolueno y la menor actividad catalítica frente al ozono, según se menciona en capítulos anteriores (Alejandro et al., 2011; Alejandro et al., 2012). Un razonamiento similar se puede aplicar para explicar los menores niveles de tolueno en las muestras intercambiadas con amonio, los cuales serían el resultado de una mayor actividad catalítica en estas muestras en presencia del ozono, tal como se reportó con anterioridad.

Comparando los resultados obtenidos por la técnica de cromatografía líquida con los resultados del estudio FTIR, se puede tener la seguridad de que los picos registrados a 2851 cm^{-1} , 2920 cm^{-1} , 2957 cm^{-1} y 1743 cm^{-1} definitivamente están asociados con productos intermedios de oxidación como el ácido fórmico, el acetaldehído y el benzaldehído. Tal como se discute con anterioridad, estos productos intermedios deberían ser los responsables de la pérdida de la capacidad adsorptiva de las muestras en relación al tolueno, después de la ozonización de las mismas.

Durante la ozonización de las muestras de zeolitas previamente saturadas con tolueno, se registró un aumento de la temperatura del lecho relleno, obteniéndose el mayor valor para la muestra ZH2.4. Para la misma muestra se registró el mayor valor de tolueno adsorbido en superficie después de la ozonización, así como el mayor porcentaje de recuperación de la capacidad adsorptiva para un segundo ciclo de adsorción de tolueno.

Teniendo en cuenta lo anterior, se puede resumir que el aumento de la temperatura se debe a la contribución directa de la reacción exotérmica ozono - tolueno, pero esto no significó una mayor remoción de tolueno en superficie y sí una mayor recuperación de la capacidad adsorptiva inicial en el caso particular de la muestra ZH2.4. Lo anterior puede ser el resultado de la gran área superficial de esta muestra en comparación con las demás muestras, lo que pudiera resultar en que a pesar del aumento de la temperatura durante la regeneración, todavía quede tolueno adsorbido en la superficie una vez terminada la regeneración. Otra explicación posible a este comportamiento (evidenciado con la muestra 2NH4Z1) pudiera ser la contribución de los sitios ácidos de Lewis en la auto-descomposición del ozono en estos sitios, lo cual limita la reacción del ozono gaseoso con el tolueno (menor contribución al aumento de la temperatura) al promover la formación de oxígeno atómico (con un poder oxidante superior al ozono) lo que entonces favorece la eliminación del tolueno en superficie.

Sección 5.2. Estudio de la reacción ozono - tolueno en presencia de zeolita natural y modificada

En esta sección del capítulo se exponen los principales resultados experimentales obtenidos y su posterior análisis, durante la evaluación del efecto de las características físico - químicas de las zeolitas en la reacción de ozono con el tolueno, utilizando diferentes muestras de zeolita. A partir de la zeolita natural, cuyas características fueron reportadas anteriormente (*página 21*), se generaron las muestras de zeolitas ZH2.4, NH4Z1 y 2NH4Z1 aplicando los tratamientos de modificación reportados en la Sección 3.1 (*Véase página 36*).

Los resultados de la caracterización de las muestras de zeolita natural y modificada ya han sido reportados en las secciones anteriores, por lo que no serán repetidos nuevamente, sólo se referenciarán en caso necesario. Para complementar los resultados experimentales se llevó a cabo la caracterización de los sitios ácidos superficiales de las muestras de zeolita utilizadas en esta etapa de la investigación. Esta caracterización fue posible gracias a la técnica de adsorción de piridina con seguimiento por FTIR (FTIR-pyr), según procedimiento detallado con anterioridad (*Véase página 29*).

5.2.1. Sistema experimental

Para la obtención de los datos experimentales, se ocupó el sistema experimental que se muestra en la Figura 2.1, el cual cuenta con un reactor cilíndrico de cuarzo tipo “U” en el que fueron colocados 150 mg (tamaño de partículas promedio entre 0,3 y 0,425 mm) de las diferentes muestras de zeolita utilizadas en esta etapa. En este caso, las muestras fueron desgasificadas en flujo de Ar ($100 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$) a 623 K o 823 K, según procedimiento descrito anteriormente (*Véase página 22*). Posteriormente, se enfriaron las muestras a 293 K en flujo de argón y luego se llevaron a cabo de los experimentos. El ozono y el tolueno fueron generados *in situ* a partir de aire seco de calidad instrumental y burbujeo de argón en recipiente con tolueno líquido a 261 K, respectivamente, según procedimiento descrito anteriormente.

5.2.2. Influencia de los tratamientos de modificación y térmicos sobre la acidez de las muestras de zeolita, investigada por FTIR-pyr

Como se menciona con anterioridad, una de las técnicas ampliamente reconocidas en la caracterización de los sitios ácidos de las zeolitas, es la adsorción de piridina con seguimiento por FTIR (Guisnet et al., 1997). Con el uso de esta técnica, fue posible identificar y cuantificar eficazmente la piridina adsorbida sobre los sitios ácidos de Brønsted (bandas alrededor de los 1540 cm^{-1}) y los sitios ácidos de Lewis (bandas alrededor de los 1450 cm^{-1}) y con ello determinar la cantidad de sitios ácidos de Brønsted y Lewis en la muestras de zeolitas utilizadas aquí, según se ha reportado en estudios anteriores (Jin y Li, 2009; Reddy et al., 2009; Tamura et al., 2012). La interacción de la piridina con los sitios ácidos superficiales puede ser representada de la siguiente manera, teniendo en consideración el esquema reportado por otros autores (Konan et al., 2012):

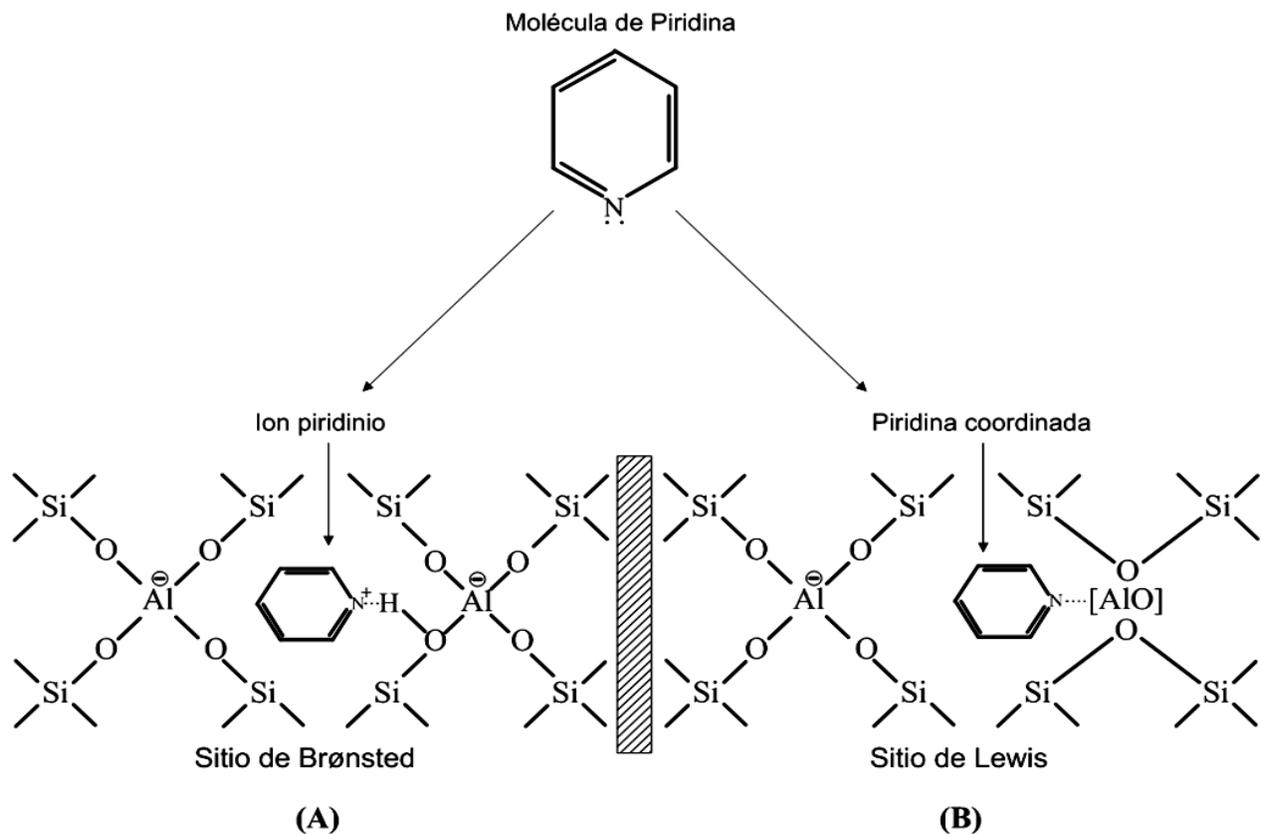


Figura 5.4. Interacción de la molécula de piridina con los sitios de Brønsted y Lewis

Adaptado a partir de: (Jin y Li, 2009; Konan et al., 2012)

Según se muestra en la Figura 5.4, la molécula de piridina puede actuar como una base de Brønsted en presencia de un sitio ácido de Brønsted (B-py). La especie resultante de esta interacción ácido-base es el ion piridinio (py-H^+). De esta forma, la concentración total de iones py-H^+ es equivalente a la cantidad de sitios ácidos de Brønsted (especies donadoras de protones) disponibles en la superficie de las zeolitas (Konan et al., 2012).

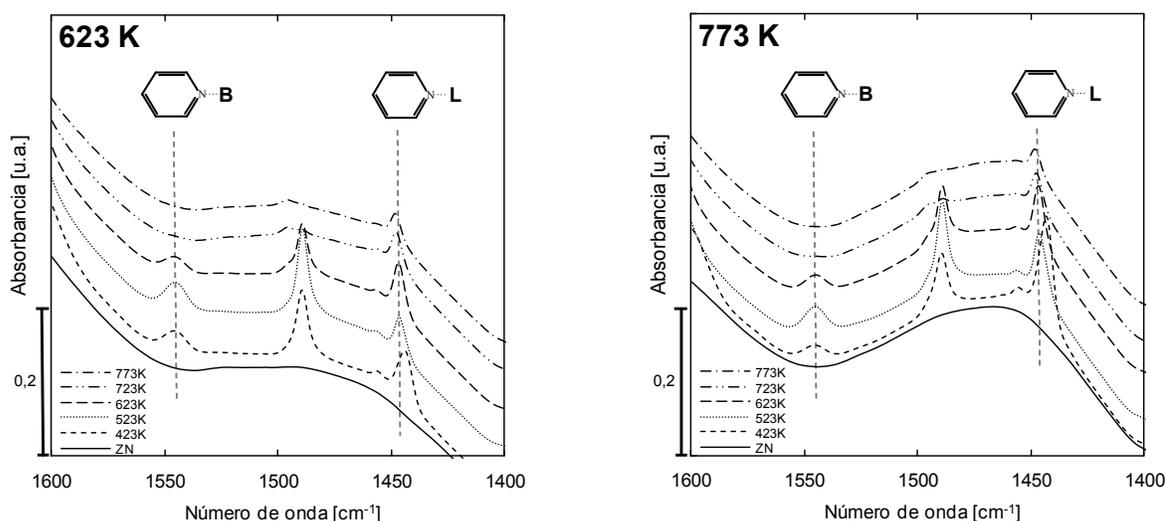
Por otro lado, la piridina tiene la capacidad adicional de comportarse como una base de Lewis siendo capaz de combinarse con un sitio ácido superficial de Lewis (de naturaleza electrofílica). Como resultado de esta combinación se obtiene la piridina coordinada (L-py) en los sitios ácidos de Lewis (aceptadores de pares de electrones). Siendo posible conocer la concentración superficial de esta especie (L-py) es posible entonces determinar la concentración de los sitios ácidos de Lewis disponibles en la superficie (Konan et al., 2012).

Para el cálculo de la concentración de sitios ácidos de Brønsted y Lewis se utilizó la ecuación (2.2), a partir de la información obtenida de los espectros infrarrojos registrados para las diferentes muestras de zeolita natural y modificada. Los resultados obtenidos durante esta etapa, se resumen en la Tabla 5.2. Es necesario precisar que las temperaturas de calentamiento (423, 523, 623, 723 y 773 K) que se muestran a la derecha de la tabla, corresponden a las temperaturas a las cuales fueron calentadas (en vacío) las muestras de zeolita luego de la adsorción de la piridina. El objetivo de este tratamiento fue la evaluación de la fortaleza de los sitios ácidos, ya que el aumento de la temperatura promueve la desorción de la piridina, por lo que los sitios que todavía son capaces de retener las moléculas de piridina a temperaturas elevadas, se corresponden con los sitios ácidos más fuertes sobre la superficie de las muestras de zeolitas (Jin y Li, 2009).

Los espectros infrarrojos (IR) registrados durante la caracterización de las muestras de zeolitas utilizando la adsorción de piridina con seguimiento por FTIR se muestran en la Figura 5.5. Como se explicó anteriormente, las muestras fueron sometidas a un

tratamiento térmico previo (temperaturas de 623 K y 773 K) y luego se registró el espectro de la muestra antes de la adsorción de piridina. Estos espectros se representan en cada figura con una línea continua y los demás espectros IR (líneas discontinuas) corresponden a aquellos registrados después de la adsorción de piridina y posterior calentamiento a vacío a diferentes temperaturas (423, 523, 623, 723 y 773 K). El objetivo principal de este calentamiento fue, evaluar la fortaleza de los sitios ácidos en la superficie de las muestras de zeolitas caracterizadas.

Unos tres picos característicos fueron observados en los espectros registrados para todas las muestras de zeolita luego de ser saturadas con piridina y posteriormente calentadas a 150°C en vacío. El primero de estos, cercano a la banda de 1450 cm^{-1} se atribuye a la piridina adsorbida en los sitios de Lewis (Baran et al., 2012; Tamura et al., 2012). De igual forma, se puede observar en la figura un segundo pico cercano a la banda de 1490 cm^{-1} , el cual según se reporta en la literatura es el resultado de la interacción de la piridina con ambos sitios (B y L) simultáneamente (Jin y Li, 2009). Debido a lo anterior, este pico no fue considerado en ninguno de los cálculos de concentración de sitios ácidos superficiales. Un tercer pico se registró en la banda cercana a los 1540 cm^{-1} , el cual fue asociado al ion piridinio adsorbido sobre los sitios de Brønsted (Jin y Li, 2009; Reddy et al., 2009) de la superficie de las muestras de zeolita.



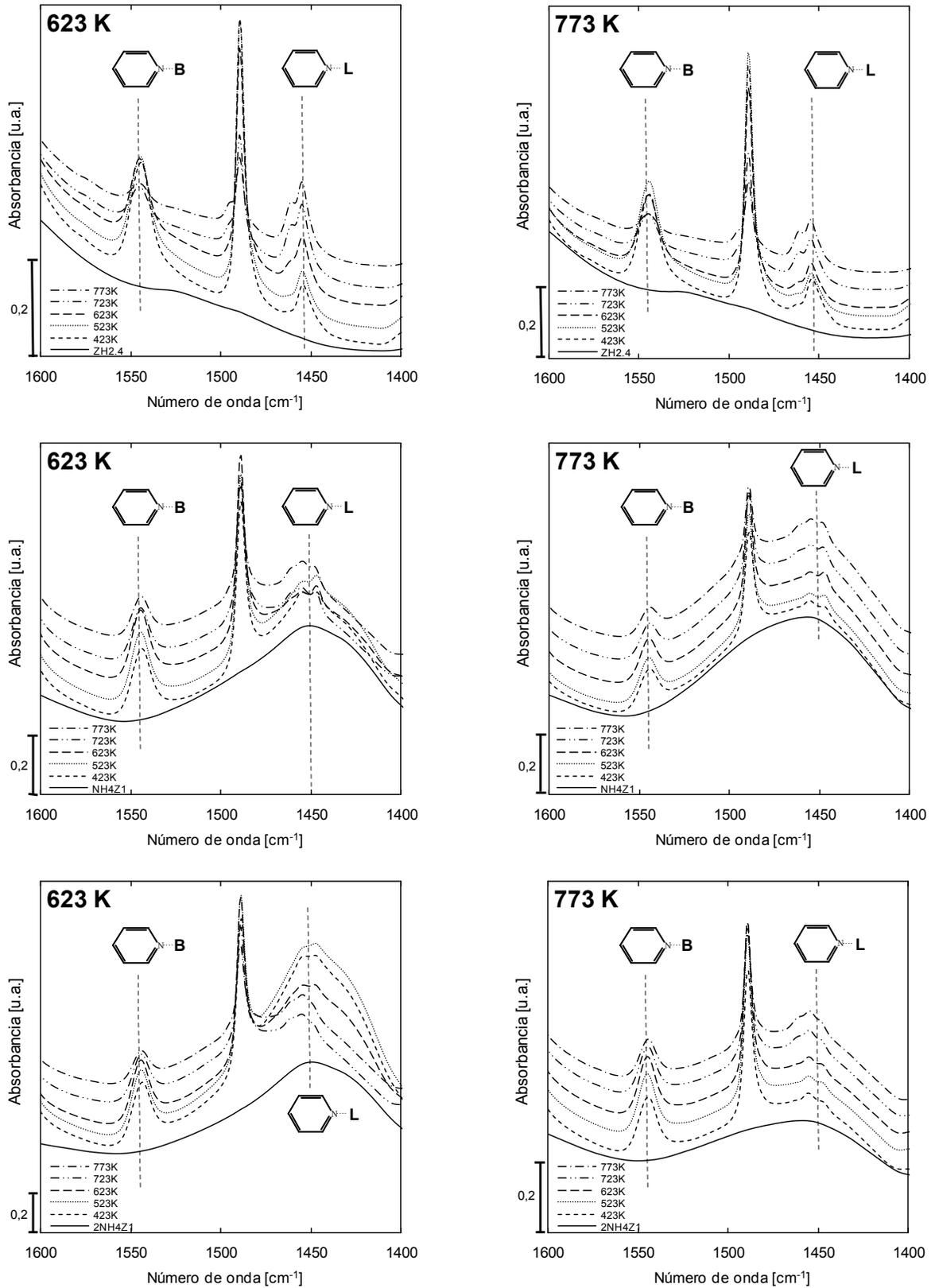


Figura 5.5. Espectros IR-pyr de muestras de zeolita natural y modificada

Según se resume en la Tabla 5.2, en el caso de las muestras de zeolita natural (ZN) y de las zeolitas modificadas por intercambio iónico con sulfato de amonio (NH₄Z1 y 2NH₄Z1), se pudo comprobar que las muestras desgasificadas previamente a 623 K

Tabla 5.2. Concentración de sitios ácidos de Brønsted y de Lewis en muestras de zeolitas

Muestra	Temperatura desgasificación [K]	Concentración [$\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$]		Temperatura Calentamiento [K]
		Sitios Brønsted	Sitios Lewis	
ZN	623	32,7	76,3	423
		52,4	48,1	523
		23,5	60,0	623
		0,7	44,4	723
		0,4	31,1	773
	773	18,8	172,9	423
		48,8	93,3	523
		26,2	91,9	623
		9,6	52,5	723
		1,4	42,8	773
ZH2.4	623	433,8	115,8	423
		383,9	104,4	523
		297,3	76,9	623
		125,7	70,2	723
		64,6	72,0	773
	773	487,6	114,2	423
		490,1	84,5	523
		368,7	76,6	623
		175,2	68,8	723
		92,9	70,3	773
NH4Z1	623	516,6	47,8	423
		514,5	43,8	523
		509,0	53,8	623
		372,6	60,0	723
		281,2	60,5	773
	773	263,2	48,4	423
		312,6	49,4	523
		266,9	91,3	623
		243,5	139,5	723
		189,0	165,0	773
2NH4Z1	623	715,6	96,3	423
		851,2	71,9	523
		723,9	69,1	623
		432,9	162,3	723
		274,5	201,9	773
	773	301,4	200,3	423
		312,6	194,1	523
		302,7	207,0	623
		233,1	260,5	723
		179,8	282,8	773

registraron una mayor cantidad de sitios ácidos de Brønsted que las muestras desgasificadas a 773 K. Por el lado contrario, estas muestras de zeolita (ZN, NH₄Z1 y

2NH₄Z1) desgasificadas a 773 K mostraron una mayor cantidad de sitios ácidos de Lewis que las desgasificadas a 623 K. Adicionalmente, la cantidad de sitios ácidos de Brønsted registrados para las muestras de zeolita desgasificadas a 623 K se comportó de la siguiente manera:



Mientras que la cantidad de sitios ácidos de Lewis registrados en el caso de las muestras desgasificadas a 773 K, registró el siguiente comportamiento:



Los comportamientos anteriores no son más que el resultado directo de las modificaciones y posterior tratamiento térmico utilizados en estas muestras de zeolita, diseñados con toda intención de generar diferentes sitios ácidos en la superficie. Los resultados obtenidos por esta técnica en particular constituyen la prueba más fehaciente de la efectividad de estos tratamientos. Por ejemplo, en el caso de la muestra 2NH₄Z1, se puede observar que la muestra desgasificada a 623 K el número de sitios de Brønsted registrado fue mayor que todas las demás muestras utilizadas, lo cual se debe principalmente a la incorporación de nuevos sitios de Brønsted como resultado de la liberación de amoníaco proveniente del amonio (NH₄⁺) incorporado en la superficie durante el intercambio iónico. Por otro lado, la cantidad de sitios de Brønsted incorporados como resultado de los tratamientos empleados en esta muestra, favoreció la generación de nuevos sitios de Lewis como resultado de la transformación de los sitios de Brønsted en sitios de Lewis durante el procedimiento de desgasificación a 823 K (Stöcker, 2005).

Finalmente, es preciso destacar la gran importancia de los resultados obtenidos con la técnica de caracterización de la acidez de las muestras de zeolitas por adsorción de piridina con seguimiento por FTIR (FTIR-pyr), los cuales avalan los resultados de caracterización obtenidos la técnica NH₃-TPD utilizada en este estudio.

La concentración de los sitios ácidos de Lewis y Brønsted, para las diferentes muestras de zeolita en cada una de las condiciones experimentales estudiadas, ya fue resumida en la Tabla 5.2. La

Figura 5.6 aborda la influencia de los tratamientos de modificación y térmicos sobre la densidad y fortaleza de los sitios ácidos de Lewis y Brønsted.

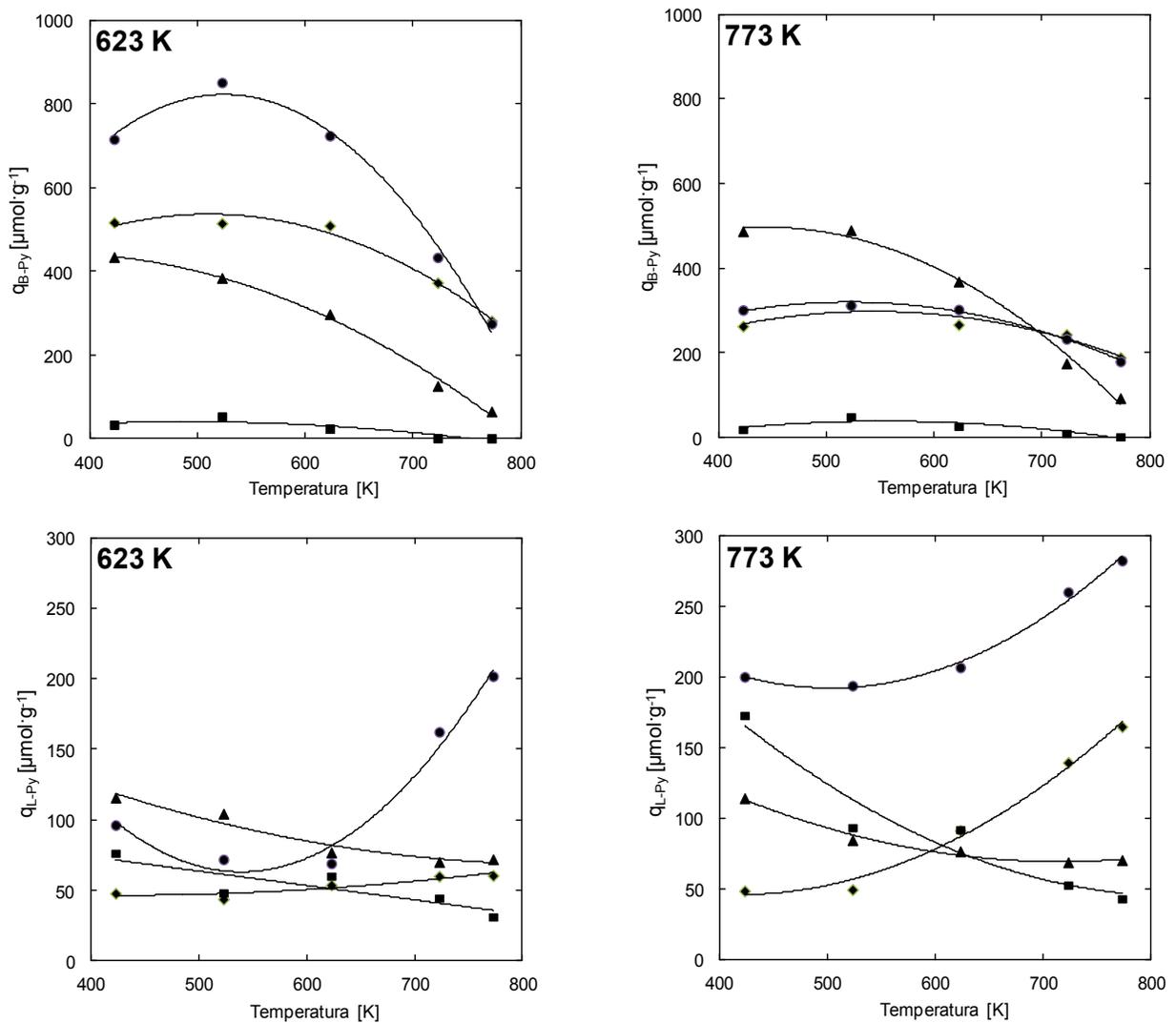


Figura 5.6. Influencia de los pre-tratamientos de modificación y térmico sobre la densidad y fortaleza de los sitios ácidos de las muestras de zeolitas, investigada por FTIR-pyr

(■)ZN, (▲) ZH2.4, (◆) NH4Z1, (●) 2NH4Z1

En la

Figura 5.6 se representa la concentración de sitios ácidos de Brønsted (q_{B-Py}) y de Lewis (q_{L-Py}) en función de la temperatura de calentamiento a la cual fueron sometidas las muestras de zeolita saturadas con piridina, previo a la obtención del espectro IR de cada una de ellas. Las figuras superiores muestran la concentración de sitios ácidos de Brønsted para las muestras de zeolita natural y modificada, desgasificadas previamente a 623 K y 773 K. Como resultado de los tratamientos previos de modificación y térmico, se pudo observar que las muestras modificadas en lo general presentaron un mayor número de sitios ácidos de Brønsted, que su precursora la zeolita natural.

En el caso de las muestras desgasificadas a 623 K, se constató que la cantidad de sitios de Brønsted incorporados a la muestra ZH2.4, como resultado del método de modificación con ácido clorhídrico (según se muestra en la ecuación (3.1) (Barrer, 1964)), es inferior a la cantidad de sitios ácidos incorporados para las muestras intercambiadas con sulfato de amonio (NH_4Z1 y $2NH_4Z1$). El mayor número de sitios ácidos de Brønsted en estas últimas muestras, se debe a la liberación de amoníaco proveniente de los iones amonio incorporados durante el intercambio iónico, lo que finalmente genera un nuevo sitio de Brønsted en la superficie (Guillemot et al., 2007), según se ha representado en la ecuación (3.4) con anterioridad. Es necesario además destacar la mayor fortaleza de estos sitios de Brønsted (incorporados a las muestras intercambiadas con amonio), según se puede comprobar en la Figura 5.6, donde la concentración de estos sitios es mayor que la concentración de los sitios obtenida para las demás muestras a altas temperaturas (723 y 773 K).

Por otro lado, se registró un aumento considerable de la cantidad de sitios ácidos de Lewis en el caso las muestras desgasificadas a 773 K, según se pudo verificar en los espectros para las muestras calentadas luego a 423 K, en comparación con la cantidad de sitios de Lewis observados en las muestras desgasificadas a 623 K, en igualdad de condiciones. Adicionalmente, otro comportamiento muy interesante fue observado en el caso de las muestras intercambiadas con amonio (NH_4Z1 y $2NH_4Z1$), donde se pudo observar que la concentración de estos sitios (q_{L-Py}) aumentó en el caso de las

muestras sometidas a altas temperaturas de calentamiento, al contrario de las muestras ZH2.4 y ZN donde la concentración de sitios de Lewis disminuyó, en igualdad de condiciones experimentales. Teniendo en cuenta los resultados anteriores, se podría afirmar que los sitios de Lewis generados a partir de la transformación de los sitios de Brønsted incorporados por intercambio iónico tienen una mayor fortaleza que los sitios ácidos de Lewis generados a partir de los sitios ácidos de Brønsted incorporados por el tratamiento ácido.

5.2.3. Estudio del efecto de las características físico químicas superficiales de la zeolita natural en la oxidación avanzada de tolueno con ozono a 293 K

El estudio del efecto de las características físico químicas superficiales de la zeolita natural en la oxidación avanzada de tolueno con ozono a 293 K se llevó a cabo utilizando el mismo reactor empleado en los estudios anteriores. Se utilizaron muestras de zeolita natural (ZN) chilena, muestras de zeolita natural modificada (NH₄Z1 y 2NH₄Z1) por intercambio iónico con sulfato de amonio (NH₄)₂SO₄ [0.1 M] y muestras modificadas (ZH2.4) por tratamiento ácido con HCl. Durante los experimentos, se registró la concentración de ozono a la salida del reactor según procedimiento (Véase *página 23*) y la concentración de tolueno por cromatografía gaseosa según procedimiento anterior (Véase *página 23*). Los flujos de trabajo fueron establecidos con controladores de flujo másico y comprobados a la salida del sistema experimental con un medidor de flujo de pompas de jabón.

Previo a la realización de los experimentos que se mencionarán a continuación, se determinaron experimentalmente las condiciones de reacción que garantizaron la ausencia de los efectos limitantes de transferencia de masa, aplicando el criterio de Madon-Boudart (Vannice, 2005). Como resultado, se fijó un flujo de trabajo de 100 cm³·min⁻¹ y un tamaño de partícula promedio entre 0,3 y 0,425 mm para los experimentos desarrollados durante esta etapa. Cabe señalar además, que se fijaron las condiciones necesarias para operar el reactor en régimen diferencial (conversión < 10%) (Fogler, 2001).

Para evidenciar la contribución de las características físico-químicas superficiales de las zeolitas en la velocidad de reacción en la ozonización catalítica de tolueno, se utilizaron varias muestras (ZN, ZH2.4, NH4Z1 y 2NH4Z1) con diferentes características superficiales, las cuales han sido presentadas, analizadas y discutidas en las secciones 3.1 y 3.2. Los resultados obtenidos durante esta etapa de la investigación se muestran en la Figura 5.7. La velocidad de reacción de consumo de tolueno fue calculada utilizando la ecuación (5.33) a partir de las conversiones registradas. Según se aprecia, las mayores velocidades (en el caso de las muestras desgasificadas previamente a 623 K en las condiciones experimentales utilizadas en este estudio) fueron obtenidas cuando se utilizaron las muestras ZH2.4 ($0,15 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$) y NH4Z1 ($0,11 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$). Por otro lado, en el caso de las muestras desgasificadas a 823 K las mayores velocidades de reacción se obtuvieron con las muestras 2NH4Z1 ($0,21 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$) y NH4Z1 ($0,13 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$).

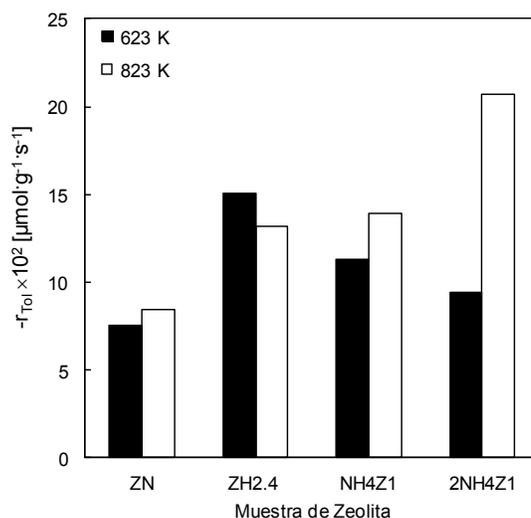


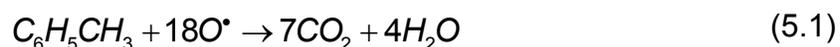
Figura 5.7. Efecto de las características superficiales de las zeolitas natural y modificada sobre la velocidad de reacción en la oxidación de tolueno con ozono

Cond. Exp.: $m_{\text{mezcla}}=150 \text{ mg}$ ((zeolita al 25% en cuarzo);) desgasificadas a 623 K y 823 K; $100 \text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$
 101 kPa , 293 K ; $C_{\text{Tin}}=42,3 \mu\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}$; $C_{\text{O}_3 \text{ in}}=3,57 \mu\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$

En general, se observó que la velocidad de reacción aumentó al utilizar muestras de zeolitas desgasificadas a 823 K en relación a la velocidad registrada cuando se utilizaron muestras desgasificadas a 623 K, con excepción solamente de la muestra

ZH2.4. Este efecto contrario debería estar relacionado con el hecho de que, una menor densidad de sitios ácidos de Lewis fue observada en el caso de la muestra ZH2.4 desgasificada a 823 K en comparación con la densidad de sitios en la muestra ZH2.4 623K. Cabe señalar que para el resto de las zeolitas, la densidad de sitios observada en muestras desgasificadas a 823 K es mayor que la registrada en muestras desgasificadas a 623 K, lo que sugiere la participación directa de los sitios ácidos de Lewis en esta reacción en particular.

La mejoría obtenida en el caso de la muestra 2NH4Z1 debería estar relacionada con la mayor cantidad de sitios ácidos de Lewis presentes en la superficie de esta muestra, luego del proceso de desgasificación a 823 K, los cuales fueron confirmados durante la caracterización de esta muestra por FTIR-pyr (Véase *Tabla 5.2*). Como se mencionó antes, los sitios ácidos de Lewis están directamente relacionados con la formación del oxígeno atómico (Bulanin et al., 1995,1997; Li y Oyama, 1998; Kasprzyk-Hordern et al., 2003; Rezaei y Soltan, 2012), y su posterior reacción con el tolueno sobre la superficie de la zeolita según se muestra a continuación (Rezaei y Soltan, 2012).



En la Figura 5.8 se vincula la densidad de sitios de Lewis de mayor fortaleza y la velocidad de reacción en la ozonización de tolueno en presencia de muestras de zeolita natural y modificada. Los marcadores llenos representan las muestras de zeolita desgasificadas a 623 K y los vacíos las muestras desgasificadas a 823 K. Según se observa, existe una tendencia (representada con la línea recta) para la mayoría de las muestras, en donde un mayor número de sitios de Lewis favorecen directamente la velocidad de reacción.

Sin embargo, el comportamiento de la muestra 2NH4Z1 desgasificada a 623 K, se aleja de la tendencia señalada en la Figura 5.8. La causa para este comportamiento recaería directamente en una gran cantidad (superior a todas las demás muestras) de sitios ácidos de Brønsted en la superficie de esta muestra. Como se menciona con

anterioridad, los sitios de Brønsted presentan una gran afinidad por el tolueno (Roque-Malherbe, 2000; Roque-Malherbe y Ivanov, 2009), lo que pudiera afectar negativamente la reacción al retener con gran fortaleza al tolueno sobre los sitios de Brønsted y de esta forma evitar el progreso de la reacción. Adicionalmente, esta muestra (2NH4Z1 623 K) registró la mayor capacidad de adsorción entre todas las muestras estudiadas, según se reportó en la sección 3.2 (Véase página 54).

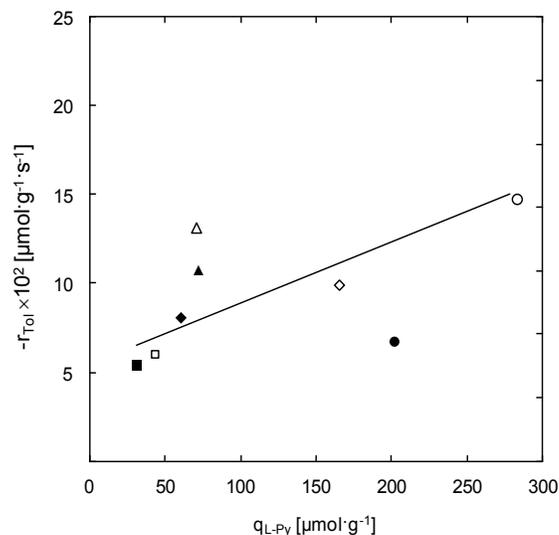


Figura 5.8. Influencia de los sitios ácidos de Lewis sobre la velocidad de reacción en la oxidación de tolueno con ozono.

Marcadores llenos (Muestras desgasificadas a 623 K); Marcadores vacíos (823 K)
 (■/□)NZ, (▲/△)ZH2.4, (◆/◇)NH4Z1, (●/○)2NH4Z1. Cond. Exp.: $m_{mezcla}=150$ mg (zeolita al 25% en cuarzo);
 $100 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$; 101 kPa, 293 K; $C_{Tol}=42,3 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$; $C_{O_3 \text{ in}}=3,57 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

Se observó además una desviación menor, en comparación a la observada con la muestra 2NH4Z1 623 K sobre la tendencia mencionada anteriormente, en el caso de la muestra ZH2.4 623 K. Este comportamiento podría ser el resultado directo de una menor interacción de estas muestras con el ozono, según fue observado en los experimentos realizados en la primera etapa y luego discutido ampliamente en la sección 3.1 (Véase página 37). Obviamente, este comportamiento afectaría directamente la descomposición del ozono para generar el oxígeno atómico necesario para la oxidación de tolueno.

Por otro lado, según se observa en la Figura 5.8, los mayores valores de velocidad de reacción fueron obtenidos cuando se utilizó la muestra 2NH4Z1 823 K, la que coincidentemente presenta el mayor número de sitios ácidos Lewis de mayor fortaleza (Véase *Tabla 5.2*). Estos sitios fuertes, según se reportó anteriormente, favorecen la descomposición del ozono gaseoso para generar el oxígeno atómico (O[•]) en detrimento de la adsorción molecular del ozono (Einaga y Futamura, 2004; Einaga y Ogata, 2009), según se discute con anterioridad en la sección 3.1 de la presente tesis de doctorado. De esta forma, un mayor número de especies de oxígeno atómico favorecen la ozonización catalítica del tolueno, de acuerdo con la ecuación (5.1) (Bulanin et al., 1995,1997; Li y Oyama, 1998; Kasprzyk-Hordern et al., 2003; Rezaei y Soltan, 2012).

5.2.4. Propuesta de mecanismo de reacción para la oxidación avanzada de tolueno con ozono a temperatura ambiente

Recientemente, la oxidación avanzada de compuestos orgánicos volátiles (como el tolueno) con ozono, ha despertado gran interés en la comunidad científica internacional, lo cual se constata en la cantidad de artículos científicos publicados al respecto (Berenjian y Khodiev, 2009; Long et al., 2011; Rezaei y Soltan, 2012; Rezaei et al., 2013). No obstante, aún quedan muchas dudas que dilucidar en cuanto al mecanismo de la reacción de ozonización del tolueno en fase gaseosa.

En la *Tabla 5.3* se resumen los valores de velocidad obtenidos experimentalmente a 293 K para diferentes concentraciones de reactivos, utilizando la muestra de zeolita 2NH4Z1 previamente desgasificada a 823 K. Para el cálculo de estas velocidades se ocupó la ecuación de diseño de un reactor flujo pistón en régimen diferencial (Fogler, 2001; Levenspiel, 2004).

$$-r_{Tol} = \frac{F_{Tol_0}}{W} X_{Tol} \quad (5.2)$$

Donde F_{Tol_0} : Flujo molar de tolueno a la entrada del reactor [$\mu\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}$]

X_{Tol} : Conversión de tolueno a la salida del reactor

W : masa de zeolita [g]

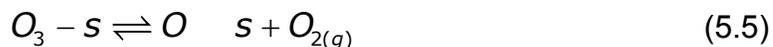
Tabla 5.3. Velocidades de reacción para la ozonización avanzada de tolueno en presencia de 2NH4Z1

Muestra	Temperatura desgasificación	Concentración [$\mu\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$]		Velocidad de reacción $-r_{\text{Tol}}$ [$\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$]
		Tolueno	Ozono	
2NH4Z1	823 K	42,36	3,57	0,207
		42,36	6,48	0,295
		42,36	6,48	0,272
		42,36	1,92	0,106
		42,36	1,12	0,057
		42,36	1,12	0,061
		42,86	1,92	0,081
		33,99	3,57	0,160
		33,85	6,43	0,253
		33,96	1,92	0,081
		50,99	3,57	0,212
		42,71	3,57	0,198
		42,36	1,79	0,081
		42,56	7,59	0,311

Estudios anteriores han propuesto que la ozonización de compuestos orgánicos volátiles como el tolueno, puede ser representada *de forma general* por la siguiente ecuación (Chao et al., 2007; Einaga y Futamura, 2007):



Se postula que la contribución principal del ozono en esta reacción de oxidación avanzada se relaciona directamente con la generación del oxígeno atómico (O^*), con un poder oxidante superior a su precursor, a través de las reacciones (5.4) y (5.5), según ha sido ampliamente señalado con anterioridad (Bulanin et al., 1995,1997; Dhandapani y Oyama, 1997; Li y Oyama, 1998; Oyama, 2000; Kasprzyk-Hordern et al., 2003; Einaga y Futamura, 2004; Chao et al., 2007; Einaga y Ogata, 2009).



Este oxígeno atómico generado en la superficie de las muestras de las zeolitas como consecuencia de la descomposición del ozono en los sitios ácidos de Lewis de mayor fortaleza, reacciona con el tolueno adsorbido en los sitios de Brønsted. La función de

los sitios de Lewis y su relación directa con la molécula de ozono fue ampliamente discutida en el capítulo tres de la presente tesis de doctorado (Véanse páginas 37 y 54).

A continuación se propone un mecanismo de reacción de tolueno y el ozono en presencia de zeolita natural chilena. Para el desarrollo del mecanismo se han tenido en cuenta las conclusiones parciales expuestas en los capítulos anteriores, principalmente aquellas relacionadas con la afinidad entre los tipos de sitios ácidos superficiales y los reactivos en la reacción de ozonización de tolueno, además de la identificación de los principales intermediarios generados durante la reacción en estudio.

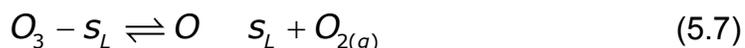
Para la propuesta de mecanismo de reacción en el presente estudio se ha considerado entonces una cinética del tipo Langmuir-Hinshelwood, donde se supone que las especies reaccionan entre sí una vez adsorbidas en los sitios activos y que además solo puede considerarse una especie adsorbida por sitio (Fogler, 2001). Teniendo en cuenta además la afinidad del tolueno por los sitios de Brønsted y la del ozono por los sitios de Lewis, lo que presupone que no existe una competencia (entre el tolueno y el ozono) por los sitios activos en la superficie, se plantea un mecanismo de doble sitio o sitio dual (Vannice, 2005).

De esta forma, con el objetivo de desarrollar una cinética capaz de considerar los supuestos anteriores, se presenta el siguiente mecanismo, en el cual se ha contemplado: la adsorción del ozono y el tolueno, la descomposición del ozono para generar el oxígeno atómico y la reacción superficial entre el tolueno y el oxígeno atómico como paso determinante de velocidad, según se detalla a continuación:

1. Adsorción del ozono.



2. Formación de oxígeno atómico y generación de oxígeno gaseoso



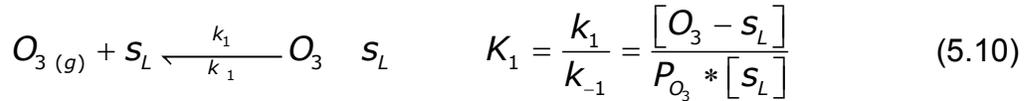
3. Adsorción del tolueno



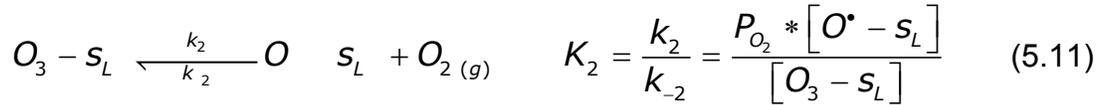
4. Reacción superficial del oxígeno atómico y el tolueno (paso determinante de velocidad)



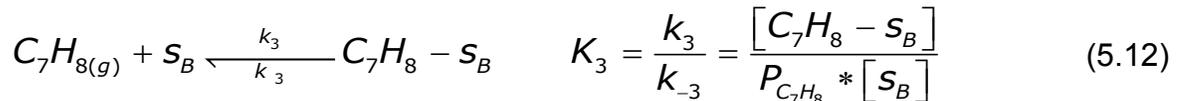
Considerando entonces el estado de cuasi-equilibrio para las demás reacciones del mecanismo propuesto, para la adsorción del ozono tenemos que:



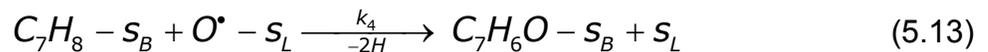
Luego para la formación del oxígeno atómico:



Y la adsorción de tolueno:



Finalmente, para la reacción superficial (paso determinante de velocidad)



De esta forma, la velocidad de descomposición del tolueno en presencia del oxígeno atómico puede expresarse como:

$$-r_{Tol} = k_4 [C_7H_8 - s_B] * [O^* - s_L] \quad (5.14)$$

Por otro lado, el balance total de sitios activos en la superficie de la zeolita se puede expresar de la siguiente manera:

$$C_t = C_{B_t} + C_{L_t} \quad (5.15)$$

Donde el balance de sitios de Brønsted queda:

$$C_{B_t} = [s_B] + [C_7H_8 - s_B] \quad (5.16)$$

y el balance de sitios de Lewis queda:

$$C_{L_t} = [s_L] + [O_3 - s_L] + [O^* - s_L] \quad (5.17)$$

Sustituyendo y reacomodando queda:

$$C_{B_t} = s_B + [C_7H_8 - s_B] \quad (5.18)$$

$$C_{B_t} = [s_B] + K_3 P_{C_7H_8} [s_B] = [s_B] (1 + K_3 P_{C_7H_8}) \quad (5.19)$$

$$[s_B] = \frac{C_{B_t}}{(1 + K_3 P_{C_7H_8})} \quad (5.20)$$

Por otro lado, para los sitios de Lewis tenemos que:

$$C_{L_t} = [s_L] + K_1 P_{O_3} [s_L] + K_1 P_{O_3} [s_L] \frac{K_2}{P_{O_2}} \quad (5.21)$$

$$C_{L_t} = [s_L] \left(1 + K_1 P_{O_3} + K_1 P_{O_3} \frac{K_2}{P_{O_2}} \right) \quad (5.22)$$

$$[S_L] = \frac{C_{L_t}}{(1 + K_1 P_{O_3} + K_1 K_2 P_{O_3} / P_{O_2})} \quad (5.23)$$

Teniendo en cuenta que el mecanismo de Langmuir-Hinshelwood establece que cada especie se adsorbe en un solo sitio, la cantidad de sitios ocupados por las especies adsorbidas es proporcional a la concentración de estas en la superficie del catalizador (Vannice, 2005).

Sustituyendo en la ecuación (5.14) queda:

$$-r_{Tol} = k_4 * K_3 * P_{C_7H_8} * [S_B] * \frac{K_2 * [O_3 - S_L]}{P_{O_2}} \quad (5.24)$$

$$-r_{Tol} = k_4 * K_3 * P_{C_7H_8} * [S_B] * \frac{K_2 * K_1 * P_{O_3} * [S_L]}{P_{O_2}} \quad (5.25)$$

$$-r_{Tol} = k_4 * K_1 K_2 K_3 * \frac{P_{C_7H_8} * P_{O_3}}{P_{O_2}} * [S_B] * [S_L] \quad (5.26)$$

Sustituyendo (5.20) y (5.23) en (5.26) queda:

$$-r_{Tol} = k_4 * K_1 K_2 K_3 * \frac{P_{C_7H_8} * P_{O_3}}{P_{O_2}} * \frac{C_{B_t}}{(1 + K_3 P_{C_7H_8})} * \frac{C_{L_t}}{(1 + K_1 P_{O_3} + K_1 K_2 P_{O_3} / P_{O_2})} \quad (5.27)$$

$$-r_{Tol} = k_4 * K_1 K_2 K_3 * C_{B_t} * C_{L_t} \frac{P_{C_7H_8} * P_{O_3} / P_{O_2}}{(1 + K_3 P_{C_7H_8})(1 + K_1 P_{O_3} + K_1 K_2 P_{O_3} / P_{O_2})} \quad (5.28)$$

Definiendo una constante de velocidad aparente (K')

$$K' = k_4 * K_1 K_2 K_3 * C_{B_t} * C_{L_t} \quad (5.29)$$

Finalmente queda:

$$-r_{Tol} = K' \frac{P_{C_7H_8} * P_{O_3} / P_{O_2}}{\left(1 + K_3 P_{C_7H_8}\right) \left(1 + K_1 P_{O_3} \left(1 + K_2 / P_{O_2}\right)\right)} \quad (5.30)$$

Considerando que las mediciones fueron realizadas en función de las concentraciones de los reactivos, se ha expresado la ecuación anterior de la siguiente forma:

$$-r_{Tol} = K' \frac{C_{C_7H_8} RT * C_{O_3} / C_{O_2}}{\left(1 + K_3 C_{C_7H_8} RT\right) \left(1 + K_1 C_{O_3} RT \left(1 + K_2 / C_{O_2} RT\right)\right)} \quad (5.31)$$

Considerando además que los experimentos se realizaron a temperatura constante se puede reacomodar la ecuación y entonces:

$$-r_{Tol} = K'' \frac{C_{C_7H_8} * C_{O_3} / C_{O_2}}{\left(1 + K'_3 C_{C_7H_8}\right) \left(1 + K'_1 C_{O_3} \left(1 + K'_2 / C_{O_2}\right)\right)} \quad (5.32)$$

Donde

$$K'' = K' RT \quad K'_3 = K_3 RT \quad K'_1 = K_1 RT \quad K'_2 = K_2 / RT \quad (5.33)$$

Como se mencionó anteriormente, la participación del oxígeno atómico en la eliminación del tolueno ha sido estudiada en varios estudios previos, destacándose entre estos el mecanismo representado en la Figura 5.9.

Una de las razones por la cual se ha propuesto este mecanismo, se basa fundamentalmente en una menor energía de disociación del enlace C-H del metil, con un valor de 3,7 eV, lo que evidentemente facilitarí su ruptura. Este valor es menor en comparación con las energías de disociación de los demás enlaces de la molécula de tolueno (enlace C-H del anillo aromático 4,3 eV; enlace C-C del metil 4,4 eV; enlace C-

C del anillo aromático 5,0-5,3 eV; doble enlace C=C del anillo 5.5 eV) lo que otorga un cierto grado de viabilidad a esta ruta de degradación (Huang et al., 2011). Por otro lado, los resultados obtenidos por HPLC (Véase página 108) confirmaron al benzaldehído, al ácido benzoico y al ácido fórmico como los principales los productos intermedios de reacción, lo cual avala de igual forma el mecanismo propuesto.

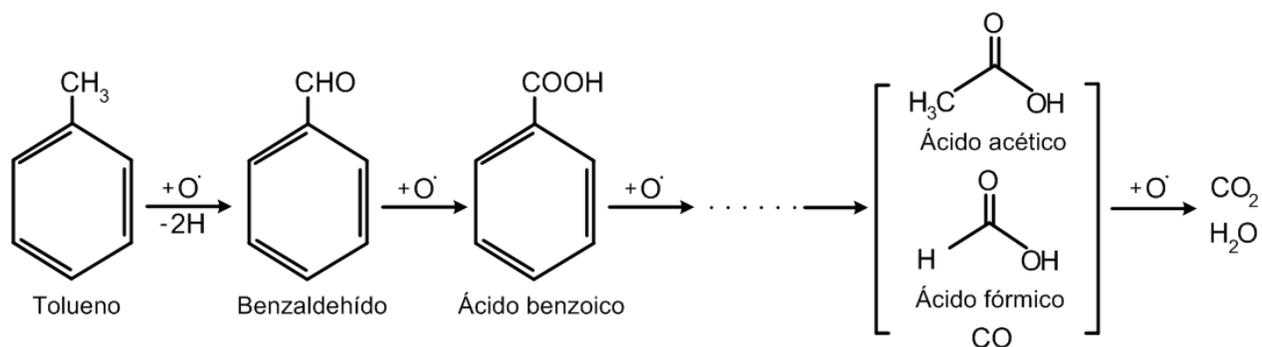


Figura 5.9. Mecanismo de degradación de tolueno en presencia de oxígeno atómico
Adaptado de: (Van Durme et al., 2007; Huang y Li, 2011; Huang et al., 2011)

En el desarrollo de las ecuaciones de velocidad que permiten dilucidar los mecanismos de reacción de las reacciones catalíticas, se han planteado varias consideraciones generales. Entre estas, la aproximación al estado estacionario (steady-state approximation (SSA)) y el paso determinante de velocidad (rate determining step (RDS)) constituyen dos de los métodos más utilizados (Hougen y Watson, 1964; Boudart, 1968).

En este trabajo se empleó el método RDS, en el cual se consideró la reacción del tolueno adsorbido con el oxígeno atómico superficial como paso determinante de velocidad, teniendo en cuenta que la reacción superficial, es la etapa controlante del 75% de las reacciones (Fogler, 2001). Por otro lado, en el método RDS se considera que las otras reacciones (aparte de la reacción determinante de velocidad) del mecanismo planteado se encuentran en un estado de cuasi-equilibrio (Vannice, 2005).

Para el cálculo de las constantes de la ecuación (5.32) se utilizó la herramienta de cálculo Solver de Microsoft Excel (Harris, 1998) a partir de las velocidades de reacción

obtenidas experimentalmente (Véase Tabla 5.3) para diferentes concentraciones de tolueno y ozono. Los resultados obtenidos se resumen en la Tabla 5.4.

Tabla 5.4. Resultados de velocidad obtenidos a partir del ajuste del mecanismo de reacción propuesto

Concentración [$\mu\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$]		Experimental	Modelo	$(r_{\text{Tol exp}} - r_{\text{Tol mod}})^2$
Tolueno	Ozono	$-r_{\text{Tol}} [\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}]$	$-r_{\text{Tol}} [\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}]$	
42,36	3,57	0,207	0,1852	0,00048
42,36	6,48	0,295	0,2875	0,00005
42,36	6,48	0,272	0,2875	0,00024
42,36	1,92	0,106	0,1050	0,00000
42,36	1,12	0,057	0,0620	0,00002
42,36	1,12	0,061	0,0620	0,00000
42,86	1,92	0,081	0,1058	0,00062
33,99	3,57	0,160	0,1601	0,00000
33,85	6,43	0,253	0,2469	0,00004
33,96	1,92	0,081	0,0907	0,00009
50,99	3,57	0,212	0,2076	0,00002
42,71	3,57	0,198	0,1862	0,00014
42,36	1,79	0,081	0,0980	0,00029
42,56	7,59	0,311	0,3139	0,00001

$$\sum_{i=1}^{14} \left(\left([-r_{\text{Tol}}]_{\text{exp}} - [-r_{\text{Tol}}]_{\text{mod}} \right)_i^2 \right) = 0,002$$

Para lograr el mejor ajuste de los datos experimentales con el modelo propuesto se utilizó el método de los mínimos cuadrados, minimizando la suma de las diferencias, al cuadrado, entre el valor experimental y el obtenido por el modelo, utilizando la metodología propuesta en otro estudio (Harris, 1998). Considerando que la presión parcial de oxígeno es mayor que la del tolueno y el ozono, los cálculos fueron realizados para un valor de concentración prácticamente constante de $1,249 \text{ mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$.

Los resultados predichos por el modelo, son validos para los siguientes valores de las constantes obtenidas utilizando el método anterior y la ecuación (5.32):

$$\begin{aligned} K'' &= 2,59 \text{ dm}^{-3}\text{g}^{-1}\text{s}^{-1} & K_3' &= 0,013 \text{ dm}^3 \cdot \mu\text{mol}^{-1} \\ K_1' &= 2,19 \text{ dm}^3 \cdot \mu\text{mol}^{-1} & K_2' &= 1,61 \mu\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \end{aligned} \quad (5.34)$$

Finalmente, sustituyendo las constantes en la ecuación (5.32) queda:

$$-r_{Tol} = 2,59 \frac{C_{C_7H_8} * C_{O_3} / C_{O_2}}{(1 + 0,013 * C_{C_7H_8}) (1 + 2,19 C_{O_3} (1 + 1,61 / C_{O_2}))} \quad (5.35)$$

Según Levenspiel (2004), al intentar predecir un mecanismo de reacción se debe escoger la ecuación más simple, con el menor número de parámetros posibles y que logre un buen ajuste a los valores experimentales. Según su criterio, en la mayoría de los casos, una ecuación con un mayor número de parámetros a ajustar solo traería una mayor complicación a la hora de calcular estos parámetros y no necesariamente aportaría una mayor comprensión del mecanismo. De igual forma, una ecuación más complicada requiere mayor cantidad de información experimental y una precisión mayor en estos datos, lo que de por sí conlleva a una complicación adicional (Levenspiel, 2004).

Por todo lo anterior, se considera que la ecuación de velocidad obtenida a partir de la propuesta de mecanismo de reacción para la ozonización avanzada del tolueno constituye una muy aceptable aproximación inicial al posible mecanismo de reacción de este proceso. En la Figura 5.10 se puede apreciar de forma gráfica el buen ajuste de los datos obtenidos mediante la aplicación del modelo propuesto y los obtenidos experimentalmente.

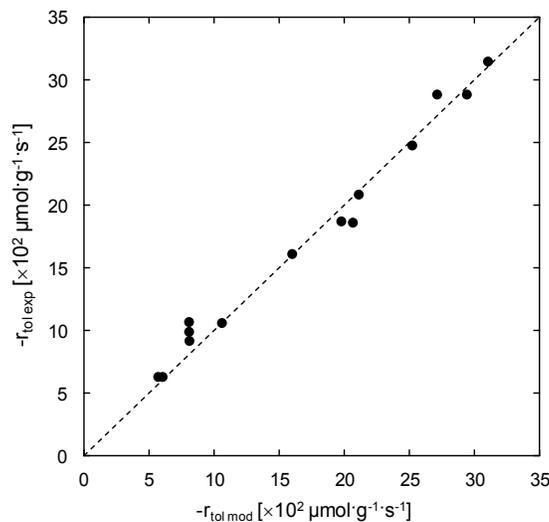


Figura 5.10. Velocidades de reacción experimental y calculada mediante modelo de reacción propuesto para la ozonización avanzada de tolueno en presencia de la muestra 2NH4Z1.

Conclusiones parciales del capítulo

Los resultados experimentales obtenidos durante esta etapa de investigación, proporcionaron las evidencias fundamentales para la formulación del posible mecanismo de reacción que pudiera regir la oxidación avanzada del tolueno en presencia de zeolita natural modificada.

La identificación de los posibles productos intermedios de reacción utilizando tanto la técnica FTIR, como la técnica de extracción con metanol y posterior análisis por HPLC, confirmaron al benzaldehído, al ácido benzoico y al ácido acético como productos intermedios en la superficie de la zeolita luego de la ozonización del tolueno. Esta confirmación permitió postular un mecanismo de reacción de entre todos los mecanismos posibles que pudieran estar presentes en este proceso de oxidación avanzada. De esta forma, se propuso la reacción del tolueno adsorbido en los sitios de Brønsted con el oxígeno atómico resultante de la descomposición del ozono en los sitios ácidos de Lewis, como paso determinante de velocidad.

Se corroboró además la influencia de las características físico-químicas de las muestras de zeolita, en la eliminación del tolueno utilizando ozono. Los sitios ácidos de Lewis fueron los responsables de la descomposición del ozono para generar el oxígeno atómico encargado de reaccionar con el tolueno. La contribución de los mencionados sitios ácidos de Lewis se evidenció en la muestra 2NH4Z1 desgasificada a 823 K, donde se lograron los mayores niveles de remoción entre las muestras evaluadas.

Conclusiones generales

- Se confirmó el rol de los sitios ácidos de Lewis de las muestras de zeolita natural y modificada, en su interacción con el ozono. La descomposición del ozono gaseoso se incrementó en las zeolitas intercambiadas con amonio, donde la densidad de los sitios ácidos es mayor, debido a la incorporación de nuevos sitios de Lewis como consecuencia de la modificación química y posterior tratamiento térmico a 823 K. Se demostró que la presencia de sitios ácidos de Lewis de mayor fortaleza en la muestra 2NH₄Z1, según se pudo comprobar por FTIR-pyr, estaría directamente relacionada con una mayor remoción de ozono al utilizar esta muestra. Conjuntamente, un bajo contenido de cationes de compensación en la estructura de la zeolita influyó positivamente en la eliminación del ozono gaseoso, facilitando la accesibilidad de las moléculas de ozono a los sitios ácidos superficiales y con ello su remoción de la corriente gaseosa.
- Las muestras de zeolitas desgasificadas previamente a 623 K presentaron una mejor capacidad adsortiva hacia los compuestos orgánicos volátiles utilizados en este estudio, en comparación con las muestras desgasificadas a 823 K, en igualdad de condiciones experimentales. Este comportamiento, según se pudo evidenciar, confirmó a los sitios ácidos de Brønsted como los responsables directos de esta mejora. La incorporación de los sitios ácidos de Brønsted en la superficie como efecto directo del pre-tratamiento de intercambio iónico y desgasificación térmica a 623 K, además de incrementar la capacidad de adsorción de tolueno de las muestras de zeolita, favoreció la transferencia de materia al interior de los poros, según se pudo evaluar utilizando el modelo de transferencia de masa utilizado en esta investigación.
- En el caso de la muestra 2NH₄Z1 desgasificada previamente a 623 K, la combinación resultante de tener una menor composición de cationes de compensación y una mayor cantidad de sitios ácidos de Brønsted, proporcionó la mejor capacidad adsortiva y el mayor valor del coeficiente de transferencia de materia (k_p) de entre todas las muestras de zeolitas utilizadas en esta investigación.

- La influencia de las características físico químicas superficiales de las muestras de zeolita natural y modificada en la oxidación avanzada del tolueno con ozono, la cual fue evaluada primero en la interacción por separado (ozono + zeolita y COVs + zeolita) y luego en el proceso de forma simultánea (ozono + COVs + zeolita), proporcionaron las evidencias indispensables que permitieron proponer el mecanismo de reacción. La afinidad, observada durante los experimentos, del ozono por los sitios de Lewis y del tolueno por los sitios de Brønsted, aportaron las bases necesarias para la propuesta del mecanismo de reacción de sitio dual desarrollada en este trabajo.
- La identificación de los productos intermedios de reacción (benzaldehído, ácido benzoico, ácido acético) en la reacción de oxidación avanzada del tolueno, permitió proponer el posible mecanismo de reacción de este proceso. De esta forma, se estableció la reacción del tolueno adsorbido con el oxígeno atómico resultante de la descomposición del ozono en los sitios ácidos de Lewis para dar lugar al benzaldehído, como paso determinante de velocidad. Se observó una alta correlación entre los valores de velocidad de reacción de consumo de tolueno obtenidos a través de la ecuación de velocidad del mecanismo propuesto y los valores de velocidad registrados experimentalmente.
- La disponibilidad de las zeolitas naturales, su bajo costo de adquisición y la relativa facilidad de las modificaciones aplicadas a las muestras de zeolitas en este estudio y su posterior implicación en la oxidación avanzada de compuestos orgánicos volátiles, abren nuevas posibilidades hacia el uso de las zeolitas naturales en los procesos relacionados con la eliminación de estos contaminantes ambientales.

Referencias

Ackley M. W., Rege S. U. y Saxena H. (2003). Application of natural zeolites in the purification and separation of gases. *Microporous and Mesoporous Materials*, **61**(1-3), 25-42.

Aguado Sierra S. (2002). Eliminación de compuestos orgánicos volátiles del ambiente interior de edificios.

<http://www.aragoninvestiga.org/files/art%C3%ADculoqu%C3%ADmicamaphre.pdf>

(Accesado en agosto 2009)

Alejandro S., Valdés H., Manero M. H. y Zaror C. A. (2012). BTX abatement using Chilean natural zeolite: The role of Bronsted acid sites. *Water Science & Technology*, **66**(8), 1759-1769.

Alejandro S., Valdés H. y Zaror C. A. (2011). Natural zeolite reactivity towards ozone: the role of acid surface sites. *Journal of Advanced Oxidation Technologies*, **14**(2), 182-189.

Altare C. R., Bowman R. S., Katz L. E., Kinney K. A. y Sullivan E. J. (2007). Regeneration and long-term stability of surfactant-modified zeolite for removal of volatile organic compounds from produced water. *Microporous and Mesoporous Materials*, **105**(3), 305-316.

Álvarez-Merino M. A., Ribeiro M. F., Silva J. M., Carrasco-Marín F. y Maldonado-Hódar F. J. (2004). Activated Carbon and Tungsten Oxide Supported on Activated Carbon Catalysts for Toluene Catalytic Combustion. *Environmental Science & Technology*, **38**(17), 4664-4670.

Álvarez P. M., Beltrán F. J., Gómez-Serrano V., Jaramillo J. y Rodríguez E. M. (2004). Comparison between thermal and ozone regenerations of spent activated carbon exhausted with phenol. *Water Research*, **38**(8), 2155-2165.

Allen S. J., Ivanova E. y Koumanova B. (2009). Adsorption of sulfur dioxide on chemically modified natural clinoptilolite. Acid modification. *Chemical Engineering Journal*, **152**(2-3), 389-395.

Anderson R. B. y Dawson P. T., "Preparation and Examination of Practical Catalyst," in R. B. Anderson (ed.), *Experimental Methods in Catalytic Research*, NY, Academic Press, 1968.

- Antunes A. P., Ribeiro M. F., Silva J. M., Ribeiro F. R., Magnoux P. y Guisnet M. (2001). Catalytic oxidation of toluene over CuNaHY zeolites: Coke formation and removal. *Applied Catalysis B: Environmental*, **33**(2), 149-164.
- Arishtirova K., Kovacheva P. y Predoeva A. (2003). Activity and basicity of BaO modified zeolite and zeolite-type catalysts. *Applied Catalysis A: General*, **243**(1), 191-196.
- Armor J. N. (1995). Review of VOCs. *Applied Catalysis B: Environmental*, **5**(3), N25-N26.
- ATSDR. (2010.). Toxic Substance Portal.
<http://www.atsdr.cdc.gov/toxfaqs/tf.asp?id=295&tid=53> (Accesado en octubre 2010)
- Ayral A., Phalippou J. y Woignier T. (1992). Skeletal density of silica aerogels determined by helium pycnometry. *Journal of Materials Science*, **27**(5), 1166-1170.
- Baek S.-W., Kim J.-R. y Ihm S.-K. (2004). Design of dual functional adsorbent/catalyst system for the control of VOC's by using metal-loaded hydrophobic Y-zeolites. *Catalysis Today*, **93-95**(575-581).
- Bagreev A., Rahman H. y Bandosz T. J. (2002). Study of regeneration of activated carbons used as H₂S adsorbents in water treatment plants. *Advances in Environmental Research*, **6**(3), 303-311.
- Baran R., Millot Y., Onfroy T., Krafft J.-M. y Dzwigaj S. (2012). Influence of the nitric acid treatment on Al removal, framework composition and acidity of BEA zeolite investigated by XRD, FTIR and NMR. *Microporous and Mesoporous Materials*, **163**(0), 122-130.
- Barcelo D. *The Handbook of Environmental Chemistry*, Springer, Leipzig, 2008, Vol. 2, p 127-177.
- Barrer R. M. (1964). Molecular sieve sorbents from clinoptilolite. *Canadian Journal of Chemistry*, **42**(1), 1480-1487.
- Barthomeuf D. y De Mallmann A. (1990). Adsorption of aromatics in NaY and AlPO₄-5. Correlation with the sorbent properties in separations. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **29**(7), 1435-1438.
- Barzetti T., Selli E., Moschetti D. y Forni L. (1996). Pyridine and ammonia as probes for FTIR analysis of solid acid catalysts. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, **92**(8), 1401-1407.

- Beauchet R., Magnoux P. y Mijoin J. (2007). Catalytic oxidation of volatile organic compounds (VOCs) mixture (isopropanol/o-xylene) on zeolite catalysts. *Catalysis Today*, **124**(3-4), 118-123.
- Bell M. L., Davis D. L., Gouveia N., Borja-Aburto V. H. y Cifuentes L. A. (2006). The avoidable health effects of air pollution in three Latin American cities: Santiago, São Paulo, and Mexico City. *Environmental Research*, **100**(3), 431-440.
- Benaliouche F., Boucheffa Y., Ayrault P., Mignard S. y Magnoux P. (2008). NH₃-TPD and FTIR spectroscopy of pyridine adsorption studies for characterization of Ag- and Cu-exchanged X zeolites. *Microporous and Mesoporous Materials*, **111**(1-3), 80-88.
- Berenjian A. y Khodiev A. (2009). How ozone can affect volatile organic compounds. *Australian Journal of Basic and Applied Sciences*, **3**(2), 385-388.
- Berlier G., Yamamoto T., Spoto G., Lamberti C., Gribov E. y Zecchina A. (2002). IR spectra of ozone adsorbed on MgO. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **4**(15), 3872-3875.
- Bhangar S., Cowlin S. C., Singer B. C., Sextro R. G. y Nazaroff W. W. (2008). Ozone Levels in Passenger Cabins of Commercial Aircraft on North American and Transoceanic Routes. *Environmental Science & Technology*, **42**(11), 3938-3943.
- Boudart M. *Kinetics of Chemical Processes*, Prentice-Hall, New Jersey, 1968, p 31-56.
- Breck D. W. *Zeolite Molecular Sieves: Structure Chemistry and Use*, Krieger Publishing Company, Malabar, FL, 1984, p
- Brodu N. *Etude d'un procédé d'ozonation avancée sur zéolithes pour le traitement des effluents organiques gazeux*. Institut National Polytechnique. Université de Toulouse, Toulouse (2012); 212. Doctorant.
- Brosillon S., Manero M.-H. y Foussard J.-N. (2001). Mass Transfer in VOC Adsorption on Zeolite: Experimental and Theoretical Breakthrough Curves. *Environmental Science & Technology*, **35**(17), 3571-3575.
- Brosillon S., Manero M. H. y Foussard J. N. (2001). Mass transfer in VOC adsorption on zeolite: Experimental and theoretical breakthrough curves. *Environmental Science & Technology*, **35**(17), 3571-3575.

- Bulanin K. M., Alexeev A. V., Bystrov D. S., Lavalley J. C. y Tsyganenko A. A. (1994). IR Study of Ozone Adsorption on SiO₂. *The Journal of Physical Chemistry*, **98**(19), 5100-5103.
- Bulanin K. M., Lavalley J. C. y Tsyganenko A. A. (1997). Infrared Study of Ozone Adsorption on CaO. *The Journal of Physical Chemistry B*, **101**(15), 2917-2922.
- Bulanin K. M., Lavalley J. C. y Tsyganenko A. A. (1995). IR spectra of adsorbed ozone. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **101**(2-3), 153-158.
- Caselli M., de Gennaro G., Saracino M. R. y Tutino M. (2009). Indoor contaminants from newspapers: VOCs emissions in newspaper stands. *Environmental Research*, **109**(2), 149-157.
- Collignon F. y Poncelet G. (2001). Comparative Vapor Phase Synthesis of ETBE from Ethanol and Isobutene over Different Acid Zeolites. *Journal of Catalysis*, **202**(1), 68-77.
- Corma A. y García H. (2002). Lewis Acids as Catalysts in Oxidation Reactions: From Homogeneous to Heterogeneous Systems. *Chemical Reviews*, **102**(10), 3837-3892.
- Corrigan T. E. (1955a). Catalytic vapor phase reactions - I. *Chemical Engineering*, **62**(January), 190-202.
- Corrigan T. E. (1955b). Catalytic vapor phase reactions - II. *Chemical Engineering*, **62**(February), 195-200.
- Cox L. (1999). Seleccionando un sistema de adsorción para COV: ¿CARBÓN, ZEOLITA, O POLÍMEROS?
www.epa.gov/ttn/catc/dir2/fadsorbs.pdf (Accesado en septiembre 2009)
- Cruciani G. (2006). Zeolites upon heating: Factors governing their thermal stability and structural changes. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **67**(9-10), 1973-1994.
- Curi A., Granda W. J. V., Lima H. M. y Sousa W. T. (2006). Las Zeolitas y su Aplicación en la Descontaminación de Efluentes Mineros. *Información tecnológica*, **17**(6), 111-118.
- Chandak M. V. y Lin Y. S. (1998). Hydrophobic Zeolites as Adsorbents for Removal of Volatile Organic Compounds from Air. *Environmental Technology*, **19**(9), 941 - 948.
- Chao C. Y. H., Kwong C. W. y Hui K. S. (2007). Potential use of a combined ozone and zeolite system for gaseous toluene elimination. *Journal of Hazardous Materials*, **143**(1-2), 118-127.

- Chen T., Men A., Sun P., Zhou J., Yuan Z., Guo Z., Wang J., Ding D. y Li H. (1996). Lewis acid sites on dehydroxylated zeolite HZSM-5 studied by NMR and EPR. *Catalysis Today*, **30**(1-3), 189-192.
- Chen X.-M., Yang X.-F., Zhu A.-M., Fan H.-Y., Wang X.-K., Xin Q., Zhou X.-R. y Shi C. (2009). In situ DRIFTS study on the partial oxidation of ethylene over Co-ZSM-5 catalyst. *Catalysis Communications*, **10**(5), 428-432.
- Cheng X.-w., Zhong Y., Wang J., Guo J., Huang Q. y Long Y.-c. (2005). Studies on modification and structural ultra-stabilization of natural STI zeolite. *Microporous and Mesoporous Materials*, **83**(1-3), 233-243.
- Chikazawa M. y Takei T., "Specific Surface Area," *Powder Technology Handbook, Third Edition*, CRC Press, 2006.
- Christidis G. E., Moraetis D., Keheyany E., Akhalbedashvili L., Kekelidze N., Gevorkyan R., Yeritsyan H. y Sargsyan H. (2003). Chemical and thermal modification of natural HEU-type zeolitic materials from Armenia, Georgia and Greece. *Applied Clay Science*, **24**(1-2), 79-91.
- Dadvand P., Rankin J., Rushton S. y Pless-Mullooli T. (2011). Ambient air pollution and congenital heart disease: A register-based study. *Environmental Research*, **111**(3), 435-441.
- de Lucas A., Canizares P., Durán A. y Carrero A. (1997). Dealumination of HZSM-5 zeolites: Effect of steaming on acidity and aromatization activity. *Applied Catalysis A: General*, **154**(1-2), 221-240.
- Delgado J. A., Uguina M. A., Sotelo J. L. y Ruíz B. (2006). Modelling of the fixed-bed adsorption of methane/nitrogen mixtures on silicalite pellets. *Separation and Purification Technology*, **50**(2), 192-203.
- DeMore W. B. y Raper O. (1964). Hartley Band Extinction Coefficients of Ozone in the Gas Phase and in Liquid Nitrogen, Carbon Monoxide, and Argon. *The Journal of Physical Chemistry*, **68**(2), 412-414.
- Dhandapani B. y Oyama S. T. (1997). Gas phase ozone decomposition catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, **11**(2), 129-166.

- Díaz E., Ordóñez S., Vega A. y Coca J. (2005a). Catalytic combustion of hexane over transition metal modified zeolites NaX and CaA. *Applied Catalysis B: Environmental*, **56**(4), 313-322.
- Díaz E., Ordóñez S., Vega A. y Coca J. (2005b). Evaluation of different zeolites in their parent and protonated forms for the catalytic combustion of hexane and benzene. *Microporous and Mesoporous Materials*, **83**(1-3), 292-300.
- Einaga H. y Futamura S. (2004). Catalytic oxidation of benzene with ozone over alumina-supported manganese oxides. *Journal of Catalysis*, **227**(2), 304-312.
- Einaga H. y Futamura S. (2007). Catalytic oxidation of benzene with ozone over Mn ion-exchanged zeolites. *Catalysis Communications*, **8**(3), 557-560.
- Einaga H. y Ogata A. (2009). Benzene oxidation with ozone over supported manganese oxide catalysts: Effect of catalyst support and reaction conditions. *Journal of Hazardous Materials*, **164**(2-3), 1236-1241.
- Einaga H., Teraoka Y. y Ogat A. (2010). Benzene oxidation with ozone over manganese oxide supported on zeolite catalysts. *Catalysis Today*, **164**(1), 571-574.
- Elanany M., Koyama M., Kubo M., Broclawik E. y Miyamoto A. (2005). Periodic density functional investigation of Lewis acid sites in zeolites: relative strength order as revealed from NH₃ adsorption. *Applied Surface Science*, **246**(1-3), 96-101.
- Elizalde-González M. P. y Pérez-Cruz M. A. (2007). Interaction between organic vapors and clinoptilolite-mordenite rich tuffs in parent, decationized, and lead exchanged forms. *Journal of Colloid and Interface Science*, **312**(2), 317-325.
- Emeis C. A. (1993). Determination of Integrated Molar Extinction Coefficients for Infrared Absorption Bands of Pyridine Adsorbed on Solid Acid Catalysts. *Journal of Catalysis*, **141**(2), 347-354.
- Englert A. H. y Rubio J. (2005). Characterization and environmental application of a Chilean natural zeolite. *International Journal of Mineral Processing*, **75**(1-2), 21-29.
- Evangelista V., Hernández M. Á. y Portillo R. (2009). Tratamiento químico de clinoptilolita natural para la adsorción de gases contaminantes de bajo peso molecular. http://www.uaemex.mx/Red_Ambientales/docs/memorias/Extenso/TA/EC/TAC-56.pdf (Accesado en enero 2013)
- Evans L. B. (2000). Controles de COV. Antorchas.

<http://www.epa.gov/ttn/catc/dir2/cs3-2ch1-s.pdf> (Accesado en noviembre 2009)

Farkas A., Rozic M. y Barbaric-Mikocevic Z. (2005). Ammonium exchange in leakage waters of waste dumps using natural zeolite from the Krapina region, Croatia. *Journal of Hazardous Materials*, **117**(1), 25-33.

Fogler H. S. *Elementos de Ingeniería de las Reacciones Químicas*. 3era ed., Prentice Hall México, 2001, p 223-280.

Franco M., Chairez I., Poznyak T. y Poznyak A. (2012). BTEX decomposition by ozone in gaseous phase. *Journal of Environmental Management*, **95**(0), S55-S60.

Ghiaci M., Abbaspur A., Kia R. y Seyedeyn-Azad F. (2004). Equilibrium isotherm studies for the sorption of benzene, toluene, and phenol onto organo-zeolites and as-synthesized MCM-41. *Separation and Purification Technology*, **40**(3), 217-229.

Godelitsas A. y Armbruster T. (2003). HEU-type zeolites modified by transition elements and lead. *Microporous and Mesoporous Materials*, **61**(1-3), 3-24.

Gott T. y Oyama S. T. (2009). A general method for determining the role of spectroscopically observed species in reaction mechanisms: Analysis of coverage transients (ACT). *Journal of Catalysis*, **263**(2), 359-371.

Greenspan L. (1977). Humidity Fixed Points of Binary Saturated Aqueous Solutions. *Journal of Research of the National Bureau of Standards-A. Physics and Chemistry*, **81A**(1), 89-96.

Gregg S. J., Sing, K.S.W *Adsorption, Surface Area and Porosity*, Academic Press, Londres, 1982, p 371.

Guillemot M., Mijoin J., Mignard S. y Magnoux P. (2007). Volatile organic compounds (VOCs) removal over dual functional adsorbent/catalyst system. *Applied Catalysis B: Environmental*, **75**(3-4), 249-255.

Guisnet M., Ayrault P., Coutanceau C., Fernanda Alvarez M. y Datka J. (1997). Acid properties of dealuminated beta zeolites studied by IR spectroscopy. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, **93**(8), 1661-1665.

Guisnet M., Dégé P. y Magnoux P. (1999). Catalytic oxidation of volatile organic compounds 1. Oxidation of xylene over a 0.2 wt% Pd/HFAU(17) catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, **20**(1), 1-13.

Gutiérrez M. T. O. (2003). Zeolitas. Características y propiedades.

[http://www.ua.es/grupo/lma/web%20cyted/publicaciones/cyted%20librotallerV/II.1%20Teresa%20Olguin\(PDF\).pdf](http://www.ua.es/grupo/lma/web%20cyted/publicaciones/cyted%20librotallerV/II.1%20Teresa%20Olguin(PDF).pdf) (Accesado en noviembre 2009)

Guzmán-Pérez C. A., Soltan J. y Robertson J. (2011). Kinetics of catalytic ozonation of atrazine in the presence of activated carbon. *Separation and Purification Technology*, **79**(1), 8-14.

Hameed B. H., Tan I. A. W. y Ahmad A. L. (2008). Adsorption isotherm, kinetic modeling and mechanism of 2,4,6-trichlorophenol on coconut husk-based activated carbon. *Chemical Engineering Journal*, **144**(2), 235-244.

Hansen C. A., Barnett A. G., Jalaludin B. B. y Morgan G. G. (2009). Ambient Air Pollution and Birth Defects in Brisbane, Australia. *Plos One*, **4**(4),

Harling A. M., Glover D. J., Whitehead J. C. y Zhang K. (2009). The role of ozone in the plasma-catalytic destruction of environmental pollutants. *Applied Catalysis B: Environmental*, **90**(1-2), 157-161.

Harris D. C. (1998). Nonlinear least-squares curve fitting with Microsoft Excel Solver. *Journal of chemical education*, **75**(1), 119.

Hegde S. G., Kumar R., Bhat R. N. y Ratnasamy P. (1989). Characterization of the acidity of zeolite Beta by FTi.r. spectroscopy and t.p.d. of NH₃. *Zeolites*, **9**(3), 231-237.

Hernández M., Rojas F., Lara V., Portillo R., Castelán R., Pérez G. y Salas R. (2010). Estructura porosa y propiedades estructurales de mordenita y clinoptilolita. *Superficies y Vacío*, **23**(51-56).

Hernández M. A., Rojas F. y Lara V. H. (2000). Nitrogen-sorption characterization of the microporous structure of clinoptilolite-type zeolites. *Journal of Porous Materials*, **7**(4), 443-454.

Hougen O. A. y Watson K. M. *Kinetics and Catalysis*. 10th ed., John Wiley & Sons, New York, 1964, p 902-973.

Huang H. y Li W. (2011). Destruction of toluene by ozone-enhanced photocatalysis: Performance and mechanism. *Applied Catalysis B: Environmental*, **102**(3-4), 449-453.

Huang H., Ye D., Leung D. Y. C., Feng F. y Guan X. (2011). Byproducts and pathways of toluene destruction via plasma-catalysis. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **336**(1-2), 87-93.

ICDD. (2011). International Center for Diffraction Data. Powder Diffraction File.

<http://www.icdd.com/> (Accesado en abril 2011)

ISO. (2000). Norma ISO 12571:2000. Hygrothermal performance of building materials and products - Determination of hygroscopic sorption properties.

http://www.iso.org/iso/catalogue_detail.htm?csnumber=2408 (Accesado en octubre 2009)

Iwai Y., Oka N. y Yamanishi T. (2009). Influence of framework silica-to-alumina ratio on the water adsorption and desorption characteristics of MHI-CaX/CaY zeolite. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **70**(5), 881-888.

Jacobs P. A., Uytterhoeven J. B. y Beyer H. K. (1979). Some unusual properties of activated and reduced AgNaA zeolites. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*, **75**(0), 56-64.

Jensen N. K., Rufford T. E., Watson G., Zhang D. K., Chan K. I. y May E. F. (2012). Screening Zeolites for Gas Separation Applications Involving Methane, Nitrogen, and Carbon Dioxide. *Journal of Chemical & Engineering Data*, **57**(1), 106-113.

Jeon J. Y., Kim H. Y. y Woo S. I. (2003). Mechanistic study on the SCR of NO by C₃H₆ over Pt/V/MCM-41. *Applied Catalysis B: Environmental*, **44**(4), 301-310.

Jia C., Batterman S. y Godwin C. (2008). VOCs in industrial, urban and suburban neighborhoods, Part 1: Indoor and outdoor concentrations, variation, and risk drivers. *Atmospheric Environment*, **42**(9), 2083-2100.

Jin F. y Li Y. (2009). A FTIR and TPD examination of the distributive properties of acid sites on ZSM-5 zeolite with pyridine as a probe molecule. *Catalysis Today*, **145**(1-2), 101-107.

Joly A. y Perrard A. (2009). Linear driving force models for dynamic adsorption of volatile organic compound traces by porous adsorbent beds. *Mathematics and Computers in Simulation*, **79**(12), 3492-3499.

Karge H., Weitkamp J., B.Nagy J., Aiello R., Giordano G., Katovic A., Testa F., Kónya Z. y Kiricsi I., "Isomorphous Substitution in Zeolites," *Characterization II*, Springer Berlin / Heidelberg, 2007.

Karge H. G., "Characterization of zeolites," in J. Weitkamp and L. Pupe (eds.), *Catalysis and Zeolites: Fundamentals and Application*, Berlin, Springer-Verlag, 1999.

- Kasprzyk-Hordern B., Ziólek M. y Nawrocki J. (2003). Catalytic ozonation and methods of enhancing molecular ozone reactions in water treatment. *Applied Catalysis B: Environmental*, **46**(4), 639-669.
- Khanna R., Seinfeld J. H., James Wei J. L. A. K. B. B. M. M. D. y John H. S., "Mathematical Modeling of Packed Bed Reactors: Numerical Solutions and Control Model Development," *Advances in Chemical Engineering*, Academic Press, 1987.
- Kim D., Cai Z. y Sorial G. A. (2006). Determination of gas phase adsorption isotherms--a simple constant volume method. *Chemosphere*, **64**(8), 1362-1368.
- Kingsley M. L. y Davidson J. H. (2006). Adsorption of toluene onto activated carbons exposed to 100 ppb ozone. *Carbon*, **44**(3), 560-564.
- Konan K. L., Peyratout C., Smith A., Bonnet J. P., Magnoux P. y Ayrault P. (2012). Surface modifications of illite in concentrated lime solutions investigated by pyridine adsorption. *Journal of Colloid and Interface Science*, **382**(1), 17-21.
- Konova P., Stoyanova M., Naydenov A., Christoskova S. y Mehandjiev D. (2006). Catalytic oxidation of VOCs and CO by ozone over alumina supported cobalt oxide. *Applied Catalysis A: General*, **298**(109-114).
- Kovacheva P., Predoeva A., Arishtirova K. y Vassilev S. (2002). Oxidative methylation of toluene with methane using X zeolite catalyst modified with alkali earth oxides. *Applied Catalysis A: General*, **223**(1-2), 121-128.
- Krishna R. y Baur R. (2003). Modelling issues in zeolite based separation processes. *Separation and Purification Technology*, **33**(3), 213-254.
- Kuleyin A. (2007). Removal of phenol and 4-chlorophenol by surfactant-modified natural zeolite. *Journal of Hazardous Materials*, **144**(1-2), 307-315.
- Kulkarni A. P. y Muggli D. S. (2006). The effect of water on the acidity of TiO₂ and sulfated titania. *Applied Catalysis A: General*, **302**(2), 274-282.
- Kwong C. W. y Chao C. Y. H. (2010). Fly-ash products from biomass co-combustion for VOC control. *Bioresource Technology*, **101**(3), 1075-1081.
- Kwong C. W., Chao C. Y. H., Hui K. S. y Wan M. P. (2008a). Catalytic Ozonation of Toluene Using Zeolite and MCM-41 Materials. *Environmental Science & Technology*, **42**(22), 8504-8509.

- Kwong C. W., Chao C. Y. H., Hui K. S. y Wan M. P. (2008b). Removal of VOCs from indoor environment by ozonation over different porous materials. *Atmospheric Environment*, **42**(10), 2300-2311.
- Langmuir I. (1916). The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part I. Solids. *Journal of the American Chemical Society*, **38**(11), 2221-2295.
- Lee S. C., Chiu M. Y., Ho K. F., Zou S. C. y Wang X. (2002). Volatile organic compounds (VOCs) in urban atmosphere of Hong Kong. *Chemosphere*, **48**(3), 375-382.
- Levenspiel O. *Ingeniería de las reacciones químicas*. 3ra ed., Limusa Wiley, México, 2004, p 376-402.
- Li J., Qiu J., Sun Y. y Long Y. (2000). Studies on natural STI zeolite: modification, structure, adsorption and catalysis. *Microporous and Mesoporous Materials*, **37**(3), 365-378.
- Li L., Liu Z., Qin Y., Sun Z., Song J. y Tang L. (2010). Estimation of Volatile Organic Compound Mass Transfer Coefficients in the Vacuum Desorption of Acetone from Activated Carbon. *Journal of Chemical & Engineering Data*, **55**(11), 4732-4740.
- Li M. (2011). Dynamics of CO₂ adsorption on sodium oxide promoted alumina in a packed-bed reactor. *Chemical Engineering Science*, **66**(23), 5938-5944.
- Li M., Hui K. N., Hui K. S., Lee S. K., Cho Y. R., Lee H., Zhou W., Cho S., Chao C. Y. H. y Li Y. (2011). Influence of modification method and transition metal type on the physicochemical properties of MCM-41 catalysts and their performances in the catalytic ozonation of toluene. *Applied Catalysis B: Environmental*, **107**(3-4), 245-252.
- Li W. y Oyama S. T. (1998). Mechanism of Ozone Decomposition on a Manganese Oxide Catalyst. 2. Steady-State and Transient Kinetic Studies. *Journal of the American Chemical Society*, **120**(35), 9047-9052.
- Long L., Zhao J., Yang L., Fu M., Wu J., Huang B. y Ye D. (2011). Room Temperature Catalytic Ozonation of Toluene over MnO₂/Al₂O₃. *Chinese Journal of Catalysis*, **32**(6-8), 904-916.
- Lónyi F. y Valyon J. (2001). On the interpretation of the NH₃-TPD patterns of H-ZSM-5 and H-mordenite. *Microporous and Mesoporous Materials*, **47**(2-3), 293-301.
- Lu B., Zhang X., Yu X., Feng T. y Yao S. (2006). Catalytic oxidation of benzene using DBD corona discharges. *Journal of Hazardous Materials*, **137**(1), 633-637.

- Lu S., Ma Y., Zhu C., Shen S. y He Q. (2009). The Effect of Hydrophobic Modification of Zeolites on CO₂ Absorption Enhancement. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, **17**(1), 36-41.
- Lua A. C. y Yang T. (2009). Theoretical and experimental SO₂ adsorption onto pistachio-nut-shell activated carbon for a fixed-bed column. *Chemical Engineering Journal*, **155**(1-2), 175-183.
- Luo J. y Lindsey S. (2006). The use of pine bark and natural zeolite as biofilter media to remove animal rendering process odours. *Bioresource Technology*, **97**(13), 1461-1469.
- Maache M., Janin A., Lavalley J. C. y Benazzi E. (1995). FT infrared study of Brønsted acidity of H-mordenites: Heterogeneity and effect of dealumination. *Zeolites*, **15**(6), 507-516.
- Madalinski K. (2006). Off-Gas Treatment Technologies for Soil Vapor Extraction Systems: State of the Practice.
<http://www.epa.gov/tio/download/remed/EPA542R05028.pdf> (Accessado en enero 2010)
- Malek A. y Farooq S. (1997). Kinetics of hydrocarbon adsorption on activated carbon and silica gel. *Aiche Journal*, **43**(3), 761-776.
- Malherbe R. R. y Wendelbo R. (2003). Study of Fourier transform infrared-temperature-programmed desorption of benzene, toluene and ethylbenzene from H-ZSM-5 and H-beta zeolites. *Thermochimica Acta*, **400**(1-2), 165-173.
- Marie O., Thibault-Starzyk F. y Massiani P. (2005). Conversion of xylene over mordenites: an operando infrared spectroscopy study of the effect of Na⁺. *Journal of Catalysis*, **230**(1), 28-37.
- McClellan A. L. y Harnsberger H. F. (1967). Cross-sectional areas of molecules adsorbed on solid surfaces. *Journal of Colloid and Interface Science*, **23**(4), 577-599.
- MINSAL. (1999). Decreto Supremo N° 594. Reglamento sobre condiciones sanitarias y ambientales básicas en los lugares de trabajo. MINSAL Chile.
http://www.asiquim.cl/web/Legistacion/Legislacion%20Actual/ds594_2.pdf (Accesado en octubre 2009)

- Monneyron P., Manero M. H. y Foussard J. N. (2003a). Measurement and modeling of single- and multi-component adsorption equilibria of VOC on high-silica zeolites. *Environmental Science & Technology*, **37**(11), 2410-2414.
- Monneyron P., Mathé S., Manero M. H. y Foussard J. N. (2003b). Regeneration of High Silica Zeolites via Advanced Oxidation Processes--A Preliminary Study About Adsorbent Reactivity Toward Ozone. *Chemical Engineering Research and Design*, **81**(9), 1193-1198.
- Mudliar S., Giri B., Padoley K., Satpute D., Dixit R., Bhatt P., Pandey R., Juwarkar A. y Vaidya A. (2010). Bioreactors for treatment of VOCs and odours - A review. *Journal of Environmental Management*, **91**(5), 1039-1054.
- Nawrocki J. y Kasprzyk-Hordern B. (2010). The efficiency and mechanisms of catalytic ozonation. *Applied Catalysis B: Environmental*, **99**(1-2), 27-42.
- Niwa M., Nishikawa S. y Katada N. (2005). IRMS-TPD of ammonia for characterization of acid site in [beta]-zeolite. *Microporous and Mesoporous Materials*, **82**(1-2), 105-112.
- Núñez C. M., Ramsey G. H., Ponder W. H., Abbott J. H., Hamel L. E. y Kariher P. H. (1993). Corona Destruction: An Innovative Control Technology for VOCs and Air Toxics. *Air & Waste*, **43**(2), 242-247.
- O'Neill M. S., Loomis D. y Borja-Aburto V. H. (2004). Ozone, area social conditions, and mortality in Mexico City. *Environmental Research*, **94**(3), 234-242.
- OMS. (2008). Calidad del aire y salud.
<http://www.who.int/mediacentre/factsheets/fs313/es/> (Accesado en enero 2010)
- OMS. (1997). The world health report.
http://www.who.int/whr/1997/en/whr97_ch1_en.pdf (Accesado en diciembre 2009)
- Orlando J. P., Alvim D. S., Yamazaki A., Corrêa S. M. y Gatti L. V. (2010). Ozone precursors for the São Paulo Metropolitan Area. *Science of The Total Environment*, **408**(7), 1612-1620.
- OSHA. (2006). Limits for air contaminants.
http://www.osha.gov/pls/oshaweb/owadisp.show_document?p_table=STANDARDS&p_id=9992 (Accesado en junio 2011)
- Oyama S. T. (2000). Chemical and Catalytic Properties of Ozone. *Catalysis Reviews: Science and Engineering*, **42**(3), 279-322.

- Parisse C., Brion J. y Malicet J. (1996). UV absorption spectrum of ozone: structure analysis and study of the isotope effect in the Hartley system. *Chemical Physics Letters*, **248**(1-2), 31-36.
- Parra M. A., Elustondo D., Bermejo R. y Santamaría J. M. (2009). Ambient air levels of volatile organic compounds (VOC) and nitrogen dioxide (NO₂) in a medium size city in Northern Spain. *Science of The Total Environment*, **407**(3), 999-1009.
- Parra M. A., Elustondo D., Bermejo R. y Santamaría J. M. (2008). Quantification of indoor and outdoor volatile organic compounds (VOCs) in pubs and cafés in Pamplona, Spain. *Atmospheric Environment*, **42**(27), 6647-6654.
- Patton A., Crittenden B. D. y Perera S. P. (2004). Use of the Linear Driving Force Approximation to Guide the Design of Monolithic Adsorbents. *Chemical Engineering Research and Design*, **82**(8), 999-1009.
- Pinto R. R., Borges P., Lemos M. A. N. D. A., Lemos F., Védrine J. C., Derouane E. G. y Ribeiro F. R. (2005). Correlating NH₃-TPD and ¹H MAS NMR measurements of zeolite acidity: proposal of an acidity scale. *Applied Catalysis A: General*, **284**(1-2), 39-46.
- Poultney D. y Snell D. (2008). Use of the Fourier transform infrared (FTIR) technique for determination of the composition of final phosphate coatings on grain-oriented electrical steel. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **320**(20), e649-e652.
- Qu F., Zhu L. Z. y Yang K. (2009). Adsorption behaviors of volatile organic compounds (VOCs) on porous clay heterostructures (PCH). *Journal of Hazardous Materials*, **170**(1), 7-12.
- Rafatullah M., Sulaiman O., Hashim R. y Ahmad A. (2010). Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review. *Journal of Hazardous Materials*, **177**(1-3), 70-80.
- Reddy C. R., Bhat Y. S., Nagendrappa G. y Jai Prakash B. S. (2009). Brønsted and Lewis acidity of modified montmorillonite clay catalysts determined by FT-IR spectroscopy. *Catalysis Today*, **141**(1-2), 157-160.
- Rezaei E. y Soltan J. (2012). Low temperature oxidation of toluene by ozone over MnOx/alumina and MnOx/MCM-41 catalysts. *Chemical Engineering Journal*, **198-199**(0), 482-490.

- Rezaei E., Soltan J. y Chen N. (2013). Catalytic oxidation of toluene by ozone over alumina supported manganese oxides: Effect of catalyst loading. *Applied Catalysis B: Environmental*, **136-137**(0), 239-247.
- Rodríguez-González L., Hermes F., Bertmer M., Rodríguez-Castellón E., Jiménez-López A. y Simon U. (2007). The acid properties of H-ZSM-5 as studied by NH₃-TPD and 27Al-MAS-NMR spectroscopy. *Applied Catalysis A: General*, **328**(2), 174-182.
- Rodríguez A., Rosal R. y Perdigón J. A. *The Handbook of Environmental Chemistry*, Springer, Leipzig, 2008, Vol. 2, p 127-177.
- Roque-Malherbe R. (2000). Complementary approach to the volume filling theory of adsorption in zeolites. *Microporous and Mesoporous Materials*, **41**(1-3), 227-240.
- Roque-Malherbe R. y Ivanov V. (2009). Codiffusion and counterdiffusion of para-xylene and ortho-xylene in a zeolite with 10 MR/12 MR interconnected channels. An example of molecular traffic control. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **313**(1-2), 7-13.
- Roscoe J. M. y Abbatt J. P. D. (2005). Diffuse Reflectance FTIR Study of the Interaction of Alumina Surfaces with Ozone and Water Vapor. *The Journal of Physical Chemistry A*, **109**(40), 9028-9034.
- Ryczkowski J. (2001). IR spectroscopy in catalysis. *Catalysis Today*, **68**(4), 263-381.
- Silva L. M. d. y Jardim W. F. (2006). Trends and strategies of ozone application in environmental problems. *Quimica Nova*, **29**(310-317).
- Simon-Masseron A., Marques J. P., Lopes J. M., Ribeiro F. R. a., Gener I. y Guisnet M. (2007). Influence of the Si/Al ratio and crystal size on the acidity and activity of HBEA zeolites. *Applied Catalysis A: General*, **316**(1), 75-82.
- Sircar S. y Hufton J. R. (2000). Why Does the Linear Driving Force Model for Adsorption Kinetics Work? *Adsorption*, **6**(2), 137-147.
- Smith J. M. *Ingeniería de la Cinética* Sexta ed., Compañía Editorial Continental México, 1991, p 774.
- Stöcker M. (2005). Gas phase catalysis by zeolites. *Microporous and Mesoporous Materials*, **82**(3), 257-292.
- Sulikowski B., Borbely G., Beyer H., Karge H. G. y Mishin I. W. (2002). Improved method for dealumination of faujasite-type zeolites with silicon tetrachloride. *The Journal of Physical Chemistry*, **93**(8), 3240-3243.

- Tamura M., Shimizu K.-i. y Satsuma A. (2012). Comprehensive IR study on acid/base properties of metal oxides. *Applied Catalysis A: General*, **433-434**(0), 135-145.
- Thomas K., Hoggan P. E., Marley L., Lamotte J. y Lavalley J. C. (1997). Experimental and theoretical study of ozone adsorption on alumina. *Catalysis Letters*, **46**(1), 77-82.
- Trgo M., Peric J. y Medvidovic N. V. (2006a). A comparative study of ion exchange kinetics in zinc/lead--modified zeolite-clinoptilolite systems. *Journal of Hazardous Materials*, **136**(3), 938-945.
- Trgo M., Peric J. y Medvidovic N. V. (2006b). Investigations of different kinetic models for zinc ions uptake by a natural zeolitic tuff. *Journal of Environmental Management*, **79**(3), 298-304.
- Trong On D., Zaidi S. M. J. y Kaliaguine S. (1998). Stability of mesoporous aluminosilicate MCM-41 under vapor treatment, acidic and basic conditions. *Microporous and Mesoporous Materials*, **22**(1-3), 211-224.
- Tsai K.-Y., Wang I. y Tsai T.-C. (2011). Zeolite supported platinum catalysts for benzene hydrogenation and naphthene isomerization. *Catalysis Today*, **166**(1), 73-78.
- Tsou J., Magnoux P., Guisnet M., Órfão J. J. M. y Figueiredo J. L. (2005). Catalytic oxidation of volatile organic compounds: Oxidation of methyl-isobutyl-ketone over Pt/zeolite catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, **57**(2), 117-123.
- Valdés H., Alejandro S. y Zaror C. A. (2012). Natural zeolite reactivity towards ozone: The role of compensating cations. *Journal of Hazardous Materials*, **227-228**(0), 34-40.
- Valdés H., Farfán V. J., Manoli J. A. y Zaror C. A. (2009). Catalytic ozone aqueous decomposition promoted by natural zeolite and volcanic sand. *Journal of Hazardous Materials*, **165**(1-3), 915-922.
- Valdés H., Padilla E. y Zaror C. A. (2011). Influence of chemical surface characteristics of natural zeolite on catalytic ozone abatement. *Ozone Science & Engineering*, **33**(July-August), 279-284.
- Valdés H., Tardon R. F. y Zaror C. A. (2010). Effect of Zeolite Chemical Surface Properties on Catalytic Ozonation of Methylene Blue Contaminated Waters. *Ozone-Science & Engineering*, **32**(5), 344-348.

- Valyon J., Lónyi F., Onyestyák G. y Papp J. (2003). DRIFT and FR spectroscopic investigation of N₂ and O₂ adsorption on zeolites. *Microporous and Mesoporous Materials*, **61**(1-3), 147-158.
- Van Durme J., Dewulf J., Sysmans W., Leys C. y Van Langenhove H. (2007). Abatement and degradation pathways of toluene in indoor air by positive corona discharge. *Chemosphere*, **68**(10), 1821-1829.
- Vannice M. A. *Kinetics of catalytic reactions*, Springer Science & Business Media, Inc, NY, USA, 2005, p 77-78, 170-171.
- Vatavuk W. M. (2000). Incineradores.
<http://www.epa.gov/ttn/catc/dir2/cs3-2ch2-s.pdf> (Accesado en enero 2010)
- Vilarelle D. V. (2009.). Portal de Contaminación Atmosférica.
<http://www.troposfera.org/modules.php?name=Content&pa=showpage&pid=29>
(Accesado en agosto 2009)
- Wan M. P., Hui K. S., Chao C. Y. H. y Kwong C. W. (2010). Catalytic Combustion of Methane with Ozone Using Pd-Exchanged Zeolite X: Experimental Investigation and Kinetics Model. *Combustion Science and Technology*, **182**(10), 1429-1445.
- Wang H. C., Chang S. H., Hung P. C., Hwang J. F. y Chang M. B. (2008). Catalytic oxidation of gaseous PCDD/Fs with ozone over iron oxide catalysts. *Chemosphere*, **71**(2), 388-397.
- Wang Y. F., Lin F. y Pang W. Q. (2007). Ammonium exchange in aqueous solution using Chinese natural clinoptilolite and modified zeolite. *Journal of Hazardous Materials*, **142**(1-2), 160-164.
- Weng C.-H. y Hsu M.-C. (2008). Regeneration of granular activated carbon by an electrochemical process. *Separation and Purification Technology*, **64**(2), 227-236.
- Win-Shwe T.-T. y Fujimaki H. (2010). Neurotoxicity of toluene. *Toxicology Letters*, **198**(2), 93-99.
- Yang H., Ping Z., Niu G., Jiang H. y Long Y. (1999). TG/DTG/DTA Study on Interaction between the Framework of High Silica Hydrophobic FAU Zeolite and Adsorbed Organics. *Langmuir*, **15**(16), 5382-5388.
- Yang R. T. *Adsorbents: Fundamentals and Application*, John Wiley & Sons, New Jersey, 2003, p

Ying W.-C., Bonk R. R., Hannam S. C. y Li Q.-D. (1994). Final disposal of VOCs from industrial wastewaters. *Environmental Progress*, **13**(3), 192-201.

Zhang H. (2002). Regeneration of exhausted activated carbon by electrochemical method. *Chemical Engineering Journal*, **85**(1), 81-85.

Zhang W., Burckle E. C. y Smirniotis P. G. (1999). Characterization of the acidity of ultrastable Y, mordenite, and ZSM-12 via NH₃-stepwise temperature programmed desorption and Fourier transform infrared spectroscopy. *Microporous and Mesoporous Materials*, **33**(1-3), 173-185.

Zhao X. S., Ma Q. y Lu G. Q. (1998). VOC Removal: Comparison of MCM-41 with Hydrophobic Zeolites and Activated Carbon. *Energy & Fuels*, **12**(6), 1051-1054.

Productividad científica asociada

Gran parte de los resultados experimentales obtenidos durante el desarrollo de esta tesis, han sido sometidos a la consideración de la comunidad científica internacional, lo que ha resultado en la publicación de tres artículos científicos y la participación en varios congresos internacionales según se detalla a continuación.

Artículos en preparación

Autor(es)	Alejandro, S., Valdés, H., Manero, M-H., Zaror, C.A.
Título	Mass transfer modelling of toluene adsorption on natural zeolites from Chile

Artículos enviados

Autor(es)	Alejandro, S., Valdés, H., Manero, M-H., Zaror, C.A.
Título	Oxidative regeneration of toluene saturated natural zeolite by gaseous ozone: effect of zeolite chemical surface characteristics
Revista	Journal of Hazardous Materials

Artículos publicados

Autores	Alejandro, S., Valdés, H., Manero, M-H., Zaror, C.A.
Título	BTX Abatement Using Chilean Natural Zeolite: The Role of Brønsted acid sites
Año de publicación	2012
Nombre Revista	Water Science and Technology, Vol 66(8), 1759-1765
Autores	Valdés, H., Alejandro, S., Zaror, C.A.
Título	Natural zeolite reactivity towards ozone: the role of compensating cations
Año de publicación	2012
Nombre Revista	Journal of Hazardous Materials, 227-228(0), 34-40
Autores	Alejandro, S., Valdés, H., Zaror, C.A.
Título	Natural zeolite reactivity towards ozone: the role of acid surface sites
Año de publicación	2011
Nombre Revista	Journal of Advanced Oxidation Technologies, Vol 14(2), 182-189

Presentaciones en Congresos

Autores	Alejandro, S., Valdés, H., Manero, M-H., Zaror, C.A.
Título	Modelación de la transferencia de masa en la adsorción de tolueno sobre zeolita natural chilena
País, Fecha	Chile, 21 al 23 de Noviembre de 2012
Nombre Evento	VII Jornadas Chilenas de Catálisis y Adsorción.
Autores	Alejandro, S., Valdés, H., Manero, M-H., Zaror, C.A.
Título	Oxidative regeneration of toluene saturated natural zeolite by gaseous ozone: effect of zeolite chemical surface characteristics
País, fecha	Francia, 4 al 6 de junio de 2012
Nombre Evento	International Conference & Exhibition intitled Ozone and Related Oxidants to Meet Essential Human Needs - Uses for Agri-Food, Industry, Water and Health
Autores	Alejandro, S., Valdés, H., Zaror, C.A.
Título	BTX Abatement Using Chilean Natural Zeolite: The Role of Brønsted acid sites
País, fecha	Brasil, 17 al 21 de octubre de 2011
Nombre Evento	4th IWA Conference on Odours and VOCs
Autores	Valdés, H., Alejandro, S., Zaror, C.A.
Título	Natural zeolite reactivity toward ozone: The role of compensation cations
País, fecha	Francia , 23 al 27 de mayo de 2011
Nombre Evento	IOA 20 / IUVA 6 2011 World Congress & Exhibition
Autores	Alejandro, S., Valdés, H., Zaror, C.A.
Título	Natural zeolite reactivity towards ozone: the role of acid surface sites
País	Estados Unidos, 15 al 18 de noviembre de 2010
Nombre Evento	16th International Conference on Advanced Oxidation Technologies for treatment of water, air and soil (AOT-16s)
Autores	Alejandro, S., Valdés, H., Zaror, C.A.
Título	Influencia de las características químicas superficiales de la zeolita natural chilena en la eliminación de ozono gaseoso
País	Chile, 5 al 10 de septiembre de 2010
Nombre Evento	XXII Congreso Iberoamericano de Catálisis, CICAT

Anexos

Anexos relacionados con el Capítulo 3

Anexo 3.1. Isotermas de Adsorción de Nitrógeno a 77 K en muestras de zeolitas

A continuación se presentan los resultados experimentales obtenidos en la adsorción de nitrógeno a 77 K sobre muestras de zeolita natural y modificada, previamente desgasificadas a 623 K.

ZN			
Presión Relativa	P [mmHg]	Volumen Adsorbido [cm ³ g ⁻¹]	(P/P ₀)/V
0.0499	37.96	42.36	0.0012
0.0891	67.71	43.53	0.0020
0.1283	97.48	44.051	0.0029
0.1675	127.28	44.865	0.0037
0.2067	157.07	45.344	0.0046
0.2459	186.85	45.709	0.0054
0.285	216.63	46.151	0.0062
0.3242	246.4	46.563	0.0070
0.3634	276.2	46.901	0.0077
0.4027	306.04	47.26	0.0085
0.4422	336.11	47.666	0.0093
0.481	365.58	48.019	0.0100
0.5201	395.3	48.407	0.0107
0.5594	425.12	48.826	0.0115
0.5985	454.83	49.265	0.0121
0.6377	484.64	49.723	0.0128
0.6768	514.4	50.256	0.0135
0.716	544.16	50.859	0.0141
0.7551	573.91	51.575	0.0146
0.7944	603.72	52.453	0.0151
0.8335	633.43	53.589	0.0156
0.8728	663.35	55.115	0.0158
0.912	693.1	57.443	0.0159
0.9509	722.7	61.569	0.0154
0.9897	752.2	73.195	0.0135

ZH2.4			
Presión Relativa	P [mmHg]	Volumen Adsorbido [cm ³ g ⁻¹]	(P/P ₀)/V
0.05	37.97	91.82	0.0005
0.0891	67.72	93.882	0.0009
0.1283	97.49	95.208	0.0013
0.1675	127.28	96.174	0.0017
0.2067	157.09	96.932	0.0021
0.2459	186.89	97.59	0.0025
0.2851	216.68	98.127	0.0029
0.3243	246.49	98.64	0.0033
0.3635	276.27	99.09	0.0037
0.4029	306.21	99.528	0.0040
0.4418	335.8	99.929	0.0044
0.4813	365.77	100.382	0.0048
0.5205	395.57	100.798	0.0052
0.5597	425.37	101.202	0.0055
0.5987	455.01	101.68	0.0059
0.6381	484.98	102.13	0.0062
0.6772	514.67	102.655	0.0066
0.7162	544.32	103.227	0.0069
0.7552	573.95	103.873	0.0073
0.7944	603.77	104.649	0.0076
0.8335	633.77	105.624	0.0079
0.8727	663.29	107.012	0.0082
0.9119	693.06	108.857	0.0084
0.9509	722.66	111.786	0.0085
0.9901	752.5	117.295	0.0084

NH4Z1			
Presión Relativa	P [mmHg]	Volumen Adsorbido [cm ³ g ⁻¹]	(P/Po)/V
0.0099	7.56	35.963	0.0003
0.0615	46.77	38.278	0.0016
0.1132	86	39.046	0.0029
0.1648	125.21	39.617	0.0042
0.2164	164.45	40.22	0.0054
0.2679	203.64	40.702	0.0066
0.3195	242.85	41.115	0.0078
0.3712	282.08	41.524	0.0089
0.4227	321.27	41.982	0.0101
0.4743	360.5	42.459	0.0112
0.5259	399.7	42.954	0.0122
0.5775	438.9	43.477	0.0133
0.6291	478.12	44.081	0.0143
0.6807	517.31	44.773	0.0152
0.7323	556.52	45.6	0.0161
0.7838	595.72	46.646	0.0168
0.8354	634.91	48.101	0.0174
0.8869	674.08	50.481	0.0176
0.907	689.34	55.734	0.0163
0.6807	517.31	44.773	0.0152
0.7323	556.52	45.6	0.0161
0.7838	595.72	46.646	0.0168
0.8354	634.91	48.101	0.0174
0.8869	674.08	50.481	0.0176
0.907	689.34	55.734	0.0163

2NH4Z1			
Presión Relativa	P [mmHg]	Volumen Adsorbido [cm ³ g ⁻¹]	(P/Po)/V
0.0099	7.55	31.29	0.0003
0.0508	38.6	34.248	0.0015
0.0916	69.63	35.58	0.0026
0.1325	100.68	36.257	0.0037
0.1733	131.71	36.874	0.0047
0.2142	162.76	37.378	0.0057
0.255	193.81	37.816	0.0067
0.2959	224.85	38.228	0.0077
0.3368	255.9	38.632	0.0087
0.3776	286.93	39.037	0.0097
0.4184	317.98	39.428	0.0106
0.4593	349.02	39.838	0.0115
0.5001	380.05	40.229	0.0124
0.541	411.11	40.639	0.0133
0.5819	442.2	41.068	0.0142
0.6228	473.24	41.531	0.0150
0.6636	504.3	42.026	0.0158
0.7046	535.44	42.6	0.0165
0.7455	566.47	43.24	0.0172
0.7862	597.47	44.079	0.0178
0.8272	628.55	45.241	0.0183
0.868	659.61	46.793	0.0185
0.9087	690.5	49.151	0.0185
0.9443	717.59	52.667	0.0179
0.9448	717.92	52.164	0.0181

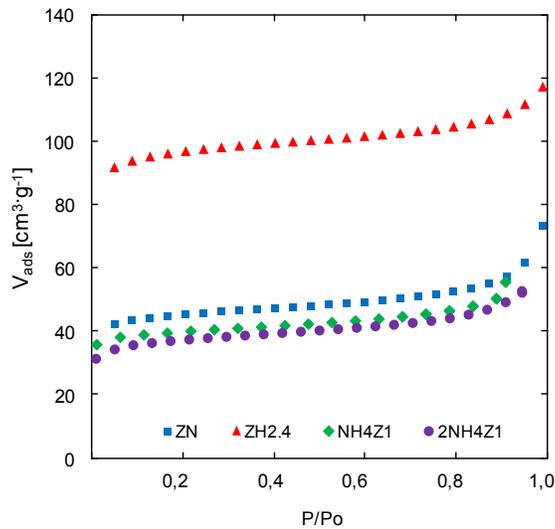


Ilustración 1. Isothermas de adsorción de Nitrógeno a 77 K en muestras de zeolita

Anexo 3.2. Resultados experimentales de isotermas de adsorción de agua a 293 K

Coeficiente de actividad (a_w)			0.09		0.43		0.69		0.75		0.81	
Muestra	S_{N_2} ($m^2 \cdot g^{-1}$)	Relación SiO_2/Al_2O_3	$mg_{agua} \cdot m^{-2}$									
			a 8.91 %HR	0.048	0.153	0.140	0.159	0.188	0.204	0.175	0.151	0.131
ZN	205.0	5.34	0.072	0.048	0.153	0.140	0.159	0.188	0.204	0.151	0.131	0.170
ZH2.4	433.9	7.10	0.082	0.091	0.103		0.130	0.134	0.149	0.151	0.131	
NH4Z1	180.7	5.32	0.089	0.116	0.154		0.148		0.175	0.171		
2NH4Z1	170.7	5.34	0.066	0.075	0.117	0.127	0.138		0.158	0.156		

Anexo 3.3. Perfil de evolución de la señal del MS relacionada con el agua durante TGA-MS.

Muestras de Zeolitas							
ZN		ZH2.4		NH4Z1		2NH4Z1	
Temp [K]	Intensidad [u.a.]	Temp[K]	Intensidad [u.a.]	Temp[K]	Intensidad [u.a.]	Temp[K]	Intensidad [u.a.]
363	7.3647	363	9.8135	363	4.5902	365	4.6335
366	7.3153	366	9.7975	366	4.5907	368	4.6309
368	7.3383	368	9.7819	368	4.5892	370	4.6279
371	7.3208	371	9.7718	371	4.5859	373	4.6249
373	7.3428	373	9.7695	373	4.5814	375	4.6223
376	7.2745	376	9.7706	376	4.5762	378	4.6207
378	7.3114	378	9.7681	378	4.5709	380	4.6207
381	7.3441	381	9.7588	381	4.5661	383	4.6225
383	7.2953	383	9.7439	383	4.5620	385	4.6261
386	7.3132	386	9.7266	386	4.5590	388	4.6306
388	7.3315	388	9.7087	388	4.5571	390	4.6353
391	7.2890	391	9.6912	391	4.5563	393	4.6394
393	7.2746	393	9.6741	393	4.5564	395	4.6423
396	7.2764	396	9.6578	396	4.5573	398	4.6440
398	7.2450	398	9.6431	398	4.5587	400	4.6444
401	7.3120	401	9.6296	401	4.5603	403	4.6438
403	7.2230	403	9.6151	403	4.5617	405	4.6424
406	7.2731	406	9.5974	406	4.5625	408	4.6408
408	7.2928	408	9.5769	408	4.5623	410	4.6394
411	7.2678	411	9.5579	411	4.5612	413	4.6386
413	7.2419	413	9.5437	413	4.5593	415	4.6385
416	7.2571	416	9.5348	416	4.5570	418	4.6392
418	7.2034	418	9.5301	418	4.5545	420	4.6400
421	7.2181	421	9.5281	421	4.5521	423	4.6405
423	7.1715	423	9.5265	423	4.5498	425	4.6403
426	7.2375	426	9.5220	426	4.5477	428	4.6396
428	7.2405	428	9.5124	428	4.5459	430	4.6385
431	7.1881	431	9.4985	431	4.5445	433	4.6374
433	7.1848	433	9.4830	433	4.5438	435	4.6368
436	7.2079	436	9.4680	436	4.5439	438	4.6366
438	7.2097	438	9.4549	438	4.5448	440	4.6369
441	7.1817	441	9.4456	441	4.5465	443	4.6370
443	7.1659	443	9.4397	443	4.5487	445	4.6368
446	7.1855	446	9.4329	446	4.5514	448	4.6358
448	7.2060	448	9.4216	448	4.5541	450	4.6342
451	7.2256	451	9.4067	451	4.5564	453	4.6323
453	7.1757	453	9.3923	453	4.5578	455	4.6305
456	7.1683	456	9.3818	456	4.5583	458	4.6292
458	7.1685	458	9.3741	458	4.5577	460	4.6283
461	7.1450	461	9.3656	461	4.5563	463	4.6276
463	7.1690	463	9.3542	463	4.5544	465	4.6272
466	7.1935	466	9.3421	466	4.5525	468	4.6267
468	7.2072	468	9.3322	468	4.5511	470	4.6262
471	7.1671	471	9.3258	471	4.5507	473	4.6258
473	7.1686	473	9.3230	473	4.5513	475	4.6257
476	7.1792	476	9.3246	476	4.5529	478	4.6257
478	7.2166	478	9.3303	478	4.5550	480	4.6260
481	7.1719	481	9.3373	481	4.5570	483	4.6264
483	7.1158	483	9.3415	483	4.5582	485	4.6272
486	7.1253	486	9.3405	486	4.5585	488	4.6282
488	7.1915	488	9.3328	488	4.5580	490	4.6291
491	7.1077	491	9.3193	491	4.5571	493	4.6297
493	7.1634	493	9.3044	493	4.5564	495	4.6296
496	7.1210	496	9.2951	496	4.5562	498	4.6285
498	7.1045	498	9.2940	498	4.5564	500	4.6269
501	7.1311	501	9.2963	501	4.5565	503	4.6250
503	7.1098	503	9.2949	503	4.5558	505	4.6233

506	7.1306	506	9.2872	506	4.5540	508	4.6222
508	7.1343	508	9.2742	508	4.5511	510	4.6217
511	7.1188	511	9.2581	511	4.5475	513	4.6213
513	7.0706	513	9.2424	513	4.5440	515	4.6204
516	7.1526	516	9.2307	516	4.5411	518	4.6187
518	7.1441	518	9.2239	518	4.5393	520	4.6160
521	7.0884	521	9.2189	521	4.5383	523	4.6126
523	7.0901	523	9.2111	523	4.5381	525	4.6091
526	7.1109	526	9.1990	526	4.5380	528	4.6060
528	7.1211	528	9.1845	528	4.5378	530	4.6040
531	7.1044	531	9.1708	531	4.5375	533	4.6031
533	7.1209	533	9.1599	533	4.5371	535	4.6032
536	7.1083	536	9.1515	536	4.5367	538	4.6038
538	7.1040	538	9.1443	538	4.5363	540	4.6045
541	7.1228	541	9.1376	541	4.5357	543	4.6052
543	7.0814	543	9.1308	543	4.5346	545	4.6060
546	7.0876	546	9.1231	546	4.5330	548	4.6069
548	7.1156	548	9.1126	548	4.5310	550	4.6080
551	7.0523	551	9.0987	551	4.5290	553	4.6093
553	7.0821	553	9.0846	553	4.5276	555	4.6106
556	7.0742	556	9.0732	556	4.5271	558	4.6119
558	7.0494	558	9.0647	558	4.5278	560	4.6133
561	7.0871	561	9.0573	561	4.5294	563	4.6147
563	7.0732	563	9.0495	563	4.5314	565	4.6162
566	7.0547	566	9.0407	566	4.5332	568	4.6176
568	7.1207	568	9.0319	568	4.5342	570	4.6188
571	7.0949	571	9.0244	571	4.5342	573	4.6195
573	7.0272	573	9.0192	573	4.5330	575	4.6198
576	7.0529	576	9.0160	576	4.5312	578	4.6198
578	7.0920	578	9.0126	578	4.5291	580	4.6199
581	7.0905	581	9.0054	581	4.5274	583	4.6200
583	7.0949	583	8.9955	583	4.5267	585	4.6202
586	7.0931	586	8.9887	586	4.5271	588	4.6204
588	7.0820	588	8.9871	588	4.5284	590	4.6203
591	7.0852	591	8.9856	591	4.5301	593	4.6197
593	7.0764	593	8.9799	593	4.5314	595	4.6186
596	7.1058	596	8.9714	596	4.5321	598	4.6167
598	7.0724	598	8.9655	598	4.5320	600	4.6142
601	7.0592	601	8.9644	601	4.5317	603	4.6111
603	7.0669	603	8.9653	603	4.5316	605	4.6074
606	7.0697	606	8.9652	606	4.5321	608	4.6034
608	7.0766	608	8.9624	608	4.5328	610	4.5989
611	7.0663	611	8.9533	611	4.5331	613	4.5941
613	7.0747	613	8.9342	613	4.5324	615	4.5889
616	7.0289	616	8.9074	616	4.5303	618	4.5840
618	7.0651	618	8.8796	618	4.5269	620	4.5800
621	7.0859	621	8.8519	621	4.5227	623	4.5778
623	7.0525	623	8.8209	623	4.5185	625	4.5778
626	7.0336	626	8.7858	626	4.5152	628	4.5803
628	7.0123	628	8.7499	628	4.5134	630	4.5847
631	7.0189	631	8.7172	631	4.5129	633	4.5903
633	7.0036	633	8.6864	633	4.5135	635	4.5963
636	7.0635	636	8.6554	636	4.5149	638	4.6016
638	7.0477	638	8.6238	638	4.5168	640	4.6053
641	7.0392	641	8.5951	641	4.5193	643	4.6067
643	7.0068	643	8.5694	643	4.5226	645	4.6058
646	7.0265	646	8.5442	646	4.5266	648	4.6029
648	7.0665	648	8.5186	648	4.5307	650	4.5992
651	7.0485	651	8.4927	651	4.5336	653	4.5953
653	7.0055	653	8.4664	653	4.5341	655	4.5921
656	7.0324	656	8.4419	656	4.5311	658	4.5895
658	7.0385	658	8.4221	658	4.5251	660	4.5874
661	7.0134	661	8.4068	661	4.5173	663	4.5856
663	7.0167	663	8.3938	663	4.5094	665	4.5838
666	6.9967	666	8.3805	666	4.5031	668	4.5819

668	7.0072	668	8.3652	668	4.4992	670	4.5796
671	6.9848	671	8.3470	671	4.4976	673	4.5769
673	6.9809	673	8.3262	673	4.4977	675	4.5737
676	7.0072	676	8.3036	676	4.4987	678	4.5704
678	7.0166	678	8.2813	678	4.4997	680	4.5680
681	6.9754	681	8.2640	681	4.5003	683	4.5672
683	6.9875	683	8.2542	683	4.5002	685	4.5685
686	6.9915	686	8.2474	686	4.4995	688	4.5717
688	6.9720	688	8.2350	688	4.4983	690	4.5760
691	6.9835	691	8.2143	691	4.4971	693	4.5804
693	6.9650	693	8.1912	693	4.4966	695	4.5844
696	6.9847	696	8.1732	696	4.4971	698	4.5876
698	7.0317	698	8.1632	698	4.4987	700	4.5899
701	6.9687	701	8.1574	701	4.5011	703	4.5916
703	6.9908	703	8.1491	703	4.5031	705	4.5927
706	6.9977	706	8.1338	706	4.5038	708	4.5931
708	6.9869	708	8.1107	708	4.5021	710	4.5929
711	6.9777	711	8.0818	711	4.4982	713	4.5916
713	6.9347	713	8.0498	713	4.4928	715	4.5889
716	6.9105	716	8.0156	716	4.4874	718	4.5844
718	6.9451	718	7.9792	718	4.4836	720	4.5781
721	6.9199	721	7.9432	721	4.4820	723	4.5705
723	6.9128	723	7.9104	723	4.4827	725	4.5628
726	6.9370	726	7.8822	726	4.4849	728	4.5560
728	6.9288	728	7.8611	728	4.4876	730	4.5506
731	6.8705	731	7.8510	731	4.4898	733	4.5468
733	6.8741	733	7.8495	733	4.4911	735	4.5441
736	6.9072	736	7.8483	736	4.4912	738	4.5419
738	6.9104	738	7.8439	738	4.4904	740	4.5396
741	6.9094	741	7.8412	741	4.4891	743	4.5375
743	6.9082	743	7.8437	743	4.4878	745	4.5357
746	6.9002	746	7.8484	746	4.4868	748	4.5345
748	6.8789	748	7.8505	748	4.4860	750	4.5338
751	6.8411	751	7.8494	751	4.4850	753	4.5333
753	6.8269	753	7.8484	753	4.4833	755	4.5330
756	6.7763	756	7.8508	756	4.4809	758	4.5327
758	6.7582	758	7.8583	758	4.4779	760	4.5325
761	6.7486	761	7.8694	761	4.4747	763	4.5326
763	6.7430	763	7.8813	763	4.4719	765	4.5326
766	6.7602	766	7.8928	766	4.4696	768	4.5324
768	6.7574	768	7.9037	768	4.4677	770	4.5318
771	6.7433	771	7.9139	771	4.4661	773	4.5306
773	6.7390	773	7.9256	773	4.4645	775	4.5292
776	6.7269	776	7.9394	776	4.4630	778	4.5279
778	6.7254	778	7.9526	778	4.4618	780	4.5269
781	6.7342	781	7.9646	781	4.4609	783	4.5262
783	6.7101	783	7.9786	783	4.4607	785	4.5258
786	6.7149	786	7.9961	786	4.4610	788	4.5252
788	6.7120	788	8.0148	788	4.4617	790	4.5244
791	6.7779	791	8.0341	791	4.4619	793	4.5235
793	6.5988	793	8.0572	793	4.4610	795	4.5228
796	6.4643	796	8.0868	796	4.4585	798	4.5227
798	6.3754	798	8.1185	798	4.4548	800	4.5232
801	6.2780	801	8.1467	801	4.4505	803	4.5239
803	6.2417	803	8.1751	803	4.4464	805	4.5240
806	6.2284	806	8.2158	806	4.4429	808	4.5225
808	6.1433	808	8.2742	808	4.4400	810	4.5187
811	6.1108	811	8.3420	811	4.4380	813	4.5130
813	6.0551	813	8.4098	813	4.4369	815	4.5063
816	6.0126	816	8.4779	816	4.4370	818	4.5002
818	6.0261	818	8.5515	818	4.4381	820	4.4963
821	6.0738	821	8.6338	821	4.4396	823	4.4954
823	6.0834	823	8.7224	823	4.4409	825	4.4972
826	6.1519	826	8.8119	826	4.4411	828	4.5008
828	6.2140	828	8.8980	828	4.4402	830	4.5051

831	6.2579	831	8.9790	831	4.4385	833	4.5090
833	6.2907	833	9.0461	833	4.4370	835	4.5125
836	6.3673	836	9.0880	836	4.4367	838	4.5158
838	6.4531	838	9.0961	838	4.4383	840	4.5194
841	6.5626	841	9.0822	841	4.4419	843	4.5234
843	6.6969	843	9.0743	843	4.4471	845	4.5274
846	6.8317	846	9.0968	846	4.4530	848	4.5306
848	6.9531	848	9.1558	848	4.4586	850	4.5322
851	7.1505	851	9.2388	851	4.4632	853	4.5315
853	7.3297	853	9.3271	853	4.4668	855	4.5288
856	7.4957	856	9.4131	856	4.4697	858	4.5246
858	7.7235	858	9.4993	858	4.4730	860	4.5203
861	7.9685	861	9.5852	861	4.4771	863	4.5173
863	8.2263	863	9.6695	863	4.4823	865	4.5167
866	8.3960	866	9.7544	866	4.4881	868	4.5188
868	8.6365	868	9.8413	868	4.4940	870	4.5234
871	8.8148	871	9.9298	871	4.4995	873	4.5292
873	9.0844	873	10.0120	873	4.5040	875	4.5352
876	9.2957	876	10.0800	876	4.5078	878	4.5402
878	9.3449	878	10.1210	878	4.5111	880	4.5438
881	9.5583	881	10.1975	881	4.5144	883	4.5459
883	9.4717	883	10.1506	883	4.5177	885	4.5470
886	9.6850	886	10.1506	886	4.5208	888	4.5475
888	9.8984	888	10.2272	888	4.5235	890	4.5480
891	10.0918	891	10.3037	891	4.5251	893	4.5487
893	10.3052	893	10.3803	893	4.5257	895	4.5494
896	10.5186	896	10.4568	896	4.5254	898	4.5502
898	10.7319	898	10.5333	898	4.5245	900	4.5511
901	10.9453	901	10.6099	901	4.5234	903	4.5518
903	11.1587	903	10.6864	903	4.5218	905	4.5523
906	11.3721	906	10.7630	906	4.5195	908	4.5521

Anexo 3.4. Perfiles de concentración adimensional de ozono para las muestras de zeolitas desgasificadas previamente a 623 K y 823 K.

Muestras de Zeolitas desgasificadas a 623 K									
Tiempo [s]	ZN	ZH2.4	NH4Z1	2NH4Z1	Tiempo [s]	ZN	ZH2.4	NH4Z1	2NH4Z1
	$C_{O_3}/C_{O_{30}}$	$C_{O_3}/C_{O_{30}}$	$C_{O_3}/C_{O_{30}}$	$C_{O_3}/C_{O_{30}}$		$C_{O_3}/C_{O_{30}}$	$C_{O_3}/C_{O_{30}}$	$C_{O_3}/C_{O_{30}}$	$C_{O_3}/C_{O_{30}}$
1	0.00	0.00	0.00	0.01	2881	0.82	0.95	0.95	0.96
61	0.00	0.01	0.00	0.02	2941	0.84	0.96	0.95	0.95
121	0.01	0.02	0.01	0.03	3001	0.85	0.94	0.95	0.95
181	0.01	0.03	0.01	0.04	3061	0.86	0.95	0.95	0.96
241	0.01	0.04	0.02	0.05	3121	0.87	0.96	0.95	0.95
301	0.02	0.05	0.03	0.07	3181	0.89	0.96	0.96	0.96
361	0.02	0.06	0.04	0.08	3241	0.89	0.94	0.96	0.95
421	0.03	0.07	0.06	0.10	3301	0.90	0.96	0.96	0.95
481	0.03	0.08	0.08	0.12	3361	0.90	0.97	0.96	0.95
541	0.04	0.09	0.10	0.14	3421	0.91	0.95	0.96	0.95
601	0.05	0.10	0.12	0.17	3481	0.91	0.96	0.96	0.95
661	0.05	0.12	0.14	0.20	3541	0.92	0.95	0.96	0.95
721	0.06	0.14	0.17	0.22	3601	0.92	0.97	0.96	0.95
781	0.07	0.16	0.20	0.25	3661	0.93	0.97	0.96	0.95
841	0.08	0.17	0.24	0.29	3721	0.93	0.96	0.96	0.95
901	0.09	0.20	0.28	0.32	3781	0.93	0.96	0.96	0.95
961	0.10	0.23	0.31	0.35	3841	0.93	0.96	0.96	0.95
1021	0.11	0.25	0.36	0.39	3901	0.93	0.95	0.96	0.95
1081	0.13	0.28	0.40	0.43	3961	0.93	0.97	0.96	0.95
1141	0.14	0.30	0.44	0.47	4021	0.94	0.96	0.96	0.95
1201	0.16	0.34	0.48	0.50	4081	0.94	0.96	0.95	0.95
1261	0.17	0.37	0.52	0.54	4141	0.94	0.96	0.97	0.95
1321	0.19	0.40	0.57	0.57	4201	0.94	0.95	0.96	0.95
1381	0.21	0.44	0.61	0.61	4261	0.93	0.96	0.96	0.95
1441	0.23	0.47	0.65	0.65	4321	0.94	0.96	0.96	0.96
1501	0.25	0.50	0.69	0.68	4381	0.94	0.96	0.96	0.95
1561	0.28	0.54	0.72	0.71	4441	0.95	0.95	0.95	0.96
1621	0.30	0.57	0.75	0.75	4501	0.95	0.96	0.96	0.95
1681	0.33	0.61	0.78	0.77	4561	0.95	0.95	0.96	0.95
1741	0.35	0.65	0.81	0.79	4621	0.95	0.97	0.96	0.95
1801	0.38	0.68	0.83	0.81	4681	0.95	0.95	0.96	0.96
1861	0.42	0.72	0.85	0.84	4741	0.94	0.96	0.96	0.95
1921	0.44	0.75	0.87	0.85	4801	0.95	0.95	0.96	0.95
1981	0.48	0.78	0.88	0.88	4861	0.95	0.97	0.96	0.95
2041	0.49	0.81	0.89	0.89	4921	0.95	0.95	0.96	0.95
2101	0.51	0.84	0.90	0.90	4981	0.95	0.97	0.96	0.96
2161	0.54	0.85	0.91	0.91	5041	0.95	0.96	0.96	0.94
2221	0.57	0.87	0.92	0.91	5101	0.95	0.97	0.96	0.95
2281	0.60	0.89	0.92	0.92	5161	0.96	0.95	0.96	0.95
2341	0.63	0.89	0.93	0.93	5221	0.96	0.97	0.96	0.95
2401	0.66	0.92	0.93	0.94	5281	0.95	0.96	0.96	0.96
2461	0.68	0.92	0.94	0.94	5341	0.95	0.97	0.96	0.95
2521	0.71	0.93	0.95	0.94	5401	0.95	0.96	0.96	0.95
2581	0.73	0.94	0.94	0.95	5461	0.94	0.97	0.95	0.95
2641	0.75	0.94	0.95	0.94	5521	0.95	0.96	0.97	0.96
2701	0.77	0.94	0.94	0.95	5581	0.94	0.96	0.96	0.95
2761	0.78	0.94	0.95	0.95	5641	0.95	0.96	0.96	0.95
2821	0.81	0.95	0.95	0.96	5701	0.95	0.96	0.96	0.96

Muestras de Zeolitas desgasificadas a 623 K (continuación)									
Tiempo [s]	ZN	ZH2.4	NH4Z1	2NH4Z1	Tiempo [s]	ZN	ZH2.4	NH4Z1	2NH4Z1
	$C_{O_3}/C_{O_{30}}$	$C_{O_3}/C_{O_{30}}$	$C_{O_3}/C_{O_{30}}$	$C_{O_3}/C_{O_{30}}$		$C_{O_3}/C_{O_{30}}$	$C_{O_3}/C_{O_{30}}$	$C_{O_3}/C_{O_{30}}$	$C_{O_3}/C_{O_{30}}$
5761	0.95	0.96	0.96	0.95	6901	0.95	0.96	0.97	0.95
5821	0.94	0.95	0.95	0.95	6961	0.94	0.97	0.96	0.95
5881	0.95	0.96	0.96	0.95	7021	0.95	0.96	0.96	0.95
5941	0.95	0.96	0.96	0.95	7081	0.95	0.97	0.96	0.95
6001	0.95	0.96	0.96	0.96	7141	0.95	0.96	0.96	0.95
6061	0.95	0.95	0.96	0.95	7201	0.95	0.96	0.95	0.95
6121	0.96	0.96	0.96	0.96	7261	0.95	0.96	0.96	0.95
6181	0.95	0.95	0.96	0.95	7321	0.95	0.96	0.96	0.95
6241	0.95	0.97	0.96	0.95	7381	0.95	0.96	0.96	0.95
6301	0.94	0.95	0.96	0.95	7441	0.95	0.95	0.96	0.95
6361	0.95	0.96	0.96	0.95	7501	0.95	0.96	0.96	0.95
6421	0.95	0.95	0.96	0.96	7561	0.95	0.96	0.96	0.95
6481	0.94	0.97	0.96	0.95	7621	0.94	0.96	0.96	0.95
6541	0.95	0.95	0.96	0.95	7681	0.95	0.95	0.96	0.95
6601	0.96	0.97	0.96	0.96	7741	0.95	0.96	0.96	0.95
6661	0.95	0.96	0.96	0.95	7801	0.95	0.95	0.96	0.95
6721	0.95	0.97	0.96	0.96	7861	0.94	0.97	0.96	0.96
6781	0.95	0.95	0.96	0.95	7921	0.95	0.95	0.96	0.95
6841	0.94	0.97	0.95	0.95	7981	0.95	0.96	0.96	0.96

Muestras de Zeolitas desgasificadas a 823 K									
Tiempo [s]	ZN	ZH2.4	NH4Z1	2NH4Z1	Tiempo [s]	ZN	ZH2.4	NH4Z1	2NH4Z1
	C _{O3} /C _{O3o}		C _{O3} /C _{O3o}						
1	0.00	0.00	0.00	0.00	2881	0.97	0.97	0.93	0.39
61	0.00	0.00	0.00	0.00	2941	0.98	0.97	0.93	0.41
121	0.00	0.00	0.00	0.00	3001	0.98	0.96	0.94	0.42
181	0.00	0.01	0.00	0.00	3061	0.98	0.97	0.93	0.43
241	0.00	0.01	0.00	0.00	3121	0.98	0.98	0.94	0.44
301	0.01	0.01	0.01	0.01	3181	0.98	0.97	0.95	0.45
361	0.01	0.02	0.01	0.01	3241	0.98	0.98	0.95	0.46
421	0.01	0.04	0.02	0.01	3301	0.98	0.96	0.95	0.47
481	0.02	0.05	0.03	0.01	3361	0.97	0.96	0.95	0.48
541	0.03	0.08	0.04	0.02	3421	0.98	0.97	0.94	0.50
601	0.05	0.12	0.06	0.02	3481	0.98	0.96	0.94	0.50
661	0.07	0.16	0.08	0.02	3541	0.98	0.97	0.95	0.50
721	0.09	0.21	0.11	0.03	3601	0.98	0.96	0.95	0.52
781	0.12	0.27	0.14	0.03	3661	0.97	0.96	0.95	0.53
841	0.15	0.34	0.17	0.04	3721	0.98	0.97	0.95	0.54
901	0.19	0.41	0.20	0.05	3781	0.98	0.96	0.95	0.55
961	0.24	0.48	0.24	0.05	3841	0.98	0.97	0.95	0.56
1021	0.29	0.53	0.27	0.06	3901	0.98	0.97	0.96	0.57
1081	0.35	0.59	0.31	0.07	3961	0.98	0.96	0.96	0.58
1141	0.41	0.65	0.36	0.07	4021	0.98	0.97	0.98	0.58
1201	0.47	0.71	0.40	0.08	4081	0.98	0.96	0.95	0.59
1261	0.53	0.75	0.44	0.09	4141	0.98	0.96	0.96	0.60
1321	0.59	0.79	0.48	0.10	4201	0.98	0.97	0.96	0.61
1381	0.65	0.82	0.52	0.11	4261	0.98	0.96	0.98	0.61
1441	0.71	0.85	0.56	0.12	4321	0.98	0.97	0.95	0.63
1501	0.75	0.87	0.60	0.13	4381	0.97	0.98	0.96	0.64
1561	0.80	0.89	0.63	0.14	4441	0.97	0.96	0.96	0.65
1621	0.84	0.90	0.67	0.15	4501	0.98	0.98	0.96	0.65
1681	0.86	0.92	0.70	0.16	4561	0.97	0.97	0.98	0.66
1741	0.89	0.92	0.73	0.17	4621	0.98	0.96	0.96	0.67
1801	0.89	0.93	0.76	0.18	4681	0.97	0.97	0.95	0.67
1861	0.91	0.94	0.78	0.19	4741	0.97	0.96	0.96	0.69
1921	0.92	0.95	0.80	0.21	4801	0.98	0.97	0.98	0.69
1981	0.94	0.94	0.82	0.22	4861	0.97	0.96	0.95	0.70
2041	0.94	0.95	0.83	0.23	4921	0.98	0.96	0.96	0.70
2101	0.95	0.96	0.85	0.24	4981	0.97	0.96	0.97	0.71
2161	0.96	0.96	0.86	0.25	5041	0.97	0.96	0.97	0.72
2221	0.95	0.96	0.87	0.27	5101	0.97	0.97	0.98	0.72
2281	0.97	0.96	0.88	0.27	5161	0.99	0.98	0.95	0.73
2341	0.97	0.98	0.88	0.29	5221	0.98	0.96	0.96	0.74
2401	0.98	0.96	0.89	0.30	5281	0.97	0.98	0.96	0.74
2461	0.97	0.98	0.90	0.31	5341	0.97	0.96	0.98	0.75
2521	0.98	0.96	0.90	0.33	5401	0.97	0.95	0.95	0.76
2581	0.98	0.97	0.92	0.34	5461	0.98	0.98	0.96	0.76
2641	0.98	0.97	0.92	0.35	5521	0.98	0.96	0.97	0.77
2701	0.97	0.96	0.92	0.36	5581	0.97	0.97	0.97	0.77
2761	0.98	0.98	0.92	0.37	5641	0.98	0.98	0.98	0.77
2821	0.98	0.96	0.93	0.38	5701	0.97	0.96	0.96	0.78

Muestras de Zeolitas desgasificadas a 823 K(continuación)									
Tiempo [s]	ZN	ZH2.4	NH4Z1	2NH4Z1	Tiempo [s]	ZN	ZH2.4	NH4Z1	2NH4Z1
	$C_{O_3}/C_{O_{30}}$	$C_{O_3}/C_{O_{30}}$	$C_{O_3}/C_{O_{30}}$	$C_{O_3}/C_{O_{30}}$		$C_{O_3}/C_{O_{30}}$	$C_{O_3}/C_{O_{30}}$	$C_{O_3}/C_{O_{30}}$	$C_{O_3}/C_{O_{30}}$
5761	0.97	0.98	0.96	0.79	6901	0.98	0.96	0.96	0.86
5821	0.98	0.96	0.96	0.80	6961	0.98	0.96	0.98	0.87
5881	0.97	0.95	0.98	0.79	7021	0.99	0.98	0.95	0.87
5941	0.98	0.97	0.95	0.80	7081	0.98	0.96	0.96	0.87
6001	0.97	0.97	0.96	0.81	7141	0.98	0.96	0.96	0.87
6061	0.99	0.97	0.96	0.81	7201	0.98	0.97	0.98	0.87
6121	0.97	0.96	0.96	0.81	7261	0.98	0.97	0.95	0.87
6181	0.97	0.96	0.95	0.82	7321	0.97	0.97	0.96	0.88
6241	0.98	0.98	0.96	0.83	7381	0.98	0.96	0.96	0.88
6301	0.97	0.96	0.96	0.83	7441	0.98	0.96	0.96	0.88
6361	0.99	0.97	0.96	0.83	7501	0.98	0.98	0.98	0.87
6421	0.97	0.97	0.98	0.84	7561	0.98	0.96	0.96	0.88
6481	0.97	0.96	0.95	0.84	7621	0.98	0.97	0.95	0.88
6541	0.98	0.98	0.96	0.84	7681	0.98	0.97	0.96	0.89
6601	0.97	0.96	0.96	0.84	7741	0.98	0.96	0.98	0.89
6661	0.98	0.96	0.95	0.84	7801	0.98	0.98	0.95	0.89
6721	0.98	0.97	0.95	0.85	7861	0.98	0.96	0.96	0.89
6781	0.98	0.96	0.96	0.85	7921	0.98	0.96	0.97	0.90
6841	0.97	0.97	0.96	0.86	7981	0.98	0.97	0.97	0.89

Anexo 3.5. Perfiles de desorción térmica programada de NH₃ para las muestras de zeolitas desgasificadas previamente a 623 K y 823 K.

Muestras de Zeolitas desgasificadas a 623 K									
Temperatura [K]	ZN	ZH2.4	NH4Z1	2NH4Z1	Temperatura [K]	ZN	ZH2.4	NH4Z1	2NH4Z1
	Intensidad [u.a.]	Intensidad [u.a.]	Intensidad [u.a.]	Intensidad [u.a.]		Intensidad [u.a.]	Intensidad [u.a.]	Intensidad [u.a.]	Intensidad [u.a.]
302	406988	407043	405868	405868	437	487624	470440	490312	495240
303	406988	407043	405868	405868	440	490536	470440	490984	495912
305	406764	407043	405868	405868	443	493000	469768	491208	495912
307	406764	407043	405868	405868	445	495016	468872	490760	495016
310	406764	407043	405868	405644	448	496808	467752	490088	493896
312	406764	407267	405868	405868	451	498152	466184	488968	492104
315	406764	407043	405868	405868	454	499272	464616	487400	489416
317	406764	407043	405868	405868	457	500391	462599	485384	486952
320	406764	407043	405868	405868	461	501287	460359	483144	484488
322	406764	407043	405868	405868	464	501735	458567	480680	481352
325	406764	407043	405868	406092	467	501959	456775	477993	478217
328	406764	407043	406092	406092	470	502183	454759	475305	474857
331	406764	407267	406092	406092	473	502407	453191	472841	471721
334	406764	407267	406092	406316	476	502407	451399	469929	468809
337	406988	407267	406316	406316	479	501959	450054	467241	466121
340	406988	407491	406540	406540	482	501511	448934	465001	463881
343	406988	407715	406764	406764	486	501063	447814	462761	461865
346	407436	407715	406988	407212	489	500615	446918	460745	460297
349	407436	407939	407436	407436	492	499720	446022	459177	458953
352	407884	408163	407884	407660	495	499048	445350	457610	457834
355	408108	408611	408556	408332	499	498376	444902	456490	456938
358	408780	409059	409228	409004	502	497480	444454	455594	456490
361	409228	409731	410124	409900	505	496584	444230	455146	456042
364	409900	410403	411020	410796	508	495912	444230	454698	456042
367	410796	411299	412140	411916	512	495016	444006	454474	456266
370	411916	412195	413484	413484	515	494344	444006	454250	456266
373	413036	413763	415052	415052	518	493896	444230	454474	456714
376	414380	415107	416843	417067	522	493000	444230	454698	457162
379	415948	416900	418859	419083	525	492328	444678	455146	457610
382	417739	418692	421323	421771	528	492104	445126	455818	458058
385	419755	420932	424235	424683	532	491432	445574	456714	458953
388	422219	423396	427147	427819	535	491208	446022	457610	459401
391	424907	426308	430731	431403	539	490760	446694	458505	460297
394	428043	429445	434315	435435	542	490536	447142	459625	461193
397	431403	432805	438570	439690	545	490536	448038	460297	462089
400	435211	436389	442826	444394	549	490760	448934	460969	463209
403	439242	439974	447306	449098	552	491208	449830	461193	463881
406	443274	443558	452010	454250	556	491880	450726	461641	464777
408	447530	447366	456490	459401	559	493000	451399	462089	465673
411	452010	451174	461193	464329	562	494568	452519	462313	467017
414	456490	454759	466121	469257	566	496584	453639	462985	468137
417	460745	458119	470601	473961	569	498824	454983	463881	469481
420	465225	461255	474633	478441	572	501063	456103	464777	470825
423	469705	463720	478441	482696	576	503303	457447	465897	471945
425	473961	466184	481800	486504	579	505319	459239	467241	473289
428	477993	467976	484712	489416	583	506663	460807	468585	474857
431	481576	469320	487176	492104	586	507559	462823	470153	476649
434	484712	470216	489192	494120	590	506887	465064	471497	478441

Muestras de Zeolitas desgasificadas a 623 K									
Temperatura [K]	ZN	ZH2.4	NH4Z1	2NH4Z1	Temperatura [K]	ZN	ZH2.4	NH4Z1	2NH4Z1
	Intensidad [u.a.]	Intensidad [u.a.]	Intensidad [u.a.]	Intensidad [u.a.]		Intensidad [u.a.]	Intensidad [u.a.]	Intensidad [u.a.]	Intensidad [u.a.]
593	504871	467304	473065	480232	760	448202	482537	501287	513831
597	501511	469768	474857	481800	764	446410	480745	498600	511591
601	498152	472680	476649	483592	767	444618	478729	495688	509351
604	494120	475593	478665	485608	771	443274	477385	493224	507335
608	490312	478505	480456	487624	774	441706	475593	490536	504871
612	486952	481193	482248	490088	777	440362	474248	487848	502407
615	484488	484105	484040	492328	781	439242	472680	485384	499944
619	482920	486570	485832	494344	784	438122	471112	482696	497256
623	481800	488810	487624	496584	788	437227	469768	480008	494792
626	480904	490826	490088	499048	791	436555	468424	477321	492104
630	480232	492394	492104	501735	795	435659	467080	474857	489640
633	480232	493962	494344	504647	798	434763	465512	472169	486952
637	480232	495082	496584	507335	801	434315	464168	469705	484488
640	480680	496874	499272	510247	805	433867	462823	467465	481800
644	481576	498219	501287	513159	808	433419	461703	465225	479336
647	482248	499787	503751	516071	812	433195	460583	463209	477097
651	483144	501579	506439	518759	815	432747	459463	461193	474185
654	484040	503371	508455	521670	818	432523	457671	459625	471945
658	484936	505387	510695	524358	821	432299	456327	458282	470153
661	486280	506731	512935	527046	825	432075	454983	457162	468361
664	487400	508747	515399	529734	828	432299	453863	456714	466793
668	488520	510316	517863	532422	831	432523	452743	456490	465225
671	489640	512108	520103	534886	835	432971	452071	456266	463657
674	490760	513676	522566	537350	838	433195	451174	456266	462089
677	491656	514796	524582	539590	841	433643	450278	456490	460073
681	492328	516140	526598	541382	845	434091	449606	456714	458058
684	492776	517260	528390	543173	848	434763	448710	457162	456042
687	493224	518380	530182	544741	852	435211	448038	457610	454250
691	493224	519276	531750	546085	855	435883	447366	458058	452682
694	492552	519948	532870	546981	858	436779	446694	458282	451338
698	491432	519948	533766	547205	862	437451	446022	458505	450442
701	490088	519948	534662	546981	865	438122	445126	458505	449322
704	488296	519276	535110	546757	868	439018	444454	458505	448426
708	486504	518156	534886	545637	871	439914	444006	458282	447530
711	484488	517036	534438	544517	875	440810	443334	458058	447082
715	482248	515020	533318	542949	878	441482	442886	457834	446634
718	479784	513004	531750	541158	881	442378	442438	457610	446186
722	477097	510540	529958	539142	885	443050	441990	457162	445738
725	474633	507627	528166	536678	888	443498	441766	456266	445738
728	471945	504715	525702	533990	891	443946	441542	455594	445514
732	469033	501579	523238	531526	895	444170	441094	455146	445290
736	466121	498667	520551	529062	898	444618	440870	454698	445290
739	463209	495754	517863	526598	901	444618	440646	454250	445066
743	460297	493066	514951	524358	905	444618	440422	453802	445066
746	457610	490602	512263	521894	908	444842	440198	453354	445066
750	454922	488138	509575	520103	911	444394	439974	452458	445066
753	452458	486122	506887	518087	915	443722	439749	451562	445066
757	450442	484329	503975	516071	918	442378	439525	450666	445066

Muestras de Zeolitas desgasificadas a 823 K									
Temperatura	ZN	ZH2.4	NH4Z1	2NH4Z1	Temperatura	ZN	ZH2.4	NH4Z1	2NH4Z1

[K]	Intensidad [u.a.]	Intensidad [u.a.]	Intensidad [u.a.]	Intensidad [u.a.]	[K]	Intensidad [u.a.]	Intensidad [u.a.]	Intensidad [u.a.]	Intensidad [u.a.]
301	406997	407436	407006	406540	433	469715	468585	495262	496360
302	406997	407212	406782	406540	436	472627	471049	497054	498824
303	406997	407212	406782	406540	439	475539	472841	498398	500615
306	406997	407212	406558	406540	442	478227	474409	499070	501735
308	406997	407212	406558	406540	445	480467	475977	499070	502183
310	406997	407436	406782	406540	448	482483	477321	499070	502183
313	406997	407212	406558	406540	451	484051	478665	498622	501511
315	406773	407212	406558	406540	454	485395	479560	497278	500839
318	406773	407436	406782	406540	458	486739	480456	495710	499272
321	406997	407436	406782	406764	461	487635	480904	493694	497256
323	407221	407436	406782	406764	464	488307	481352	491678	495016
326	407221	407436	407006	406764	467	488979	481800	489438	492328
329	407221	407660	407006	406764	471	489427	482024	487198	489640
332	407221	407660	407006	406988	474	489427	482248	484510	486952
334	407445	407884	407006	406988	477	489427	482472	482046	483816
337	407445	408108	407230	407212	480	489203	482248	479806	481352
340	407445	408332	407230	407212	484	488755	482024	477342	478665
343	407669	408556	407678	407436	487	488531	482024	475326	476425
346	407669	408780	407678	407660	491	488083	481800	473310	474185
349	407893	409004	408126	408108	494	487411	481352	471518	472169
352	408117	409452	408350	408332	497	486963	480904	469950	470377
355	408565	409900	408798	408780	500	486067	480456	468606	468809
358	408789	410124	409470	409452	504	485395	480008	467262	467465
361	409237	410796	410142	410124	507	484723	479113	466142	466121
364	409909	411244	411038	411020	510	483827	478441	465022	465001
367	410357	412140	412158	411916	514	482931	477769	464350	464105
370	411029	412812	413278	413260	517	481811	476873	463454	463433
373	411925	413708	415070	414828	520	480915	475977	462558	462985
376	412821	415052	416862	416620	524	480019	474857	461886	462761
379	413941	416172	419102	418859	527	478899	473961	461438	462313
382	415061	417739	421566	421323	530	478003	473289	460990	462089
385	416629	419531	424254	424011	534	477107	472169	460542	462089
388	418197	421323	427838	427147	537	476211	471497	460094	461865
391	419989	423563	431198	430507	541	475315	470601	459646	461641
394	422229	426027	435230	434315	544	474419	469705	459198	461641
397	424693	428715	439486	438346	547	473299	468585	458750	461417
400	427381	431627	443966	442826	551	472179	467465	458302	461193
402	430516	434539	448894	447306	554	471507	466569	457854	461193
405	433652	437674	453822	452234	558	470611	465225	457406	461417
408	437012	441034	458750	457162	561	469939	464329	457182	461417
411	440596	444394	463902	462313	564	469043	463209	456958	461417
414	444180	447978	469054	467465	568	468372	462313	456734	461417
416	448212	451338	473758	472393	571	467700	461417	456286	461641
419	452020	454474	478238	477097	575	467028	460521	456062	461865
422	456052	457834	482718	481576	578	466132	459625	456062	462089
425	459636	460745	486526	485832	582	465684	458729	455838	462313
427	463220	463433	489886	489640	585	465012	457834	455614	462985
430	466580	466345	493022	493224	589	464340	457162	455614	463433

Muestras de Zeolitas desgasificadas a 823 K									
Temperatura	ZN	ZH2.4	NH4Z1	2NH4Z1	Temperatura	ZN	ZH2.4	NH4Z1	2NH4Z1

[K]	Intensidad [u.a.]	Intensidad [u.a.]	Intensidad [u.a.]	Intensidad [u.a.]	[K]	Intensidad [u.a.]	Intensidad [u.a.]	Intensidad [u.a.]	Intensidad [u.a.]
592	463668	456266	455614	464105	756	429844	424907	452030	462985
596	462996	455594	455838	465001	759	429621	424459	451358	461641
599	462548	454922	456062	465673	763	429397	424011	450910	460969
603	462100	454250	456286	466121	766	428949	423787	450238	459849
606	461652	453578	456734	467017	770	428501	423563	449566	458729
610	461204	452906	456958	467689	773	428277	423563	449118	457610
613	460756	452010	457406	468585	776	428277	423115	448446	456490
616	460532	451562	457630	469481	780	428053	422891	447998	455370
620	460084	450890	458078	470377	783	428053	422891	447326	454250
624	459860	450442	458078	471273	787	428053	422891	446430	453130
627	459412	449770	458078	471945	790	427829	422667	445758	452010
630	458740	449322	458302	472617	794	427829	422443	445086	451114
634	458292	448650	458302	473065	797	427829	422443	444414	449770
637	457620	447978	458302	473513	801	427829	422443	443966	448874
641	456948	447754	458302	473961	804	427829	422443	443518	447978
644	456500	447082	458302	474409	808	427829	422443	443070	447082
648	455828	446858	458302	474857	811	428053	422443	442846	446186
651	455156	446410	458302	475081	814	428053	422667	442622	445290
655	454260	445738	458302	475529	817	428053	422443	442398	444170
658	453588	444842	458078	475753	821	428053	422667	442398	443274
661	453140	444170	458078	475977	824	428053	422667	442622	442826
665	452468	443498	458526	475977	827	428277	423115	443070	442602
668	451796	442826	458750	475977	831	428501	423339	443742	442378
672	450900	442154	458750	476425	834	429173	423563	444638	442154
675	450228	441482	458750	476201	838	429397	424011	445534	442154
678	449332	440586	458526	476201	841	430068	424683	446654	442154
682	448660	439914	458526	475977	844	430516	425131	447550	442154
685	447764	439018	458302	475753	848	431188	425803	448670	442154
688	446868	438122	458078	475753	851	431860	426475	449790	441930
692	445972	437451	458078	475305	855	432532	427595	450910	441706
695	444852	436555	458078	475081	858	433428	428267	452030	441258
698	443956	435659	457854	474633	861	434324	429163	453150	441034
702	442836	434763	457854	474409	865	435220	430283	454270	440586
705	441716	434091	457630	473737	868	435892	431179	454942	440138
708	440596	433195	457182	473513	872	436788	432299	455390	439914
712	439476	432747	456958	472841	875	437460	433643	455838	439690
715	438580	432075	456958	472393	878	438356	434987	456062	439466
718	437684	431179	456734	471721	882	439252	436555	455838	439690
722	436788	430507	456286	471049	885	440148	438122	456286	439914
725	435892	429611	455838	470377	888	441044	439690	456734	440138
729	434996	428715	455390	469705	892	442164	441482	457182	440362
732	434100	428267	455166	469033	895	443060	443050	457630	440810
735	433428	427819	454718	468137	898	443956	444842	458078	441034
739	432756	427147	454270	467465	902	444628	446186	458302	441258
742	432084	426699	454046	466569	905	445076	447530	458302	441258
746	431412	426251	453598	465673	909	445524	448426	457630	441258
749	430964	425579	452926	464777	912	445748	448874	456286	441258
752	430516	425131	452254	463881	915	445748	448874	453822	441034

Anexo 3.6. Datos experimentales obtenidos durante la evaluación de la influencia de la humedad en la remoción de ozono.

Muestras de zeolitas desgasificadas a 823 K

Tiempo [s]	ZN	ZH2.4	2NH4Z1	Tiempo [s]	ZN	ZH2.4	2NH4Z1
	C _{O3} /C _{O3o}	C _{O3} /C _{O3o}	C _{O3} /C _{O3o}		C _{O3} /C _{O3o}	C _{O3} /C _{O3o}	C _{O3} /C _{O3o}
0	0.00	0.01	0.03	480	1.00	0.99	1.00
10	0.00	0.03	0.04	490	1.00	0.99	1.00
20	0.01	0.04	0.07	500	1.00	1.00	1.00
30	0.01	0.04	0.11	510	1.00	1.00	1.00
40	0.01	0.05	0.17	520	0.99	1.00	1.00
50	0.01	0.06	0.22	530	1.00	0.99	1.00
60	0.01	0.09	0.28	540	0.99	0.99	1.00
70	0.03	0.12	0.33	550	1.00	1.00	1.00
80	0.05	0.16	0.40	560	0.99	0.99	1.00
90	0.09	0.19	0.47	570	0.99	0.99	1.00
100	0.15	0.25	0.54	580	0.99	0.99	1.00
110	0.21	0.30	0.61	590	0.99	1.00	1.00
120	0.29	0.36	0.67	600	1.00	0.99	1.00
130	0.39	0.43	0.74	610	0.99	0.99	1.00
140	0.48	0.49	0.78	620	0.99	1.00	1.00
150	0.56	0.56	0.83	630	0.99	0.99	1.00
160	0.63	0.62	0.88	640	0.99	1.00	1.00
170	0.69	0.69	0.90	650	0.99	1.00	1.00
180	0.75	0.74	0.92	660	0.99	1.00	1.00
190	0.79	0.79	0.93	670	0.99	0.99	1.00
200	0.83	0.83	0.94	680	0.99	0.99	1.00
210	0.85	0.87	0.96	690	0.99	0.99	1.00
220	0.88	0.90	0.96	700	0.99	1.00	1.00
230	0.89	0.91	0.97	710	1.00	1.00	1.00
240	0.91	0.94	0.97	720	0.99	1.00	1.00
250	0.92	0.95	0.99	730	1.00	0.99	1.00
260	0.93	0.95	0.99	740	1.00	1.00	1.00
270	0.95	0.96	1.00	750	1.00	1.00	1.00
280	0.95	0.97	1.00	760	1.00	1.00	1.00
290	0.96	0.97	1.00	770	1.00	0.99	1.00
300	0.96	0.97	1.00	780	0.99	0.99	1.00
310	0.97	0.99	1.00	790	0.99	0.99	1.00
320	0.97	0.99	1.00	800	0.99	0.99	1.00
330	0.97	0.99	0.99	810	1.00	0.99	1.00
340	0.97	0.99	0.99	820	0.97	0.99	1.00
350	0.99	0.99	1.00	830	0.99	1.00	1.00
360	0.99	0.99	1.00	840	0.99	1.00	1.00
370	0.99	0.99	1.00	850	0.99	1.00	1.00
380	0.99	0.99	1.00	860	0.99	1.00	1.00
390	0.99	0.99	1.00	870	0.99	0.99	1.00
400	0.99	1.00	1.00	880	0.99	0.99	1.00
410	0.99	1.00	1.00	890	0.99	0.99	1.00
420	0.99	1.00	1.00	900	0.99	1.00	1.00
430	1.00	0.99	1.00	910	0.99	0.99	1.00
440	0.99	0.99	1.00	920	0.99	0.99	1.00
450	1.00	0.99	1.00	930	1.00	1.00	1.00
460	1.00	0.99	1.00	940	1.00	0.99	1.00
470	1.00	0.99	1.00	950	0.99	1.00	1.00

Anexo 3.7. Perfiles termogravimétricos de muestras de zeolitas

Muestras de Zeolitas									
ZN		NH4Z1		NH4Z2		NH4Z3		2NH4Z1	
Temp [K]	TG [%peso]	Temp [K]	TG [%peso]	Temp [K]	TG [%peso]	Temp [K]	TG [%peso]	Temp [K]	TG [%peso]

295	100.00	296	100.00	299	100.00	298	100.00	299	100.00
303	100.07	303	100.00	306	100.07	306	100.09	306	100.00
310	100.07	311	99.99	314	100.07	313	100.10	314	99.98
318	100.07	318	99.98	321	100.07	321	100.10	321	99.97
325	100.07	326	99.97	329	100.07	328	100.10	329	99.96
333	100.05	333	99.95	336	100.07	336	100.10	336	99.95
340	100.05	341	99.94	344	100.06	343	100.10	344	99.90
348	100.02	348	99.90	351	100.03	351	100.10	351	99.86
355	99.98	356	99.85	359	99.98	358	100.08	359	99.78
363	99.94	363	99.76	366	99.90	366	100.04	366	99.66
370	99.85	371	99.64	374	99.78	373	99.98	374	99.47
378	99.74	378	99.44	381	99.60	381	99.88	381	99.22
385	99.59	386	99.20	389	99.36	388	99.76	389	98.93
393	99.40	393	98.94	396	99.09	396	99.57	396	98.62
400	99.15	401	98.64	404	98.80	403	99.34	404	98.29
408	98.88	408	98.32	411	98.48	411	99.10	411	97.96
415	98.59	416	98.00	419	98.17	418	98.84	419	97.64
423	98.28	423	97.69	426	97.86	426	98.57	426	97.34
430	97.96	431	97.38	434	97.56	433	98.30	434	97.03
438	97.64	438	97.10	441	97.27	441	98.04	441	96.77
445	97.33	446	96.83	449	97.01	448	97.79	449	96.53
453	97.01	453	96.59	456	96.78	456	97.57	456	96.32
460	96.71	461	96.37	464	96.56	463	97.36	464	96.14
468	96.42	468	96.21	471	96.39	471	97.19	471	95.99
475	96.15	476	96.04	479	96.22	478	97.04	479	95.86
483	95.90	483	95.90	486	96.10	486	96.91	486	95.75
490	95.66	491	95.78	494	95.98	493	96.81	494	95.65
498	95.46	498	95.66	501	95.88	501	96.71	501	95.55
505	95.24	506	95.56	509	95.78	508	96.63	509	95.46
513	95.05	513	95.47	516	95.70	516	96.54	516	95.39
520	94.88	521	95.38	524	95.63	523	96.48	524	95.31
528	94.72	528	95.29	531	95.56	531	96.41	531	95.23
535	94.57	536	95.21	539	95.49	538	96.35	539	95.17
543	94.41	543	95.13	546	95.44	546	96.29	546	95.08
550	94.26	551	95.05	554	95.37	553	96.22	554	95.02
558	94.12	558	94.97	561	95.32	561	96.16	561	94.95
565	93.98	566	94.90	569	95.27	568	96.11	569	94.90
573	93.86	573	94.83	576	95.21	576	96.04	576	94.82
580	93.74	581	94.75	584	95.15	583	95.99	584	94.77
588	93.63	588	94.68	591	95.09	591	95.92	591	94.70
595	93.53	596	94.61	599	95.03	598	95.84	599	94.63
603	93.43	603	94.52	606	94.97	606	95.78	606	94.55
610	93.34	611	94.46	614	94.92	613	95.72	614	94.48
618	93.25	618	94.38	621	94.85	621	95.65	621	94.40
625	93.17	626	94.30	629	94.77	628	95.57	629	94.33

Muestras de Zeolitas									
ZN		NH4Z1		NH4Z2		NH4Z3		2NH4Z1	
Temp [K]	TG [%peso]	Temp [K]	TG [%peso]	Temp [K]	TG [%peso]	Temp [K]	TG [%peso]	Temp [K]	TG [%peso]
633	93.09	633	94.22	636	94.71	636	95.51	636	94.24
640	93.01	641	94.14	644	94.64	643	95.43	644	94.16
648	92.93	648	94.05	651	94.56	651	95.33	651	94.08
655	92.86	656	93.95	659	94.46	658	95.24	659	93.98
663	92.79	663	93.86	666	94.38	666	95.15	666	93.88
670	92.72	671	93.75	674	94.29	673	95.05	674	93.79
678	92.66	678	93.66	681	94.19	681	94.95	681	93.68
685	92.57	686	93.54	689	94.10	688	94.85	689	93.58
693	92.50	693	93.43	696	93.98	696	94.72	696	93.46
700	92.42	701	93.31	704	93.87	703	94.59	704	93.36
708	92.36	708	93.19	711	93.73	711	94.48	711	93.22
715	92.28	716	93.05	719	93.61	718	94.34	719	93.11
723	92.20	723	92.90	726	93.47	726	94.21	726	92.97
730	92.13	731	92.78	734	93.34	733	94.06	734	92.85
738	92.04	738	92.63	741	93.21	741	93.92	741	92.70
745	91.97	746	92.50	749	93.08	748	93.77	749	92.58
753	91.89	753	92.37	756	92.95	756	93.62	756	92.45
760	91.82	761	92.24	764	92.84	763	93.50	764	92.31
768	91.75	768	92.12	771	92.71	771	93.37	771	92.19
775	91.71	776	92.01	779	92.59	778	93.25	779	92.09
783	91.65	783	91.89	786	92.48	786	93.13	786	91.98
790	91.62	791	91.79	794	92.38	793	93.01	794	91.86
798	91.59	798	91.68	801	92.27	801	92.92	801	91.77
805	91.55	806	91.59	809	92.17	808	92.81	809	91.68
813	91.53	813	91.50	816	92.08	816	92.70	816	91.58
820	91.52	821	91.42	824	91.98	823	92.62	824	91.51
828	91.49	828	91.33	831	91.91	831	92.52	831	91.42
835	91.48	836	91.25	839	91.82	838	92.43	839	91.36
843	91.46	843	91.18	846	91.74	846	92.35	846	91.30
850	91.45	851	91.11	854	91.67	853	92.28	854	91.24
858	91.43	858	91.05	861	91.60	861	92.21	861	91.19
865	91.41	866	90.98	869	91.54	868	92.16	869	91.13
873	91.38	873	90.90	876	91.46	876	92.12	876	91.08
880	91.36	881	90.83	884	91.38	883	92.06	884	91.02
888	91.32	888	90.74	891	91.29	891	92.00	891	90.96
895	91.29	896	90.67	899	91.24	898	91.96	899	90.92
903	91.26	903	90.61	906	91.17	906	91.92	906	90.87
910	91.22	911	90.54	914	91.10	913	91.89	914	90.84
918	91.19	918	90.48	921	91.03	921	91.86	921	90.79
925	91.15	926	90.43	929	90.95	928	91.82	929	90.74
933	91.09	933	90.36	936	90.89	936	91.77	936	90.69
940	91.03	941	90.30	944	90.83	943	91.72	944	90.64
948	90.97	948	90.24	951	90.77	951	91.68	951	90.57
955	90.93	956	90.19	959	90.72	958	91.63	959	90.52
963	90.87	963	90.14	963	84.69	963	84.69	963	84.69

Muestras de Zeolitas									
ZN		NH4Z1		NH4Z2		NH4Z3		2NH4Z1	
Temp [K]	-DTG [%·K ⁻¹]	Temp [K]	-DTG [%·K ⁻¹]	Temp [K]	-DTG [%·K ⁻¹]	Temp [K]	-DTG [%·K ⁻¹]	Temp [K]	-DTG [%·K ⁻¹]
295	0.0000	296	0.0040	299	0.0041	298	0.0081	299	0.1817
303	0.0006	303	0.0038	306	-0.0053	306	-0.0172	306	0.0018
310	-0.0063	311	0.0130	314	-0.0048	313	-0.0056	314	0.0154
318	0.0029	318	0.0180	321	-0.0004	321	-0.0034	321	0.0196
325	0.0127	326	0.0207	329	0.0024	328	-0.0015	329	0.0250
333	0.0211	333	0.0252	336	0.0096	336	0.0066	336	0.0481
340	0.0329	341	0.0509	344	0.0337	343	0.0080	344	0.0816
348	0.0480	348	0.0820	351	0.0683	351	0.0164	351	0.1244
355	0.0637	356	0.1224	359	0.1126	358	0.0502	359	0.1851
363	0.1049	363	0.1794	366	0.1709	366	0.0858	366	0.2636
370	0.1577	371	0.2667	374	0.2507	373	0.1280	374	0.3498
378	0.2030	378	0.3478	381	0.3382	381	0.1752	381	0.4198
385	0.2797	386	0.3923	389	0.3879	388	0.2416	389	0.4613
393	0.3513	393	0.4332	396	0.4263	396	0.3200	396	0.4886
400	0.4040	401	0.4690	404	0.4633	403	0.3580	404	0.5040
408	0.4453	408	0.4890	411	0.4865	411	0.3793	411	0.5037
415	0.4804	416	0.4921	419	0.4816	418	0.4090	419	0.4872
423	0.5014	423	0.4741	426	0.4728	426	0.4203	426	0.4651
430	0.5179	431	0.4630	434	0.4570	433	0.4152	434	0.4330
438	0.5132	438	0.4352	441	0.4247	441	0.3980	441	0.3893
445	0.5091	446	0.3929	449	0.3845	448	0.3667	449	0.3434
453	0.4886	453	0.3448	456	0.3459	456	0.3287	456	0.2984
460	0.4749	461	0.2932	464	0.2894	463	0.2774	464	0.2529
468	0.4451	468	0.2563	471	0.2551	471	0.2458	471	0.2132
475	0.4062	476	0.2344	479	0.2245	478	0.2108	479	0.1829
483	0.3799	483	0.2003	486	0.1856	486	0.1717	486	0.1646
490	0.3538	491	0.1753	494	0.1626	493	0.1532	494	0.1521
498	0.3280	498	0.1603	501	0.1503	501	0.1419	501	0.1368
505	0.3075	506	0.1467	509	0.1297	508	0.1224	509	0.1206
513	0.2777	513	0.1301	516	0.1132	516	0.1051	516	0.1115
520	0.2593	521	0.1267	524	0.1083	523	0.1039	524	0.1140
528	0.2413	528	0.1236	531	0.0982	531	0.0953	531	0.1128
535	0.2346	536	0.1179	539	0.0920	538	0.0933	539	0.1062
543	0.2338	543	0.1169	546	0.0899	546	0.0923	546	0.1015
550	0.2140	551	0.1131	554	0.0799	553	0.0844	554	0.0945
558	0.2048	558	0.1096	561	0.0800	561	0.0907	561	0.0911
565	0.1965	566	0.1039	569	0.0789	568	0.0871	569	0.0897
573	0.1739	573	0.1066	576	0.0813	576	0.0845	576	0.0905
580	0.1632	581	0.1031	584	0.0820	583	0.0854	584	0.0914
588	0.1594	588	0.1014	591	0.0857	591	0.0923	591	0.0953
595	0.1470	596	0.1001	599	0.0889	598	0.0949	599	0.1014
603	0.1319	603	0.1011	606	0.0777	606	0.0891	606	0.1012
610	0.1341	611	0.1028	614	0.0850	613	0.0973	614	0.1047
618	0.1188	618	0.1083	621	0.0930	621	0.0974	621	0.1047
625	0.1151	626	0.1092	629	0.0892	628	0.0930	629	0.1050

Muestras de Zeolitas									
ZN		NH4Z1		NH4Z2		NH4Z3		2NH4Z1	
Temp [K]	-DTG [%·K ⁻¹]	Temp [K]	-DTG [%·K ⁻¹]	Temp [K]	-DTG [%·K ⁻¹]	Temp [K]	-DTG [%·K ⁻¹]	Temp [K]	-DTG [%·K ⁻¹]
655	0.1023	656	0.1278	659	0.1227	658	0.1319	659	0.1296
663	0.1006	663	0.1351	666	0.1204	666	0.1319	666	0.1319
670	0.0930	671	0.1296	674	0.1159	673	0.1344	674	0.1305
678	0.0976	678	0.1410	681	0.1309	681	0.1398	681	0.1376
685	0.1091	686	0.1507	689	0.1401	688	0.1451	689	0.1432
693	0.1039	693	0.1557	696	0.1489	696	0.1623	696	0.1466
700	0.0980	701	0.1605	704	0.1631	703	0.1632	704	0.1533
708	0.1001	708	0.1659	711	0.1698	711	0.1679	711	0.1610
715	0.1030	716	0.1721	719	0.1683	718	0.1790	719	0.1653
723	0.1049	723	0.1851	726	0.1764	726	0.1825	726	0.1702
730	0.1098	731	0.1793	734	0.1680	733	0.1863	734	0.1727
738	0.1134	738	0.1833	741	0.1724	741	0.2008	741	0.1731
745	0.1021	746	0.1719	749	0.1744	748	0.1869	749	0.1727
753	0.0985	753	0.1806	756	0.1643	756	0.1739	756	0.1735
760	0.0904	761	0.1605	764	0.1552	763	0.1675	764	0.1626
768	0.0761	768	0.1522	771	0.1554	771	0.1619	771	0.1478
775	0.0723	776	0.1510	779	0.1521	778	0.1651	779	0.1408
783	0.0592	783	0.1452	786	0.1434	786	0.1576	786	0.1446
790	0.0518	791	0.1397	794	0.1426	793	0.1356	794	0.1409
798	0.0390	798	0.1296	801	0.1332	801	0.1372	801	0.1261
805	0.0368	806	0.1211	809	0.1232	808	0.1372	809	0.1200
813	0.0251	813	0.1165	816	0.1174	816	0.1289	816	0.1117
820	0.0224	821	0.1112	824	0.1138	823	0.1239	824	0.1038
828	0.0234	828	0.1032	831	0.1071	831	0.1145	831	0.0958
835	0.0266	836	0.0983	839	0.1078	838	0.1111	839	0.0891
843	0.0232	843	0.0931	846	0.1008	846	0.1006	846	0.0809
850	0.0244	851	0.0900	854	0.0925	853	0.0890	854	0.0696
858	0.0173	858	0.0881	861	0.0891	861	0.0718	861	0.0682
865	0.0342	866	0.0891	869	0.0952	868	0.0691	869	0.0713
873	0.0356	873	0.0924	876	0.0965	876	0.0696	876	0.0738
880	0.0316	881	0.1040	884	0.1040	883	0.0746	884	0.0751
888	0.0425	888	0.1042	891	0.0987	891	0.0576	891	0.0665
895	0.0444	896	0.0929	899	0.0890	898	0.0513	899	0.0583
903	0.0433	903	0.0845	906	0.0880	906	0.0468	906	0.0539
910	0.0504	911	0.0761	914	0.0920	913	0.0470	914	0.0554
918	0.0620	918	0.0802	921	0.0914	921	0.0498	921	0.0622
925	0.0671	926	0.0787	929	0.0828	928	0.0531	929	0.0659
933	0.0721	933	0.0773	936	0.0902	936	0.0641	936	0.0684
940	0.0719	941	0.0744	944	0.0850	943	0.0616	944	0.0737
948	0.0759	948	0.0727	951	0.0728	951	0.0633	951	0.0781
955	0.0612	956	0.0701	959	0.0598	958	0.0655	959	0.0722
963	0.0567	963	0.0811	963	0.0811	963	0.0811	963	0.0811

Muestras de Zeolitas									
ZN		NH4Z1		NH4Z2		NH4Z3		2NH4Z1	
Temp [K]	-DTA [u.a.]	Temp [K]	-DTA [u.a.]	Temp [K]	-DTA [u.a.]	Temp [K]	-DTA [u.a.]	Temp [K]	-DTA [u.a.]
295	-0.0003	296	-0.0022	299	-0.0030	298.401	-0.0026	298.648	0.0046
308	-0.0067	308	-0.0526	311	-0.0444	310.901	-0.0069	311.148	0.0336
320	-0.0103	321	-0.0876	324	-0.0686	323.401	-0.0118	323.648	0.0496
333	-0.0148	333	-0.1121	336	-0.0829	335.901	-0.0153	336.148	0.0586
345	-0.0178	346	-0.1246	349	-0.0892	348.401	-0.0161	348.648	0.0629
358	-0.0206	358	-0.1317	361	-0.0911	360.901	-0.0157	361.148	0.0663
370	-0.0261	371	-0.1327	374	-0.0917	373.401	-0.0156	373.648	0.0679
383	-0.0317	383	-0.1328	386	-0.0938	385.901	-0.0172	386.148	0.0694
395	-0.0371	396	-0.1335	399	-0.0967	398.401	-0.0201	398.648	0.0694
408	-0.0405	408	-0.1346	411	-0.0983	410.901	-0.0229	411.148	0.0668
420	-0.0402	421	-0.1340	424	-0.0974	423.401	-0.0227	423.648	0.0617
433	-0.0361	433	-0.1309	436	-0.0945	435.901	-0.0206	436.148	0.0549
445	-0.0278	446	-0.1245	449	-0.0887	448.401	-0.0145	448.648	0.0454
458	-0.0141	458	-0.1171	461	-0.0804	460.901	-0.0054	461.148	0.0344
470	0.0028	471	-0.1088	474	-0.0718	473.401	0.0031	473.648	0.0244
483	0.0232	483	-0.0989	486	-0.0626	485.901	0.0124	486.148	0.0138
495	0.0443	496	-0.0913	499	-0.0546	498.401	0.0209	498.648	0.0050
508	0.0649	508	-0.0836	511	-0.0472	510.901	0.0290	511.148	-0.0028
520	0.0863	521	-0.0774	524	-0.0405	523.401	0.0371	523.648	-0.0091
533	0.1058	533	-0.0721	536	-0.0340	535.901	0.0434	536.148	-0.0148
545	0.1254	546	-0.0653	549	-0.0279	548.401	0.0516	548.648	-0.0218
558	0.1447	558	-0.0584	561	-0.0208	560.901	0.0600	561.148	-0.0282
570	0.1633	571	-0.0521	574	-0.0147	573.401	0.0683	573.648	-0.0371
583	0.1808	583	-0.0467	586	-0.0088	585.901	0.0769	586.148	-0.0448
595	0.1996	596	-0.0400	599	-0.0025	598.401	0.0849	598.648	-0.0527
608	0.2165	608	-0.0358	611	0.0029	610.901	0.0925	611.148	-0.0583
620	0.2315	621	-0.0306	624	0.0080	623.401	0.0998	623.648	-0.0649
633	0.2467	633	-0.0270	636	0.0120	635.901	0.1072	636.148	-0.0703
645	0.2626	646	-0.0246	649	0.0154	648.401	0.1138	648.648	-0.0726
658	0.2761	658	-0.0218	661	0.0189	660.901	0.1205	661.148	-0.0787
670	0.2901	671	-0.0190	674	0.0231	673.401	0.1275	673.648	-0.0829
683	0.3046	683	-0.0168	686	0.0273	685.901	0.1348	686.148	-0.0879
695	0.3148	696	-0.0136	699	0.0301	698.401	0.1414	698.648	-0.0933
708	0.3210	708	-0.0110	711	0.0337	710.901	0.1468	711.148	-0.0996
720	0.3269	721	-0.0091	724	0.0367	723.401	0.1538	723.648	-0.1068
733	0.3317	733	-0.0049	736	0.0426	735.901	0.1632	736.148	-0.1167
745	0.3364	746	-0.0031	749	0.0497	748.401	0.1729	748.648	-0.1253
758	0.3408	758	-0.0040	761	0.0538	760.901	0.1795	761.148	-0.1331
770	0.3441	771	0.0003	774	0.0615	773.401	0.1913	773.648	-0.1433
783	0.3465	783	0.0064	786	0.0693	785.901	0.2032	786.148	-0.1488
795	0.3463	796	0.0113	799	0.0763	798.401	0.2132	798.648	-0.1550
808	0.3448	808	0.0148	811	0.0831	810.901	0.2248	811.148	-0.1589
820	0.3440	821	0.0195	824	0.0893	823.401	0.2356	823.648	-0.1624
833	0.3424	833	0.0213	836	0.0945	835.901	0.2441	836.148	-0.1615
845	0.3393	846	0.0233	849	0.0992	848.401	0.2511	848.648	-0.1635

Muestras de Zeolitas									
ZN		NH4Z1		NH4Z2		NH4Z3		2NH4Z1	
Temp [K]	-DTA [u.a.]	Temp [K]	-DTA [u.a.]	Temp [K]	-DTA [u.a.]	Temp [K]	-DTA [u.a.]	Temp [K]	-DTA [u.a.]
895	0.3260	896	0.0268	899	0.1101	898.401	0.2817	898.648	-0.1631
908	0.3231	908	0.0213	911	0.1071	910.901	0.2842	911.148	-0.1543
920	0.3203	921	0.0133	924	0.1027	923.401	0.2850	923.648	-0.1469
933	0.3187	933	0.0072	936	0.0954	935.901	0.2793	936.148	-0.1382
945	0.3167	946	0.0005	949	0.0889	948.401	0.2748	948.648	-0.1322
958	0.3160	958	-0.0050	961	0.0829	960.901	0.2705	961.148	-0.1244
895	0.3260	896	0.0268	899	0.1101	898.401	0.2817	898.648	-0.1631
908	0.3231	908	0.0213	911	0.1071	910.901	0.2842	911.148	-0.1543
920	0.3203	921	0.0133	924	0.1027	923.401	0.2850	923.648	-0.1469
933	0.3187	933	0.0072	936	0.0954	935.901	0.2793	936.148	-0.1382
945	0.3167	946	0.0005	949	0.0889	948.401	0.2748	948.648	-0.1322
958	0.3160	958	-0.0050	961	0.0829	960.901	0.2705	961.148	-0.1244

Anexo 3.8. Perfiles de concentración adimensional de ozono para las muestras de zeolitas modificadas con sulfato de amonio, desgasificadas previamente a 823 K.

Muestras de Zeolitas desgasificadas a 823 K											
Tiempo [s]	ZN	NH4Z1	NH4Z2	NH4Z3	2NH4Z1	Tiempo [s]	ZN	NH4Z1	NH4Z2	NH4Z3	2NH4Z1
	$C_{O_3}/C_{O_{30}}$	$C_{O_3}/C_{O_{30}}$	$C_{O_3}/C_{O_{30}}$	$C_{O_3}/C_{O_{30}}$	$C_{O_3}/C_{O_{30}}$		$C_{O_3}/C_{O_{30}}$	$C_{O_3}/C_{O_{30}}$	$C_{O_3}/C_{O_{30}}$	$C_{O_3}/C_{O_{30}}$	$C_{O_3}/C_{O_{30}}$
1	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	4801	0.97	0.96	0.87	0.49	0.69
101	0.01	0.01	0.01	0.00	0.00	4901	0.97	0.96	0.88	0.50	0.70
201	0.01	0.01	0.01	0.00	0.00	5001	0.97	0.96	0.88	0.51	0.72
301	0.01	0.03	0.03	0.00	0.00	5101	0.97	0.96	0.89	0.53	0.73
401	0.01	0.04	0.04	0.00	0.01	5201	0.97	0.96	0.89	0.54	0.74
501	0.02	0.02	0.06	0.01	0.01	5301	0.97	0.96	0.90	0.55	0.75
601	0.04	0.06	0.08	0.01	0.02	5401	0.97	0.96	0.90	0.56	0.76
701	0.08	0.11	0.10	0.02	0.03	5501	0.97	0.96	0.91	0.57	0.77
801	0.13	0.17	0.12	0.02	0.04	5601	0.97	0.96	0.91	0.58	0.78
901	0.20	0.22	0.15	0.03	0.05	5701	0.98	0.96	0.91	0.59	0.78
1001	0.28	0.29	0.17	0.04	0.06	5801	0.98	0.96	0.91	0.60	0.79
1101	0.37	0.35	0.19	0.05	0.07	5901	0.98	0.96	0.92	0.61	0.80
1201	0.47	0.41	0.21	0.06	0.08	6001	0.98	0.96	0.92	0.62	0.81
1301	0.56	0.47	0.24	0.06	0.10	6101	0.98	0.96	0.92	0.63	0.82
1401	0.65	0.53	0.26	0.07	0.11	6201	0.98	0.96	0.92	0.64	0.82
1501	0.73	0.59	0.29	0.08	0.13	6301	0.98	0.96	0.92	0.65	0.83
1601	0.80	0.64	0.31	0.09	0.15	6401	0.98	0.96	0.92	0.66	0.83
1701	0.85	0.69	0.34	0.10	0.16	6501	0.98	0.96	0.92	0.67	0.84
1801	0.90	0.73	0.36	0.11	0.18	6601	0.98	0.96	0.93	0.67	0.84
1901	0.93	0.77	0.38	0.12	0.20	6701	0.98	0.96	0.93	0.68	0.85
2001	0.95	0.81	0.41	0.14	0.22	6801	0.98	0.97	0.93	0.69	0.85
2101	0.96	0.84	0.43	0.15	0.24	6901	0.98	0.97	0.93	0.70	0.86
2201	0.97	0.87	0.46	0.16	0.26	7001	0.98	0.97	0.93	0.70	0.86
2301	0.97	0.89	0.48	0.17	0.28	7101	0.98	0.97	0.93	0.71	0.87
2401	0.98	0.91	0.50	0.19	0.30	7201	0.98	0.97	0.93	0.73	0.87
2501	0.98	0.92	0.52	0.20	0.32	7301	0.98	0.97	0.93	0.73	0.88
2601	0.98	0.93	0.55	0.21	0.34	7401	0.98	0.97	0.93	0.73	0.88
2701	0.98	0.94	0.57	0.22	0.36	7501	0.98	0.97	0.93	0.74	0.89
2801	0.98	0.95	0.59	0.24	0.37	7601	0.98	0.97	0.93	0.75	0.89
2901	0.98	0.95	0.61	0.25	0.39	7701	0.98	0.96	0.93	0.75	0.89
3001	0.98	0.95	0.63	0.26	0.41	7801	0.98	0.96	0.93	0.76	0.90
3101	0.98	0.96	0.65	0.27	0.43	7901	0.98	0.96	0.93	0.77	0.90
3201	0.98	0.96	0.67	0.28	0.45	8001	0.98	0.96	0.93	0.77	0.91
3301	0.98	0.95	0.68	0.30	0.47	8101	0.98	0.96	0.93	0.78	0.91
3401	0.98	0.95	0.70	0.31	0.49	8201	0.98	0.96	0.93	0.79	0.91
3501	0.98	0.95	0.72	0.32	0.50	8301	0.98	0.96	0.93	0.79	0.92
3601	0.98	0.95	0.73	0.34	0.52	8401	0.98	0.96	0.93	0.80	0.92
3701	0.98	0.95	0.75	0.35	0.54	8501	0.98	0.96	0.93	0.80	0.92
3801	0.98	0.95	0.76	0.36	0.55	8601	0.98	0.96	0.93	0.80	0.92
3901	0.98	0.96	0.78	0.38	0.57	8701	0.98	0.96	0.93	0.81	0.93
4001	0.98	0.96	0.79	0.39	0.59	8801	0.98	0.96	0.93	0.81	0.93
4101	0.98	0.96	0.80	0.40	0.60	8901	0.98	0.96	0.93	0.81	0.93
4201	0.98	0.96	0.81	0.41	0.61	9001	0.98	0.96	0.93	0.82	0.93
4301	0.98	0.96	0.82	0.43	0.63	9101	0.98	0.96	0.93	0.82	0.93
4401	0.98	0.96	0.83	0.44	0.64	9201	0.98	0.96	0.93	0.82	0.93
4501	0.98	0.96	0.84	0.46	0.66	9301	0.98	0.96	0.93	0.83	0.93
4601	0.98	0.96	0.85	0.47	0.67	9401	0.98	0.96	0.93	0.83	0.93
4701	0.97	0.96	0.86	0.48	0.68	9501	0.98	0.96	0.93	0.83	0.93

Muestras de Zeolitas desgasificadas a 823 K											
Tiempo [s]	ZN	NH4Z1	NH4Z2	NH4Z3	2NH4Z1	Tiempo [s]	ZN	NH4Z1	NH4Z2	NH4Z3	2NH4Z1
	$C_{O_3}/C_{O_{3o}}$	$C_{O_3}/C_{O_{3o}}$	$C_{O_3}/C_{O_{3o}}$	$C_{O_3}/C_{O_{3o}}$	$C_{O_3}/C_{O_{3o}}$		$C_{O_3}/C_{O_{3o}}$	$C_{O_3}/C_{O_{3o}}$	$C_{O_3}/C_{O_{3o}}$	$C_{O_3}/C_{O_{3o}}$	$C_{O_3}/C_{O_{3o}}$
9601	0.98	0.96	0.93	0.84	0.93	10801	0.98	0.96	0.92	0.88	0.93
9701	0.98	0.96	0.93	0.84	0.93	10901	0.98	0.96	0.92	0.88	0.93
9801	0.98	0.96	0.93	0.84	0.93	11001	0.98	0.96	0.92	0.89	0.93
9901	0.98	0.96	0.92	0.84	0.93	11101	0.98	0.96	0.92	0.88	0.93
10001	0.98	0.96	0.92	0.85	0.93	11201	0.98	0.96	0.92	0.89	0.93
10101	0.98	0.96	0.92	0.85	0.93	11301	0.98	0.96	0.92	0.89	0.93
10201	0.98	0.96	0.92	0.86	0.93	11401	0.98	0.96	0.92	0.90	0.93
10301	0.98	0.96	0.92	0.85	0.93	11501	0.98	0.96	0.92	0.90	0.93
10401	0.98	0.96	0.92	0.86	0.93	11601	0.98	0.96	0.92	0.91	0.93
10501	0.98	0.96	0.92	0.86	0.93	11701	0.98	0.96	0.92	0.89	0.93
10601	0.98	0.96	0.92	0.86	0.93	11801	0.98	0.96	0.92	0.90	0.93
10701	0.98	0.96	0.92	0.86	0.93	11901	0.98	0.96	0.92	0.89	0.93

Anexos relacionados con el Capítulo 4

Anexo 4.1. Perfiles de concentración adimensionalizada durante la adsorción de B, T y X a temperatura ambiente sobre muestras de zeolita natural en presencia (PH) y ausencia de humedad (AH).

Benceno				Tolueno				Xileno			
Ausencia Humedad		Presencia Humedad		Ausencia Humedad		Presencia Humedad		Ausencia Humedad		Presencia Humedad	
Tiempo [s]	C/C ₀	Tiempo [s]	C/C ₀	Tiempo [s]	C/C ₀	Tiempo [s]	C/C ₀	Tiempo [s]	C/C ₀	Tiempo [s]	C/C ₀
68	0.00	63	0.00	60	0.00	63	0.00	64	0.00	68	0.00
466	0.00	567	0.00	454	0.00	482	0.00	445	0.00	481	0.00
1314	0.13	911	0.01	866	0.00	880	0.00	866	0.00	913	0.00
1733	0.24	1492	0.15	1358	0.00	1290	0.03	1267	0.00	1355	0.00
2120	0.70	1932	0.86	1775	0.03	1690	0.22	1662	0.05	1772	0.03
2538	0.84	2765	0.94	2179	0.07	2101	0.55	2077	0.07	2169	0.25
2948	0.90	4164	0.98	2605	0.15	2514	0.85	2508	0.11	2579	0.91
3822	0.95	4560	1.00	3025	0.25	3629	0.98	4142	0.32	4605	1.01
4452	1.00			3423	0.35	4040	1.00	4552	0.47	5385	1.00
5279	0.99			3825	0.52			4953	0.55		
5688	0.99			4228	0.59			5370	0.77		
6160	1.00			4643	0.72			6220	0.93		
6569	1.00			5137	0.88			7454	1.00		
				5543	0.94						
				5947	0.96						
				7166	0.98						
				7974	1.00						
				9336	1.00						

Anexo 4.2. Curvas de ruptura obtenidas durante la adsorción dinámica de tolueno sobre muestras de zeolita natural y modificada.

ZN 623 K											
d _p =0,3 - 0,425 mm						F=0.19 m ³ ·h ⁻¹					
F=0.08 m ³ ·h ⁻¹		F=0.19 m ³ ·h ⁻¹		F=0.27 m ³ ·h ⁻¹		d _p =0,25 - 0,3 mm		d _p =0,425 - 0,6 mm		d _p =0,6 - 0,8 mm	
Tiempo [s]	C/C _o	Tiempo [s]	C/C _o	Tiempo [s]	C/C _o						
56	0.01	54	0.00	176	0.00	52	0.01	56	0.01	56	0.01
464	0.00	258	0.00	380	0.00	256	0.00	260	0.00	260	0.00
1076	0.00	462	0.00	584	0.00	460	0.00	464	0.00	464	0.00
1280	0.00	666	0.00	788	0.00	664	0.00	668	0.00	668	0.00
1892	0.00	870	0.00	992	0.00	868	0.00	872	0.00	872	0.00
2300	0.00	1074	0.00	1196	0.00	1072	0.00	1076	0.00	1076	0.00
2912	0.00	1278	0.00	1400	0.00	1276	0.00	1280	0.00	1280	0.00
3728	0.00	1482	0.00	1604	0.00	1480	0.00	1484	0.00	1484	0.00
4340	0.00	1686	0.00	1808	0.00	1684	0.00	1688	0.00	1688	0.00
4748	0.00	1890	0.00	2012	0.00	1888	0.00	1892	0.00	1892	0.00
4952	0.00	2094	0.00	2216	0.00	2092	0.00	2096	0.00	2096	0.00
5360	0.00	2298	0.00	2420	0.03	2296	0.00	2300	0.00	2300	0.00
5768	0.00	2502	0.00	2624	0.06	2500	0.00	2504	0.00	2504	0.00
5972	0.00	2706	0.00	2828	0.17	2704	0.00	2708	0.00	2708	0.00
6380	0.00	2910	0.00	3032	0.32	2908	0.00	2912	0.00	2912	0.00
6992	0.00	3114	0.00	3236	0.47	3112	0.00	3116	0.00	3116	0.00
7604	0.00	3318	0.00	3440	0.60	3316	0.00	3320	0.00	3320	0.00
8550	0.01	3522	0.00	3644	0.74	3520	0.00	3524	0.00	3524	0.01
8754	0.02	3726	0.00	3848	0.82	3724	0.00	3728	0.01	3728	0.05
8958	0.02	3930	0.00	4052	0.89	3928	0.02	3932	0.05	3932	0.11
9162	0.03	4134	0.01	4256	0.94	4132	0.02	4136	0.13	4136	0.18
9366	0.04	4338	0.10	4460	0.96	4336	0.06	4340	0.20	4340	0.25
9570	0.04	4542	0.26	4664	0.98	4540	0.16	4544	0.35	4544	0.33
9774	0.05	4746	0.47	4868	0.99	4744	0.29	4748	0.53	4748	0.42
9978	0.07	4950	0.65	5072	0.99	4948	0.61	4952	0.66	4952	0.53
10182	0.09	5154	0.77	5276	1.00	5152	0.78	5156	0.76	5156	0.64
10386	0.13	5358	0.83	5480	0.99	5356	0.88	5360	0.81	5360	0.73
10590	0.18	5562	0.88	5684	1.00	5560	0.92	5564	0.85	5564	0.81
10794	0.24	5766	0.90	5888	1.00	5764	0.94	5768	0.88	5768	0.87
10998	0.32	5970	0.92	6092	0.99	5968	0.95	5972	0.91	5972	0.90
11202	0.43	6174	0.93			6172	0.97	6176	0.93	6176	0.93
11406	0.49	6378	0.94			6376	0.98	6380	0.94	6380	0.94
11610	0.58	6582	0.95			6580	0.99	6584	0.95	6584	0.96
11814	0.66	6786	0.95			6784	0.99	6788	0.95		
12018	0.73	6990	0.96			6988	1.00	6992	0.96		
12222	0.81	7194	0.96			7192	1.00				
12426	0.86	7398	0.97			7396	0.99				
12630	0.92	7602	0.97			7600	1.00				
12834	0.95	7806	0.97			7804	0.98				
13038	0.96					8008	1.00				
13242	0.97					8212	1.00				
13446	0.97					8416	0.99				
13854	0.97										
14058	0.99										
14262	0.99										
14670	0.99										
14874	1.00										
15078	1.00										

NH4Z1 623 K											
d _p =0,3 - 0,425 mm						F=0.19 m ³ ·h ⁻¹					
F=0.08 m ³ ·h ⁻¹		F=0.19 m ³ ·h ⁻¹		F=0.27 m ³ ·h ⁻¹		d _p =0,25 - 0,3 mm		d _p =0,425 - 0,6 mm		d _p =0,6 - 0,8 mm	
Tiempo [s]	C/C _o	Tiempo [s]	C/C _o	Tiempo [s]	C/C _o						
61	0.01	235	0.01	57	0.00	59	0.01	56	0.01	56	0.01
1489	0.00	1051	0.00	873	0.00	671	0.00	668	0.00	668	0.00
2305	0.00	1867	0.00	1077	0.00	875	0.00	872	0.00	872	0.00
2713	0.00	2071	0.00	1281	0.00	1487	0.00	1484	0.00	1484	0.00
3529	0.00	2887	0.00	2097	0.00	1691	0.00	1688	0.00	1688	0.00
4345	0.00	3091	0.00	2301	0.00	2303	0.00	2300	0.00	2300	0.00
5569	0.00	3295	0.00	2505	0.00	2507	0.00	2504	0.00	2504	0.00
6181	0.00	3499	0.00	3321	0.00	3119	0.00	3116	0.00	3116	0.00
6997	0.00	3703	0.00	3525	0.00	3323	0.00	3320	0.00	3320	0.00
7813	0.00	3907	0.00	3729	0.00	3935	0.00	3932	0.00	3932	0.00
8425	0.00	4111	0.00	3933	0.00	4139	0.00	4136	0.00	4136	0.01
9037	0.00	4315	0.00	4137	0.05	4343	0.00	4340	0.00	4340	0.01
10057	0.00	4519	0.00	4341	0.15	4547	0.00	4544	0.00	4544	0.02
11077	0.00	4723	0.00	4545	0.29	4751	0.00	4748	0.00	4748	0.03
11893	0.00	4927	0.00	4749	0.34	4955	0.00	4952	0.01	4952	0.06
12097	0.00	5131	0.00	4953	0.48	5159	0.01	5156	0.03	5156	0.08
12913	0.00	5335	0.01	5157	0.57	5363	0.01	5360	0.06	5360	0.12
13933	0.00	5539	0.03	5361	0.64	5567	0.02	5564	0.09	5564	0.15
14137	0.00	5743	0.05	5565	0.73	5771	0.02	5768	0.13	5768	0.19
14341	0.01	5947	0.08	5769	0.87	5975	0.02	5972	0.17	5972	0.25
14545	0.02	6151	0.13	5973	0.92	6179	0.04	6176	0.24	6176	0.30
14749	0.03	6355	0.24	6177	0.93	6383	0.09	6380	0.31	6380	0.38
15157	0.06	6559	0.34	6381	0.94	6587	0.14	6584	0.39	6584	0.44
15361	0.07	6763	0.50	6585	0.95	6791	0.26	6788	0.48	6788	0.49
15769	0.11	6967	0.58	6789	0.94	6995	0.42	6992	0.56	6992	0.53
15973	0.13	7171	0.67	6993	0.95	7199	0.64	7196	0.64	7196	0.58
16177	0.20	7375	0.74	7197	0.96	7403	0.69	7400	0.71	7400	0.63
16381	0.26	7579	0.79	7401	0.96	7607	0.72	7604	0.77	7604	0.67
16585	0.33	7783	0.85	7605	0.97	7811	0.88	7808	0.81	7808	0.73
16789	0.47	7987	0.87	7809	0.98	8015	0.94	8012	0.85	8012	0.78
16993	0.69	8191	0.89	8013	0.99	8219	0.95	8216	0.90	8216	0.82
17197	0.78	8395	0.90	8217	0.99	8423	0.95	8420	0.93	8420	0.86
17401	0.83	8599	0.92	8421	0.98	8627	0.97	8624	0.92	8624	0.90
17605	0.85	8803	0.93	8625	0.98	8831	0.98	8828	0.94	8828	0.93
17809	0.87	9007	0.94	8829	0.98	9035	0.97	9032	0.94	9032	0.95
18013	0.89	9211	0.94	9033	0.98	9239	0.98	9236	0.95	9236	0.94
18217	0.91	9415	0.95	9237	0.98	9443	0.98	9440	0.96	9440	0.95
18421	0.93	9619	0.96	9441	0.98	9647	0.98	9644	0.96	9644	0.96
18625	0.94	9823	0.96	9645	0.98	9851	0.99	9848	0.96	9848	0.96
18829	0.94	10027	0.97	9849	0.99	10055	0.99	10052	0.97	10052	0.97
19033	0.95	10231	0.98	10053	0.99	10259	0.98	10256	0.97	10256	0.97
19237	0.95	10435	0.97	10257	0.99	10463	0.99	10460	0.98	10460	0.97
19441	0.96	10639	0.98	10461	0.99	10667	0.99	10664	0.98	10664	0.98
19645	0.96	10843	0.99	10665	1.00	10871	1.00	10868	0.98	10868	0.99
19849	0.96	11047	0.99	10869	0.99	11075	1.00	11072	0.98	11072	0.99
20053	0.98	11251	0.99	11073	1.00	11279	0.99	11276	0.99	11276	0.99
20257	0.97	11455	0.99	11277	1.00	11483	0.99	11480	0.99	11480	0.98
20461	0.98	11659	1.00	11481	1.01	11687	1.00	11684	1.00	11684	0.99

2NH4Z1 623 K											
$d_p=0,3 - 0,425 \text{ mm}$						$F=0.19 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$					
$F=0.08 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$		$F=0.19 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$		$F=0.27 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$		$d_p=0,25 - 0,3 \text{ mm}$		$d_p=0,425 - 0,6 \text{ mm}$		$d_p=0,6 - 0,8 \text{ mm}$	
Tiempo [s]	C/C _o	Tiempo [s]	C/C _o	Tiempo [s]	C/C _o						
56	0.01	125	0.00	56	0.00			56	0.01	176	0.01
872	0.00	329	0.00	260	0.00			260	0.00	788	0.00
2096	0.00	533	0.00	464	0.00			464	0.00	1400	0.00
2912	0.00	737	0.00	668	0.00			668	0.00	1604	0.00
3728	0.00	941	0.00	872	0.00			872	0.00	2216	0.00
4544	0.00	1145	0.00	1076	0.00			1076	0.00	2420	0.00
5360	0.00	1349	0.00	1280	0.00			1280	0.00	3032	0.00
6992	0.00	1553	0.00	1484	0.00			1484	0.00	3236	0.00
7808	0.00	1757	0.00	1688	0.00			1688	0.00	3848	0.00
8420	0.00	1961	0.00	1892	0.00			1892	0.00	4052	0.02
9032	0.00	2165	0.00	2096	0.00			2096	0.00	4256	0.03
10052	0.00	2369	0.00	2300	0.00			2300	0.00	4460	0.05
11072	0.00	2573	0.00	2504	0.00			2504	0.00	4664	0.06
12092	0.00	2777	0.00	2708	0.00			2708	0.00	4868	0.09
13112	0.00	2981	0.00	2912	0.00			2912	0.00	5072	0.12
13316	0.00	3185	0.00	3116	0.00			3116	0.00	5276	0.15
13520	0.01	3389	0.00	3320	0.00			3320	0.00	5480	0.20
13724	0.01	3593	0.00	3524	0.01			3524	0.00	5684	0.24
13928	0.05	3797	0.00	3728	0.04			3728	0.00	5888	0.31
14132	0.09	4001	0.00	3932	0.13			3932	0.00	6092	0.38
14336	0.15	4205	0.00	4136	0.26			4136	0.00	6296	0.45
14744	0.27	4409	0.00	4340	0.37			4340	0.01	6500	0.53
14948	0.32	4613	0.00	4544	0.46			4544	0.02	6704	0.60
15152	0.37	4817	0.00	4748	0.55			4748	0.04	6908	0.66
15356	0.42	5021	0.01	4952	0.69			4952	0.05	7112	0.72
15560	0.47	5225	0.01	5156	0.88			5156	0.08	7316	0.77
15764	0.52	5429	0.02	5360	0.94			5360	0.11	7520	0.81
15968	0.57	5633	0.06	5564	0.97			5564	0.15	7724	0.84
16172	0.63	5837	0.12	5768	0.99			5768	0.21	7928	0.87
16376	0.69	6041	0.20	5972	0.99			5972	0.26	8132	0.89
16580	0.74	6245	0.32	6176	0.99			6176	0.35	8336	0.91
16784	0.81	6449	0.48	6380	0.98			6380	0.41	8540	0.93
16988	0.87	6653	0.57	6584	1.00			6584	0.50	8744	0.95
17396	0.90	6857	0.64	6788	1.00			6788	0.60	8948	0.95
17600	0.92	7061	0.75					6992	0.67	9152	0.96
18008	0.93	7265	0.86					7196	0.77	9356	0.96
18620	0.94	7469	0.92					7400	0.83	9560	0.97
18824	0.95	7673	0.95					7604	0.88	9764	0.97
19232	0.96	7877	0.97					7808	0.95	9968	0.98
20048	0.96	8081	0.98					8012	0.97	10172	0.98
20252	0.97	8285	0.99					8216	0.98	10376	0.98
21476	0.98	8489	0.99					8420	0.99	10580	0.98
21680	0.99	8693	0.99					8624	1.00	10784	0.98
21884	0.98	8897	0.99					8828	1.00	10988	1.00
22088	0.98	9101	1.01					9032	1.00	11192	0.99
22292	0.98	9305	1.00					9236	0.99	11396	1.00
22496	0.98	9509	1.01					9440	1.00	11600	0.99
22700	0.99									11804	1.00

ZN 823 K							
$d_p=0,3 - 0,425 \text{ mm}$				$F=0.19 \text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$			
$F=0.19 \text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$		$F=0.27 \text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$		$d_p=0,425 - 0,6 \text{ mm}$		$d_p=0,6 - 0,8 \text{ mm}$	
Tiempo [s]	C/C _o	Tiempo [s]	C/C _o	Tiempo [s]	C/C _o	Tiempo [s]	C/C _o
54	0.01	59	0.00	56	0.01	56	0.005
258	0.00	263	0.00	260	0.00	260	0.002
462	0.00	467	0.00	464	0.00	464	0.002
666	0.00	671	0.00	668	0.00	668	0.001
870	0.00	875	0.00	872	0.00	872	0.001
1074	0.00	1079	0.00	1076	0.00	1076	0.001
1278	0.00	1283	0.00	1280	0.00	1280	0.001
1482	0.00	1487	0.00	1484	0.00	1484	0.001
1686	0.00	1691	0.01	1688	0.00	1688	0.001
1890	0.00	1895	0.22	1892	0.00	1892	0.001
2094	0.00	2099	0.62	2096	0.00	2096	0.001
2298	0.00	2303	0.83	2300	0.00	2300	0.001
2502	0.00	2507	0.94	2504	0.02	2504	0.001
2706	0.00	2711	0.97	2708	0.03	2708	0.040
2910	0.08	2915	0.99	2912	0.08	2912	0.162
3114	0.34	3119	0.99	3116	0.22	3116	0.304
3318	0.54	3323	1.00	3320	0.55	3320	0.435
3522	0.79	3527	0.99	3524	0.75	3524	0.578
3726	0.94	3731	1.00	3728	0.87	3728	0.794
3930	0.99	3935	1.00	3932	0.92	3932	0.900
4134	0.99	4139	1.00	4136	0.93	4136	0.934
4338	1.00	4343	1.00	4340	0.95	4340	0.950
4542	0.99			4544	0.95	4544	0.982
4746	0.99			4748	0.95	4748	0.975
4950	0.99			4952	0.96	4952	0.976
5154	0.99			5156	0.96	5156	0.984
5358	1.00			5360	0.97	5360	0.970
5562	1.00						
5766	1.00						
5970	1.00						
6174	0.99						

NH4Z1 823 K							
$d_p=0,3 - 0,425 \text{ mm}$				$F=0.19 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$			
$F=0.19 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$		$F=0.27 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$		$d_p=0,425 - 0,6 \text{ mm}$		$d_p=0,6 - 0,8 \text{ mm}$	
Tiempo [s]	C/C _o	Tiempo [s]	C/C _o	Tiempo [s]	C/C _o	Tiempo [s]	C/C _o
59	0.01	62	0.00	56	0.00	56	0.01
263	0.00	266	0.00	260	0.00	260	0.00
467	0.00	470	0.00	464	0.00	464	0.00
671	0.00	674	0.00	668	0.00	668	0.00
875	0.00	878	0.00	872	0.00	872	0.00
1079	0.00	1082	0.00	1076	0.00	1076	0.00
1283	0.00	1286	0.00	1280	0.00	1280	0.00
1487	0.00	1490	0.01	1484	0.00	1484	0.00
1691	0.00	1694	0.04	1688	0.00	1688	0.01
1895	0.00	1898	0.13	1892	0.00	1892	0.03
2099	0.00	2102	0.22	2096	0.00	2096	0.06
2303	0.00	2306	0.41	2300	0.04	2300	0.09
2507	0.03	2510	0.62	2504	0.08	2504	0.14
2711	0.06	2714	0.75	2708	0.11	2708	0.18
2915	0.15	2918	0.79	2912	0.20	2912	0.25
3119	0.23	3122	0.88	3116	0.26	3116	0.34
3323	0.33	3326	0.89	3320	0.37	3320	0.40
3527	0.51	3530	0.92	3524	0.48	3524	0.48
3731	0.66	3734	0.93	3728	0.60	3728	0.61
3935	0.79	3938	0.96	3932	0.74	3932	0.67
4139	0.83			4136	0.84	4136	0.76
4343	0.88			4340	0.93	4340	0.87
4547	0.92			4544	0.95	4544	0.91
4751	0.97			4748	0.99	4748	0.93
4955	0.99			4952	0.98	4952	0.97
5159	0.99			5156	0.99	5156	0.97
5363	0.99			5360	1.01	5360	0.98
5567	1.00			5564	1.00	5564	0.98
5771	0.99			5768	0.99	5768	0.98
5975	0.99			5972	1.00	5972	0.98
6179	1.00			6176	0.99	6176	0.98
6383	1.00			6380	1.00	6380	0.99
6587	0.99			6584	1.00	6584	0.99
6791	0.99					6788	0.98
6995	0.99					6992	0.99
7199	0.99					7196	0.99
7403	0.99					7400	0.99
7607	0.99					7604	0.99
						7808	1.00
						8012	1.00
						8216	0.99
						8420	1.00
						8624	1.00

2NH4Z1 823 K							
$d_p=0,3 - 0,425 \text{ mm}$				$F=0.19 \text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$			
$F=0.19 \text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$		$F=0.27 \text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$		$d_p=0,425 - 0,6 \text{ mm}$		$d_p=0,6 - 0,8 \text{ mm}$	
Tiempo [s]	C/C _o	Tiempo [s]	C/C _o	Tiempo [s]	C/C _o	Tiempo [s]	C/C _o
52	0.01	56	0.01	56	0.01	56	0.01
256	0.00	260	0.00	260	0.00	260	0.00
460	0.00	464	0.00	464	0.00	464	0.00
664	0.00	668	0.00	668	0.00	668	0.00
868	0.00	872	0.00	872	0.00	872	0.00
1072	0.00	1076	0.00	1076	0.00	1076	0.00
1276	0.00	1280	0.00	1280	0.00	1280	0.00
1480	0.00	1484	0.00	1484	0.00	1484	0.00
1684	0.00	1688	0.00	1688	0.00	1688	0.00
1888	0.00	1892	0.00	1892	0.00	1892	0.00
2092	0.00	2096	0.00	2096	0.00	2096	0.00
2296	0.00	2300	0.00	2300	0.00	2300	0.00
2500	0.00	2504	0.00	2504	0.00	2504	0.00
2704	0.00	2708	0.00	2708	0.00	2708	0.00
2908	0.00	2912	0.00	2912	0.00	2912	0.00
3112	0.00	3116	0.02	3116	0.00	3116	0.00
3316	0.00	3320	0.10	3320	0.00	3320	0.00
3520	0.00	3524	0.22	3524	0.00	3524	0.01
3724	0.00	3728	0.33	3728	0.01	3728	0.03
3928	0.00	3932	0.44	3932	0.02	3932	0.04
4132	0.00	4136	0.55	4136	0.03	4136	0.06
4336	0.00	4340	0.64	4340	0.04	4340	0.08
4540	0.01	4544	0.73	4544	0.04	4544	0.09
4744	0.01	4748	0.80	4748	0.06	4748	0.11
4948	0.02	4952	0.85	4952	0.09	4952	0.15
5152	0.05	5156	0.89	5156	0.11	5156	0.21
5356	0.11	5360	0.92	5360	0.15	5360	0.24
5560	0.17	5564	0.93	5564	0.20	5564	0.27
5764	0.23	5768	0.94	5768	0.27	5768	0.33
5968	0.30	5972	0.95	5972	0.33	5972	0.40
6172	0.36	6176	0.96	6176	0.40	6176	0.46
6376	0.45	6380	0.97	6380	0.47	6380	0.49
6580	0.54	6584	0.97	6584	0.53	6584	0.51
6784	0.62	6788	0.97	6788	0.60	6788	0.54
6988	0.69	6992	0.96	6992	0.64	6992	0.64
7192	0.76	7196	0.97	7196	0.68	7196	0.69
7396	0.82	7400	0.97	7400	0.72	7400	0.72
7600	0.85	7604	0.97	7604	0.78	7604	0.74
7804	0.89	7808	0.97	7808	0.84	7808	0.79
8008	0.92	8012	0.98	8012	0.87	8012	0.81
8212	0.93	8216	0.98	8216	0.88	8216	0.84
8416	0.96	8420	0.99	8420	0.90	8420	0.88
		8624	0.99	8624	0.92	8624	0.91
		8828	1.00	8828	0.92	8828	0.94
		9032	0.99	9032	0.95	9032	0.95
		9236	0.99			9236	0.97
		9440	1.00			9440	0.98
		9644	1.00				

Anexos relacionados con el Capítulo 5**Anexo 5.1. Curvas de ruptura obtenidas durante la adsorción dinámica de tolueno sobre muestras de zeolita natural y modificada.**

Muestras de zeolitas desgasificadas a 623 K								Muestras de zeolitas desgasificadas a 823 K							
ZN		ZH2.4		NH4Z1		2NH4Z1		ZN		ZH2.4		NH4Z1		2NH4Z1	
Tiempo [s]	C/C ₀	Tiempo [s]	C/C ₀	Tiempo [s]	C/C ₀	Tiempo [s]	C/C ₀	Tiempo [s]	C/C ₀	Tiempo [s]	C/C ₀	Tiempo [s]	C/C ₀	Tiempo [s]	C/C ₀
69	0.04	73	0.04	81	0.35	20	0.05	108	0.16	86	0.02	30	0.03	94	0.00
180	0.10	150	0.00	180	0.43	120	0.12	180	0.18	180	0.01	120	0.08	180	0.02
258	0.14	300	0.01	300	0.49	435	0.17	360	0.21	420	0.01	300	0.12	300	0.05
320	0.18	420	0.00	420	0.53	541	0.21	480	0.24	540	0.01	570	0.16	428	0.09
440	0.21	600	0.00	540	0.56	660	0.23	630	0.27	660	0.01	690	0.20	540	0.10
510	0.24	780	0.00	660	0.58	800	0.25	840	0.30	780	0.01	780	0.24	810	0.13
611	0.26	960	0.00	780	0.60	905	0.26	1020	0.32	960	0.00	1020	0.26	990	0.15
746	0.28	1080	0.00	900	0.61	1110	0.28	1140	0.34	1260	0.00	1140	0.29	1140	0.15
860	0.29	1200	0.00	1080	0.62	1320	0.29	1380	0.35	1380	0.00	1410	0.30	1260	0.16
960	0.31	1320	0.00	1260	0.63	1620	0.31	1500	0.37	1500	0.00	1620	0.31	1500	0.18
1070	0.32	1500	0.00	1500	0.64	1844	0.33	1740	0.39	1680	0.00	1830	0.31	1650	0.18
1369	0.33	1680	0.00	1680	0.64	1920	0.34	1980	0.40	1860	0.00	1980	0.31	1860	0.18
1605	0.34	1920	0.00	2100	0.65	2010	0.36	2240	0.42	2040	0.00	2310	0.31	1980	0.19
1770	0.35	2040	0.00	2280	0.66	2160	0.37	2637	0.44	2220	0.00	2490	0.30	2400	0.22
1945	0.36	2320	0.00	2630	0.66	2760	0.38	2864	0.46	2400	0.00	2910	0.30	2520	0.23
2091	0.37	2490	0.00	2820	0.66	3420	0.38	3420	0.48	2580	0.00	3398	0.30	2700	0.25
2290	0.37	2730	0.00	2943	0.67	4106	0.38	3732	0.50	2760	0.01	3719	0.31	3180	0.26
2470	0.38	2970	0.01	3210	0.67	4500	0.38	4320	0.51	2880	0.03	3981	0.32	3540	0.26
2676	0.38	3240	0.09	3360	0.67	5565	0.37	4500	0.53	2940	0.12	4367	0.33	4252	0.27
3017	0.38	3420	0.24	3820	0.68					3120	0.16	4800	0.35	5400	0.26
3180	0.38	3769	0.62	4480	0.69					3240	0.33	5100	0.37		
3420	0.37	3919	0.71	5213	0.72					3300	0.56	5400	0.37		
3600	0.37	4080	0.77	6722	0.76					3672	0.86				
3690	0.36	4320	0.81	8679	0.82					3741	0.87				
3930	0.35	4712	0.84							3888	0.88				
4120	0.35	4920	0.84							4136	0.90				
4250	0.35	5220	0.84							4270	0.91				
4763	0.35	5900	0.86							4756	0.91				
		6420	0.85							4980	0.91				

Muestras de zeolitas desgasificadas a 623 K								Muestras de zeolitas desgasificadas a 823 K							
ZN		ZH2.4		NH4Z1		2NH4Z1		ZN		ZH2.4		NH4Z1		2NH4Z1	
Tiempo [s]	ΔT [K]	Tiempo [s]	ΔT [K]	Tiempo [s]	ΔT [K]	Tiempo [s]	ΔT [K]	Tiempo [s]	ΔT [K]	Tiempo [s]	ΔT [K]	Tiempo [s]	ΔT [K]	Tiempo [s]	ΔT [K]
69	0.30	73	1.20	81	1.47	20	0.00	108	0.10	86	0.10	30	0.00	94	0.97
180	0.30	150	3.97	180	3.77	120	2.39	180	0.86	180	4.38	120	0.00	180	2.98
258	0.30	300	7.71	300	5.38	435	4.58	360	2.38	420	8.24	300	0.90	300	4.87
320	0.30	420	10.94	420	6.33	541	6.13	480	3.62	540	11.55	570	4.30	428	6.48
440	0.30	600	13.72	540	6.73	660	7.16	630	4.60	660	14.33	690	5.30	540	7.73
510	0.30	780	16.08	660	6.76	800	7.77	840	5.35	780	16.62	780	5.40	810	8.58
611	0.30	960	18.05	780	6.61	905	8.08	1020	5.90	960	18.44	1020	5.40	990	9.06
746	0.20	1080	19.66	900	6.44	1110	8.17	1140	6.27	1260	19.84	1140	5.50	1140	9.20
860	0.30	1200	20.95	1080	6.22	1320	8.13	1380	6.44	1380	20.83	1410	5.60	1260	9.09
960	5.30	1320	21.92	1260	6.01	1620	8.01	1500	6.53	1500	21.44	1620	5.80	1500	8.81
1070	6.30	1500	22.62	1500	5.77	1844	7.88	1740	6.50	1680	21.72	1830	5.80	1650	8.43
1369	6.30	1680	23.04	1680	5.62	1920	7.76	1980	6.34	1860	21.69	1980	5.80	1860	8.11
1605	6.30	1920	23.21	2100	5.45	2010	7.68	2240	6.19	2040	21.37	2310	6.10	1980	7.88
1770	6.30	2040	23.14	2280	5.45	2160	7.63	2637	6.10	2220	20.80	2490	6.10	2400	7.77
1945	6.30	2320	22.79	2630	5.34	2760	7.61	2864	6.07	2400	20.14	2910	6.10	2520	7.79
2091	6.30	2490	22.38	2820	5.13	3420	7.56	3420	6.08	2580	19.08	3398	6.10	2700	7.90
2290	6.40	2730	21.82	2943	4.90	4106	7.43	3732	6.02	2760	18.02	3719	6.10	3180	8.04
2470	6.40	2970	20.99	3210	4.81	4500	7.14	4320	5.76	2880	16.83	3981	6.10	3540	8.06
2676	6.40	3240	19.89	3360	4.66	5565	6.57	4500	5.03	2940	15.52	4367	6.10	4252	7.77
3017	6.20	3420	18.49	3820	4.63					3120	14.12	4800	6.10	5400	6.93
3180	6.10	3769	16.80	4480	4.62					3240	12.64	5100	5.80		
3420	6.10	3919	14.85	5213	4.53					3300	11.12	5400	5.80		
3600	5.90	4080	12.71	6722	4.13					3672	9.58				
3690	5.70	4320	10.46	8679	3.14					3741	8.04				
3930	5.70	4712	8.23							3888	6.52				
4120	5.40	4920	6.19							4136	5.04				
4250	5.33	5220	4.56							4270	3.64				
4763	5.33	5900	3.62							4756	2.33				
		6420	3.69							4980	1.14				