



Ministerio de Educación Superior
Instituto Superior Minero Metalúrgico de Moa
“Dr. Antonio Núñez Jiménez”
Facultad de Geología y Minería
Departamento de Geología

Tesis presentada en opción al Título Académico de Master en Geología

Mención: Geoquímica

10^{ma} Edición

Título: Caracterización de la porosidad de tobas de diferentes yacimientos y manifestaciones de la región oriental de Cuba, con el uso del análisis de emisión acústica.

Autora: Ing. Marian Rignack Delgado

Tutores: Dr.C. Gerardo Orozco Melgar

Dr.C. Harold Crespo Sariol

Ms.C. Thayset Mariño Peacok

Moa, 2018
“Año 60 de la Revolución”

Resumen

En la presente investigación se utiliza la técnica de emisión acústica (EA) para el análisis de la porosidad de tobas vítreas y zeolitizadas de los yacimientos el Picao y Caimanes y de la manifestación de tobas Baracoa. Esta técnica (EA) sólo ha sido empleada en carbones activados. Las condiciones de trabajo para las tobas se determina con el programa estadístico Statgraphics Centurion XV que son las siguientes: 10 ml de agua y 10 g de la muestra a 50 dB de ganancia. Se definen las características porosas de los materiales estudiados por las técnicas clásicas, para luego comparar los resultados con la técnica de EA. La determinación de la adsorción, por los métodos de N_2 y CO_2 , indica que las tobas vítreas de el Picao tienen mayor área superficial y mayor volumen de poros mientras que las tobas zeolitizadas de Caimanes poseen alta microporosidad respecto a las demás muestras. La técnica de porosimetría de Hg demuestra que las tobas vítreas tienen alto valor de porosidad y de volumen total de poros con valores de 49 % y $0,44 \text{ cm}^3/\text{g}$ respectivamente. Al comparar los resultados de la emisión acústica con las técnicas clásicas (adsorción por N_2 y CO_2 y porosimetría de Hg) se establece una mejor correlación con la técnica de adsorción por CO_2 , demostrándose que la técnica de emisión acústica es capaz de detectar la microporosidad de un material. Una vez demostrada la efectividad de la técnica de EA, se aplica en un filtro relleno con tobas zeolitizadas del yacimiento San Andrés que fueron utilizadas como medio de intercambio iónico en experimentos a escala piloto y se evidenció que, mediante el análisis de las muestras del tope y del fondo del filtro, los poros se encuentran ocluidos.

Abstract

In the present investigation, the acoustic emission technique (AE) is used to analyze the porosity of vitreous and zeolitized tuffs from the Picao and Caimanes deposits and the Baracoa tuff demonstration. This technique (AE) has only been used in activated carbons. The working conditions for the tuffs are determined with the statistical program Statgraphics Centurion XV which are the following: 10 ml of water and 10 g of the sample at 50 dB of gain. The porous characteristics of the materials studied by classical techniques are defined, to then compare the results with the AD technique. The determination of the adsorption, by the N₂ and CO₂ methods, indicates that the vitreous tuffs of the Picao have greater surface area and greater volume of pores while the zeolitized tuffs of Caiman have high microporosity with respect to the other samples. The Hg porosimetry technique demonstrates that vitreous tuffs have high porosity value and total pore volume with values of 49 % and 0.44 cm³/g respectively. When comparing the results of the acoustic emission with the classical techniques (adsorption by N₂ and CO₂ and Hg porosimetry) a better correlation with the CO₂ adsorption technique is established, demonstrating that the acoustic emission technique is capable of detecting the microporosity of a material. Once the effectiveness of the AE technique has been demonstrated, it is applied in a filter filled with zeolitized tuffs from the San Andrés deposit that were used as an ion exchange medium in pilot scale experiments and it was evidenced that, by analyzing the top samples and from the bottom of the filter, the pores are occluded.

Índice

Introducción	1
Capítulo I: Rasgos generales del área de estudio y revisión bibliográfica.	5
1.1 Génesis de la zeolitización en Cuba.....	5
1.2 Características de los yacimientos objeto de estudio.	6
1.2.1 Manifestación El Picao.....	6
1.2.2 Yacimiento San Andrés.	6
1.2.2.1 Características geológicas y mineralógicas del yacimiento.....	7
1.2.3 Manifestación Baracoa.	7
1.2.4 Yacimiento Caimanes.....	8
1.2.4.1 Caracterización mineralógica.	9
1.2.5 Composición química de los yacimientos.	10
1.3 Materiales porosos	10
1.3.1 Tobas zeolitizadas	10
1.3.1.1 Zeolitas naturales	10
1.3.1.1.1 Estructura	11
1.3.1.1.2 Familias	12
1.3.1.1.3 Propiedades.....	13
1.4 Técnicas de estudio de la porosidad.	14
1.4.1 Métodos directos.....	15
1.4.1.1 Simple vista.	15
1.4.1.2 Microscopía óptica de polarización.	15
1.4.1.3 Microscopía electrónica de barrido.....	16
1.4.1.4 Microscopía electrónica de transmisión.	16
1.4.2 Métodos indirectos.....	17
1.4.2.1 Picnómetro.	17
1.4.2.2 Porosimetría de Mercurio.	18
1.4.2.3 Adsorción de gases.....	18
1.4.3 Emisión acústica.	20
1.4.3.1 Concepto	20
1.4.3.2 Origen	20
1.4.3.3 Señales de emisión acústica	20
1.4.3.4 Equipo para la monitorización de la EA.....	21
1.4.3.5 Aplicaciones	23

Capítulo II: Materiales y Métodos.....	25
2.1 Materiales.....	25
2.2 Técnicas de caracterización aplicadas.	26
2.2.1 Emisión Acústica.....	26
2.2.1.1 Procesamiento de la señal	28
2.2.1.2 Desarrollo de la metodología de la técnica y optimización.....	28
2.2.2 Parámetros texturales por adsorción de N ₂ y CO ₂	33
2.2.3 Porosimetría de mercurio.....	34
Capítulo III: Análisis de los resultados.	36
3.1 Análisis del experimento de sonido.	36
3.2. Análisis de las isothermas de adsorción.....	38
3.3. Distribución de tamaño de poros.	40
3.4. Intrusión de Mercurio.....	41
3.5. Correlación con las técnicas clásicas (adsorción por N ₂ y CO ₂ , porosimetría de mercurio).	42
3.6. Aplicación de la técnica de emisión acústica.....	44
Conclusiones	47
Recomendaciones	48
Bibliografía	49

Introducción

Los materiales porosos han abarcado numerosas áreas de investigación debido a las aplicaciones que se pueden lograr con ellos. Muchos sólidos que poseen poros de dimensiones cercanas a las moleculares son usados como adsorbentes selectivos debido a la especificidad fisicoquímica que despliegan hacia ciertas moléculas. Adsorbentes con estas propiedades selectivas incluyen carbones en sus diferentes modalidades (activados, fibras, tamices grafitados, fullerenos, nanotubos) [1, 2], sílice microporosa y diferentes tipos de rocas volcánicas, por la presencia en ellos de minerales del grupo de las zeolitas.

Las rocas volcánicas son aquellas rocas ígneas que se formaron por el enfriamiento de lava en la superficie terrestre o de magma (masa de materia fundida subterránea) a escasa profundidad. El enfriamiento rápido del magma o lava que se torna en roca volcánica hace que se formen muchos cristales pequeños, también llamados microcristales de granos finos. También se pueden formar rocas volcánicas compuestas total o parcialmente de vidrio. Las rocas volcánicas más comunes en la Tierra son el basalto seguido por la andesita [3]; otras como la riolita, la dacita, la traquita y las tobas son menos comunes pero de importancia comercial.

Las tobas, aunque pueden ser consideradas menos comunes, en nuestro país existen gran cantidad de formaciones con este tipo de roca. Son ligeras, de consistencia porosa, formada por la acumulación de cenizas y minerales con pequeña granulometría.

A partir de la precipitación de fluidos contenidos en los poros, o por la alteración del vidrio volcánico, así como las condiciones de presión, temperatura, actividad de las especies iónicas y presión parcial de agua, tiene lugar la formación de zeolitas naturales [4]. Es por ello que las tobas están compuestas por minerales del grupo de las zeolitas y otros como cuarzo y feldespato. Una parte del vidrio volcánico de la roca puede no estar alterado, por lo que los contenidos de zeolitas no sobrepasan el 90 %.

El producto denominado comercialmente zeolita natural es en realidad una roca (roca zeolítica o zeolitita), cuyos componentes principales son uno o varios minerales del grupo de las zeolitas en contenidos globales del 50 % como mínimo. Para denominar con propiedad estas rocas debe utilizarse el término zeolitita o en su defecto, rocas zeolíticas y la denominación de zeolitas debe aplicarse sólo a los minerales que constituyen dichas rocas.

En Cuba, las zeolitas formadoras de zeolititas son: clinoptilolita, mordenita y analcima. Excepcionalmente se encuentran rocas monozeolíticas; casi siempre coexisten dos o más zeolitas en ellas, en contenidos globales de 50 a 96 %.

Cuando fueron descubiertas las rocas zeolíticas en Cuba en 1971, de inmediato se comenzaron las experimentaciones para su evaluación como materia prima mineral para los usos más perspectivas, prácticamente todas las aplicaciones dieron resultados satisfactorios o alentadores [5].

Las aplicaciones de este material como sustrato son, en el sector industrial, principalmente como adsorbentes muy selectivos, intercambiadores iónicos y lo más importante, catalizadores

con actividades y selectividades excepcionales en un gran número de reacciones. Estas aplicaciones contemplan el secado de gases, el acondicionamiento de suelos, la separación y la recuperación de hidrocarburos aromáticos de parafinas normales, la recuperación de iones radioactivos a partir de aguas de desecho, el empleo de catalizadores en reacciones de hidrocarburos el recubrimiento de plásticos, el uso de tamices moleculares para la separación de los componentes del aire atmosférico y la remoción de gases contaminantes [6].

Cuba cuenta con recursos prospectados por más de 500 millones de toneladas, en varios yacimientos con distintos grados de estudio, distribuidos por toda la isla, de tobas alteradas, tobas vítreas (vidrio volcánico) y tobas zeolitizadas; con perspectivas de ser explotadas [7].

Al nordeste de la isla de Cuba, a unos 24 km del municipio de Moa, provincia Holguín, se encuentra un depósito de rocas zeolitizadas conocido como yacimiento Caimanes. En él se han identificado tobas vitroclástica que contienen minerales del grupo de las zeolitas, como la clinoptilolita y la mordenita. Estas tobas zeolitizadas pertenecen a la formación Sabaneta [8]. Las rocas tienen un color verde claro y son de grano muy fino, con variaciones en las tonalidades llegando en ocasiones a ser casi blancas, con aspecto compacto. Presentan pequeñas fisuras y grietas donde se pueden observar pátinas compuestas por óxidos de hierro producto de la acción de los agentes del intemperismo [9].

En la región de Holguín existe otro yacimiento en Sagua de Tánamo (El Picao) pero el material tobáceo se caracteriza por ser vitroclástico y vitrocrystaloclástico, es de color blanco grisáceo, mientras que el yacimiento San Andrés se caracteriza por la presencia de tobas zeolitizadas en el que predominan los tipos heulandita y clinoptilonita con contenidos de más del 60 y hasta un 85 % de zeolitas [7].

Lo anterior significa que en la región de Holguín existen gran número de rocas porosas. Para su correcta aplicación, es imprescindible conocer la estructura porosa de este tipo de materiales, para ello se emplean distintas técnicas de caracterización: Difracción de Rayos X, Microscopía Electrónica de Barrido, Espectroscopia Infrarroja, Resonancia Magnética Nuclear analizando ^{29}Si , ^{27}Al , ^{129}Xe y Porosimetría de Hg [10, 11]. Las cuales tienen una utilidad limitada por separado y solamente una combinación de ellas puede dar una información completa.

En contraste, la adsorción física de gases y vapores de distinta naturaleza tiene la ventaja de poder realizar mediciones macroscópicas promedio, a partir de las cuales se pueden calcular parámetros característicos de la estructura porosa de este tipo de materiales como: superficie específica, volumen de mesoporos y microporos y distribución de tamaño de poros (PSD, por sus siglas en inglés). Sin embargo, la aplicación de métodos termodinámicos clásicos para el cálculo de PSD en materiales con poros de tamaños del orden de microporos es aún cuestionable y puede proporcionar resultados incorrectos [11].

Actuales investigaciones resaltan la porosidad en zeolititas, utilizando técnicas clásicas, pero en Cuba no existe el equipamiento para su realización. Se reportan resultados sobre los parámetros texturales de clinoptilolitas y mordenitas provenientes de nuevos yacimientos ubicados en México; estos se obtienen de isothermas de N_2 a 76 K. Estos indican cantidades considerables de microporos y el potencial de estas zeolitas naturales es importante principalmente, si su aplicación se enfoca a aspectos estratégicos como: tratamientos de aguas, biomedicina, agricultura y contaminación atmosférica [11, 12]. Se estudió la capacidad de adsorción de CO_2

en clinoptilolitas naturales y tratadas químicamente, resultando que la adsorción del CO₂ es medianamente favorable en las naturales [2].

Existen métodos empíricos tales como el de las Curvas Diferenciales de Adsorción (CDA) [13] que actualmente han sido propuestos y aplicados con buen éxito para la caracterización de distintos medios porosos. La heterogeneidad mostrada por ellos puede ser atribuida a la presencia de distintas fases cristalinas, a la rugosidad de la superficie o bien a la presencia de impurezas. Debido a esto, es recomendable emplear estudios de determinación de distribución de tamaño de poros que no consideren un mecanismo de adsorción específico, pero que sin embargo ilustren de manera fenomenológica el proceso de llenado de los poros [6].

El proceso de llenado de los poros utilizando un solvente produce un sonido que puede explicar la porosidad del material. Se reportan la determinación de la porosidad de rocas mediante técnicas no destructivas que utilizan ultrasonido generado por láser [14] y el estudio de emisión acústica en rocas andesitas para evaluar su agrietamiento mediante una prueba de compresión [15]. Recientes estudios utilizando técnicas de emisión acústica han tenido resultados satisfactorios en la evaluación de la porosidad en carbones activados utilizados en la producción del ron. Reside en el análisis de la envolvente de la señal que se produce del sonido, de poner en contacto el material con agua [16, 17]. La técnica fue correlacionada con los resultados de porosidad y área superficial determinada por las técnicas de adsorción con argón a 87 K y N₂ a 77 K.

Teniendo en cuenta las potencialidades del material tobáceo en la región, que son porosos al igual que el carbón activado, con similares aplicaciones y la necesidad de la implementación de técnicas analíticas que estén al alcance del país, ¿por qué no aplicar la técnica acústica a las tobas?

Es por ello que esta investigación tiene como objetivo el estudio de la porosidad de las tobas de los yacimientos ubicados en la región de Holguín utilizando el análisis de emisión acústica, técnica que está siendo evaluada y estudiada por investigadores de la Universidad de Oriente, y de la cual existen referencias y publicaciones en los últimos 5 años. Teniendo en cuenta lo antes analizado se propone la siguiente metodología de la investigación.

Problema: La necesidad de la caracterización de la porosidad que puede presentar el material tobáceo de diferentes yacimientos y manifestaciones de la región Oriental de Cuba.

Objeto: Las tobas zeolitizadas de los yacimientos Caimanes y San Andrés y vitroclásticas de las manifestaciones de El Picao y Baracoa.

Campo de acción: Capacidad porosa que presentan las tobas.

Hipótesis: Si se emplea el análisis de emisión acústica se puede establecer un método para la determinación de la capacidad porosa de las tobas de la región Oriental de Cuba.

Objetivo general: Emplear la técnica de emisión acústica para determinar la porosidad de tobas de los yacimientos Caimanes y San Andrés y de las manifestaciones de El Picao y Baracoa.

Objetivos específicos:

- 1- Desarrollar una metodología para el análisis de las muestras por emisión acústica.
- 2- Definir las características porosas de los materiales estudiados por la técnica de adsorción por N₂ y CO₂.
- 3- Aplicar la técnica de porosimetría de mercurio.
- 4- Comparar los resultados de la emisión acústica con las técnicas clásicas (adsorción por N₂, CO₂ y porosimetría de mercurio).
- 5- Estudiar alguna posibilidad de aplicación.

Capítulo I: Rasgos generales del área de estudio y revisión bibliográfica.

En este capítulo se desarrollan los rasgos generales de las áreas objeto de estudio y de los materiales a tratar. Se realiza una revisión bibliográfica de las técnicas para la caracterización de la porosidad de materiales y se presenta aspectos relacionados con la técnica de emisión acústica y sus aspectos básicos.

En Cuba se conocen más de 25 yacimientos y manifestaciones de zeolitas naturales, distribuidas a todo lo largo y ancho del país.

Las primeras manifestaciones de tobas zeolitizadas en Cuba fueron halladas por el geólogo búlgaro B. Alexiev en un trabajo conjunto con los geólogos cubanos D. Coutín y A. Brito. Posteriormente a este descubrimiento, el Instituto de Geología de la ACC realizó estudios e investigaciones en coordinación con la Universidad de Sofía, a través de la Academia de Ciencias de Bulgaria [18].

1.1 Génesis de la zeolitización en Cuba.

El surgimiento, desarrollo y ubicación geológica de los depósitos de zeolitas en Cuba está estrechamente vinculado a la estructura geológica en la cual se formaron y desarrollaron. Desde el punto de vista genético, la mayoría de los depósitos cubanos presentan características que los hacen diferentes a los distintos tipos que se conocen y describen en otras partes del mundo.

Los más parecidos, por haber sido originados igualmente en condiciones de islas volcánicas son los de Japón, Kamchatka y las Islas Kuriles, pero en dichas localidades existe vulcanismo actual, por lo cual presentan especificidades complementarias que no se observan en Cuba.

En Cuba las acumulaciones de zeolitas aparecen en complejos vulcanógeno-sedimentarios que se depositaron en ambientes marinos, a profundidades someras y medias. El tipo de vulcanismo era el de arcos de islas y la composición original entre andesítica y dacítica [5].

Las zeolitas se formaron a partir del material piroclástico, bajo la acción de diferentes procesos. Las peculiaridades estructurales y texturales, además del conjunto de minerales surgidos, indican que la zeolitización ocurrió a presiones y temperaturas relativamente bajas.

Por estudios detallados de campo y laboratorio se estableció que sólo el vidrio volcánico es sustituido por zeolitas, independientemente del tamaño y la estructura del mismo, mientras que los demás componentes de las rocas (litoclastos no vítreos y cristaloclastos) permanecen inalterados. Las zeolitas más ricas en zeolitas, donde la cantidad de estas frecuentemente sobrepasa el 90 % son tobas vitroclásticas alteradas.

Para la generalidad de los yacimientos de rocas zeolíticas de Cuba, la génesis de los mismos tiene un carácter complejo. Probablemente el inicio de la descomposición del vidrio volcánico que dio lugar a las zeolitas junto con la formación de montmorillonita está vinculado con los procesos diagenéticos, en los cuales participó el agua de mar como solución circulante por los poros. Asimismo, hay también indicios, en diferentes lugares, de que las zeolitas surgieron como resultado de la alteración del vidrio volcánico de las tobas, bajo la acción de soluciones

hidrotermales, en cuya naturaleza se constata el aporte de sílice, alúmina, óxido de calcio y agua, así como fuga de óxidos de hierro, magnesio, manganeso, sodio y potasio [5].

1.2 Características de los yacimientos objeto de estudio.

1.2.1 Manifestación El Picao.

El yacimiento el Picao se encuentra ubicado en el municipio de Sagua de Tánamo en la provincia Holguín. En la figura 1.1 se muestra el área del yacimiento de donde fueron tomadas las muestras.



Figura 1.1: Área del yacimiento de tobas vítreas el Picao [19].

El material tobáceo se caracteriza por ser vitroclástico y vitrocrystaloclastico, es de color blanco grisáceo, de granulometría fina a media, generalmente abrasivas al tacto, porosas, con alto contenido de SiO_2 (60,84 %) y contenido de vidrio volcánico superior al 50 % [7].

1.2.2 Yacimiento San Andrés.

El yacimiento San Andrés se localiza a 23 km al noroeste de la ciudad de Holguín y a 3 km al sur del poblado San Andrés (figura 1.2); tiene una amplitud que va de 55 a 200 m y una longitud de 1200 m, abarcando 22,87 hectáreas. El yacimiento está dado en Concesión de Explotación y Procesamiento a la UEB Geominera Holguín perteneciente a la empresa Geominera Oriente [20].

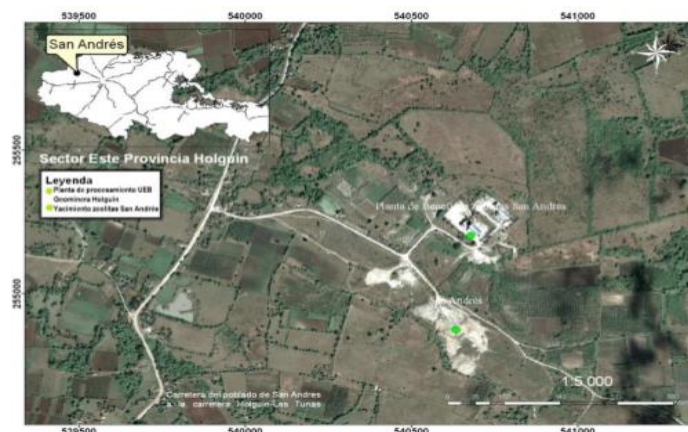


Figura 1.2: Esquema de ubicación del yacimiento San Andrés [20] .

1.2.2.1 Características geológicas y mineralógicas del yacimiento.

Según el informe sobre los trabajos de exploración orientativa y detallada de zeolitas en el sector Loma Blanca del yacimiento San Andrés, provincia Holguín, a escala 1:1 000, realizado en el año 1988 por Rizo R. y otros, el yacimiento de tobas zeolitizadas San Andrés se desarrolla en una secuencia de rocas vulcanógeno-sedimentarias representadas por tobas vitroclásticas y vitrocrystaloclasticas de color verde claro-crema blancuzco, en ocasiones grisáceas, a veces estratificadas, agrietadas y trituradas, con espejos de fricción, pertenecientes al Arco de Islas del Cretácico, constituyendo la formación Loma Blanca (Cretácico inferior Aptiano-Cretácico superior Campaniano). Estas rocas estaban ubicadas anteriormente en el Doble Arco de Islas del Paleógeno temprano, dentro de la formación Vigía (Paleoceno inferior- medio).

En la zona están presentes dos pisos estructurales bien definidos:

Piso inferior: Constituido por la formación Loma Blanca (Aptiano- Campaniano). El piso inferior representado por la formación Loma Blanca se compone de abajo hacia arriba de calizas pelágicas estratificadas, le secunda una serie tobácea con tobas y tufitas de composición básico-media, medio-ácida y ácida con intercalaciones de vulcanosedimentos, margas y calizas lenticulares. Las tobas zeolitizadas vitroclásticas y vitrocrystaloclasticas ocupan la parte superior del corte tobáceo. Sobre esta serie se encuentran dacitas, andesitas y riolitas.

La parte superior de la formación Loma Blanca la constituye la cobertura inferior del Arco de Islas Cretácicas compuesta por sedimentos vulcanomícticos, aleurolitas, areniscas, tobas y tufitas redepositadas, además brechas, conglomerados y tectosedimentos polimícticos, en la parte más alta se localiza caliza arrecifal y clastos.

Piso superior: Constituido por la formación La Jíquima (Cretácico superior Campaniano-Maastrichtiano), se compone por secuencias de areniscas bien estratificadas de granos finos a medios con cemento calcáreo, de color pardo cremoso, además aleurolitas y margas de tipo molásica [20].

Características morfológicas del cuerpo mineral: Estructuralmente el yacimiento tiene una forma alargada y estrecha con dirección NE-SW en forma de una escama tectónica (Nape), con una longitud algo más de 1 km y una amplitud que varía desde 55 metros hasta 220 metros, limitada por fallas [20, 21].

Mineralogía: Las tobas zeolitizadas están compuestas por mezclas de más de dos tipos de minerales de zeolitas entre estos están la clinoptilolita-heulandita, mordenita y raramente la desmina, como minerales acompañantes están el cuarzo, la calcita, la montmorillonita y los feldespatos. La concentración promedio de minerales del grupo de las zeolitas en el depósito es del 75%, lo que denota su excelente calidad [7, 20, 21].

1.2.3 Manifestación Baracoa.

La manifestación Baracoa ha sido poco estudiada por lo que en la literatura no se reportan características de sus rocas. Las muestras fueron tomadas de un túnel popular en la carretera Moa- Baracoa, como se muestra en la figura 1.3. Son tobas vítreas de color gris de grano fino, no han sido caracterizadas por difracción de rayos X ni por otra técnica.

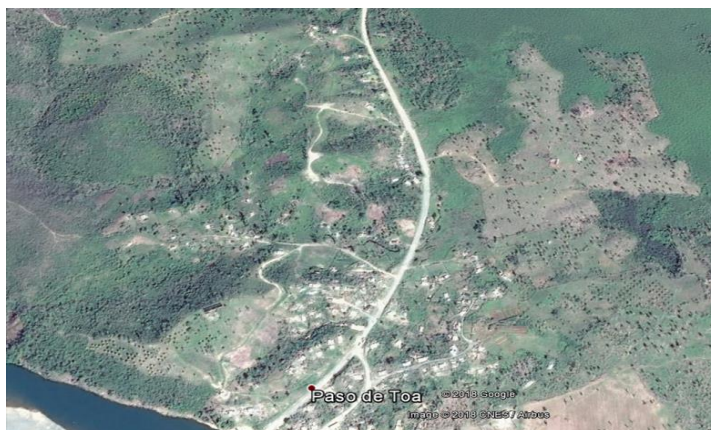


Figura 1.3: Región de la manifestación de tobas vítreas de Baracoa.

1.2.4 Yacimiento Caimanes.

El depósito de zeolitas más importante de la región Oriental de Cuba, y uno de los mayores del país, es el depósito Caimanes, el cual se encuentra ubicado a unos 24 km al suroeste de la ciudad de Moa, provincia de Holguín (figura 1.4).



Figura 1.4: Región del yacimiento de tobas zeolitizadas de Caimanes en Moa, Holguín.

Las tobas zeolitizadas del yacimiento Caimanes están compuestas principalmente por zeolitas del tipo clinoptilolita-heulandita cálcicas y ligeramente potásicas con contenidos que varían de 80 - 85 % aproximadamente, presentan cuarzo en forma de calcedonia y contenidos de montmorillonita con valores de hasta 14 %, mientras el óxido de hierro no llega a constituir fase mineralógica por su bajo contenido. Presenta vidrio volcánico amorfo no cristalizado [7].

En el área afloran rocas de la Formación Mícara y de la Formación Sabaneta [22]. Esta última se encuentra compuesta principalmente en la zona por tobas, que forman una serie de ritmos que hacia la parte alta aumentan en espesor. Dichas tobas transicionan desde grano grueso en la parte baja hasta cinerítico en la parte alta y muestran estratificación gradacional.

1.2.4.1 Caracterización mineralógica.

Los análisis de difracción de rayos X indicaron que la clinoptilolita es la zeolita más común en estas rocas. En la figura 1.5 se observa cómo con la profundidad aumentan los contenidos de montmorillonita, calcita y plagioclasas, en detrimento del contenido de clinoptilolita.

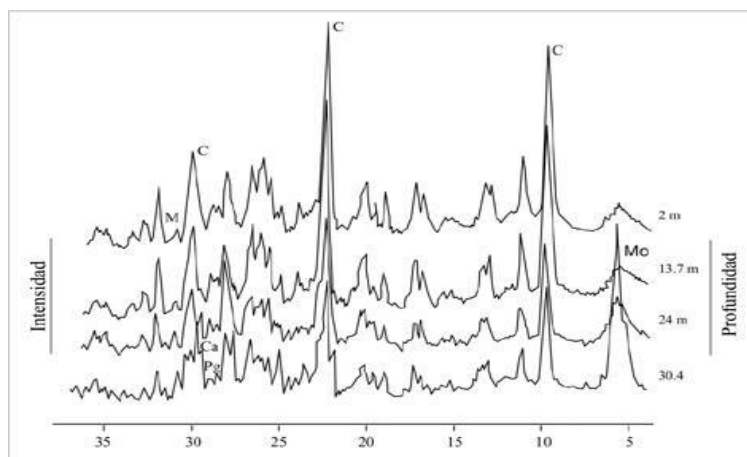


Figura 1.5: Variación de la composición mineralógica de las tobas con la profundidad en el yacimiento Caimanes. Leyenda: C, clinoptilolita; Mo, montmorillonita; Ca, calcita; Pg, plagioclasa; M, mordenita [8].

En esta zona se comprueba que la clinoptilolita sustituye al vidrio volcánico y, a la vez, es sustituida por la mordenita (figura 1.6).

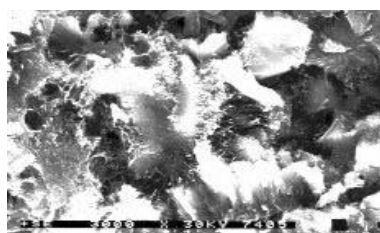


Figura 1.6: Toba zeolitizada de Caimanes. Finas agujas de mordenita crecen a partir de la clinoptilolita, la cual ha sustituido al vidrio volcánico. A la izquierda se observa también montmorillonita. 1 cm = 40 micras.

Se estableció la presencia de mordenita en grietas y oquedades de las tobas (figura 1.7) asumiéndose un origen hidrotermal en este último caso [22].

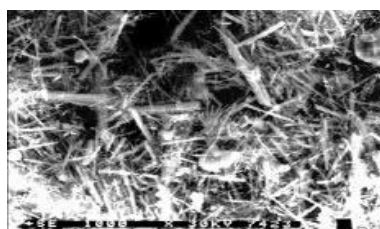


Figura 1.7: Típicos cristales fibrosos de mordenita obtenidos en grietas de tobas zeolitizadas del yacimiento Caimanes. 1 cm = 120 micras.

1.2.5 Composición química de los yacimientos.

En la siguiente tabla se muestra la composición química promedio de las diferentes tobas vítreas y zeolitizadas según [7].

Tabla 1.1: Composición química promedio de los yacimientos de tobas vítreas y zeolitizadas.

Composición química, %	MnO	FeO	K ₂ O	MgO	Na ₂ O	Fe ₂ O ₃	CaO	CaCO ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	PPI
El Picao	-	0,48	1,4	2,56	2,68	3,82	4,5	5,02	14,22	60,8	12,1
Caimanes	1,25	0,58	0,91	4,79	1,28	2,57	0,58	2,95	12,38	62,27	13,17
San Andrés	-	0,87	1,2	1,38	2,05	2,24	3,51	-	11,33	64,5	11,98

1.3 Materiales porosos

Los materiales porosos son definidos como sólidos que contienen poros, cavidades o canales disponibles para la difusión de sustratos. Usualmente tienen superficies elevadas, por lo que encuentran aplicaciones como adsorbentes, catalizadores y soportes. La porosidad es medida como la fracción entre el volumen del poro y el volumen total. La IUPAC, los ha agrupado en tres clases: microporosos, mesoporosos y macroporosos. El grupo de los microporosos lo forman distintos materiales como sílices amorfas, geles inorgánicos, materiales cristalinos como las zeolitas (silicatos/aluminosilicatos), aluminofosfatos y otros relacionados [23]. Las zeolitas son materiales especiales, que son capaces de acomodar grandes cantidades de agua y otras moléculas polares en sus espacios intracristalinos; juegan un papel importante en catálisis heterogénea, aunque presentan ciertas limitantes, debido a sus estrechos canales de poros y su selectividad en el producto final durante la reacción en ellos [23, 24].

1.3.1 Tobas zeolitizadas

Las tobas zeolitizadas son rocas de origen volcano-sedimentario, asociadas a los Arcos Volcánicos, donde el vidrio volcánico se ha transformado en minerales zeolíticos, con una composición predominante mordenítica-clinoptilítica con variables contenidos de celadonita, montmorillonita y cuarzo, predominando en algunas regiones la mordenita y en otras la clinoptilolita. Son rocas vitroclásticas y cristalovitroclásticas, ligeras, porosas y masivas, de colores claros (gris-verde), presentándose en el perfil sin inclusiones con otras rocas o con alternancia de areniscas, tufitas y conglomerados o sobrecorridas por lavas [25].

1.3.1.1 Zeolitas naturales

Las zeolitas por definición, son aluminosilicatos de cationes alcalinos y alcalinos térreos (potásicos, cálcicos y sódicos) [18, 26, 27]. Su nombre general se debe a las palabras griegas lithos: piedra, y zeo: que ebulle, y se asocia a la propiedad de eliminar reversiblemente el agua mediante calentamiento. Su composición empírica es parecida a la de los feldespatos. La fórmula general asignada a este tipo de materiales es: $(\text{SiO}_2)_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_y(\text{M}_2\text{O})_z \cdot n \text{H}_2\text{O}$, siendo M un metal alcalino (Na^+ , K^+) o alcalinotérreo (Mg^{2+} , Ca^{2+}) las cuales; se caracterizan químicamente por las

relaciones moleculares de sus componentes, siendo las variaciones realmente determinantes las existentes entre el contenido sílice/alúmina ($\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$) [26, 28].

1.3.1.1.1 Estructura

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 (figura 1.8).

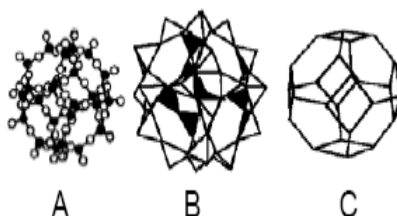


Figura 1.8: Estructura típica de las zeolitas. (A) atómica, (B) tetraédrica y (C) cristalina.

Las zeolitas presentan una estructura rígida como se muestra en la figura 1.9.

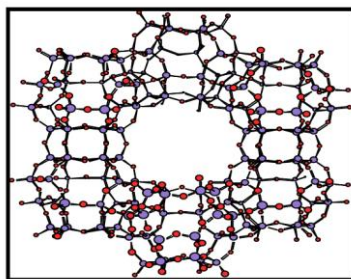


Figura 1.9: Estructura de una zeolita natural.

El volumen de una zeolita natural, está constituido por 50 % de espacios porosos, lo que le confiere una capacidad de absorción muy significativa. La hidratación y la deshidratación de estos minerales no cambian su estructura, por lo que pueden llenarse de líquidos o gases en ciclos repetidos [25, 29].

La estructura de las zeolitas, presentan canales y cavidades de dimensiones moleculares en las cuales se encuentran los cationes de compensación, moléculas de agua u otros adsorbatos y sales. Este tipo de estructura microscópica hace que las zeolitas presenten una superficie interna extremadamente grande, entre 500 y 1000 m^2/g , con relación a su superficie externa, sin embargo, en la tabla 1.2 se presentan algunas de sus propiedades generales.

Esta superficie es poco accesible para los contaminantes de tipo macromolecular. La microporosidad de estos sólidos es abierta y la estructura permite la transferencia de materia entre el espacio intracrystalino y el medio que lo rodea. Esta transferencia está limitada por el diámetro de los poros de la zeolita, ya que sólo podrán ingresar o salir del espacio intracrystalino aquellas moléculas cuyas dimensiones sean inferiores a un cierto valor, el cual varía de una zeolita a otra [30].

Tabla 1.2: Propiedades generales de las zeolitas.

Propiedad	Valor
Diámetro de poro	2 a 12 Å
Diámetro de cavidades	6 a 12 Å
Superficie interna	500 - 1000 m ² /g
Capacidad de intercambio catiónico	0 a 650 meq/100g
Capacidad de adsorción	< 0,35 cm ³ /g
Estabilidad térmica	Desde 200°C hasta más de 1000 °C

1.3.1.1.2 Familias

En la actualidad se conocen más de 140 zeolitas naturales. Estas se subdividen en familias, que no son más que los minerales que la conforman. En la tabla 1.3 se relacionan algunos de los que son más utilizados en reacciones químicas.

Tabla 1.3: Familias de las zeolitas naturales.

Minerales	Fórmulas
Natrolita	$\text{Na}^{2+} \text{Al}^2\text{Si}_3 \text{O}_{10} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$
Clinoptilolita	$(\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Ca}^{2+}) \text{Al}^2\text{Si}_{13} \text{O}_{36} \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$
Faujasita	$(\text{Na}^+, \text{Ca}^{2+}) \text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12} \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$
Modernita	$\text{Al}_2\text{Si}_{18}\text{O}_{24} \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$
Laumontita	$(\text{Ca}^{2+}) \text{Al}^2\text{Si}_4 \text{O}_{12} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Chabazita	$(\text{Ca}^{2+}) \text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Dentro de las zeolitas naturales, un grupo reducido de estas sobresalen por su bajo costo, cantidad, pureza, accesibilidad y disponibilidad para aplicarlas en distintos procesos de la industria contemporánea. En este grupo se contempla a la mordenita (Tipo de armazón MOR), clinoptilolita (CLI), chabazita (CHA), erionita (ERI) y ferrierita (FER) [31].

La estructura porosa de la clinoptilolita (CLI) presenta tres canales huecos: un canal formado por anillos contiguos de ocho miembros con un acceso libre de 0.26 x 0.47 nm, y dos canales paralelos, uno de ocho miembros con ventanas de acceso de 0.33 x 0.46 nm y un canal de 10 miembros con acceso de 0.3 x 0.76 nm [32], figura 1.10 y tabla 1.4.

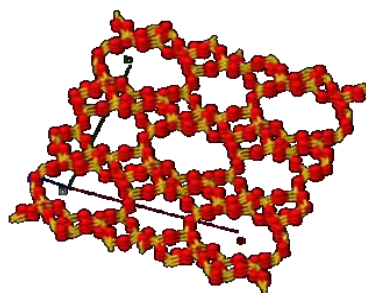
**Figura 1.10:** Estructura de la clinoptilolita.

Tabla 1.4: Características de los canales y sitios en la clinoptilolita.

Canal	Número de anillos del tetraedro	Eje del canal	Sitio del Catión	Mayoría de Cationes	Dimensiones de los canales (nm x nm)
A	10	c	M(1)	Na, Ca	0.76 x 0.30
B	8	c	M(2)	Ca, Na	0.47 x 0.26
C	8	a	M(3)	K	0.33 x 0.46
A	10	c	M(4)	Mg	0.76 x 0.30

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, figura 1.11 [11].

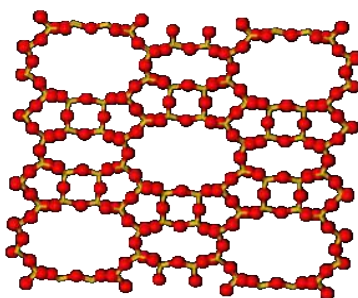


Figura 1.11: Estructura de la mordenita.

1.3.1.1.3 Propiedades

Porosidad

Las zeolitas naturales, en contraparte a las zeolitas sintéticas, están constituidas principalmente de dos tipos de porosidad:

- primaria, atribuible a la presencia de microporos.
- secundaria, debida a los mesoporos [33].

La matriz sólida insertada entre las partículas mesoscópicas de estos sólidos ocasiona la presencia de mesoporos y permite que en ellos se realicen fenómenos muy importantes como la adsorción de moléculas relativamente grandes que juegan un papel muy importante en procesos muy específicos como la difusión y la catálisis heterogénea [34]. La porosidad primaria se caracteriza por su volumen de microporos (W_0), y la porosidad secundaria por su distribución de tamaño de mesoporos (PSD), además de su área externa.

Adsorción

La adsorción es un proceso por el cual átomos, iones o moléculas son atrapados o retenidos en la superficie de un material. La sustancia que pasa a concentrarse sobre la superficie de la otra o se adsorbe es conocida como adsorbato, mientras que aquella que recibe la sustancia sobre sí y la adsorbe, se conoce como adsorbente [35].

En las zeolitas la superficie de adsorción puede llegar a cientos de metros cuadrados por gramo; algunas ganan hasta un 30% de su peso seco, adsorbiendo gases [36].

Además de la adsorción por tamaño, existe adsorción por afinidad dipolar, debido a la distribución de las cargas en los canales de una zeolita seca; ciertas zeolitas adsorben con preferencia el CO₂ (polar), antes que el CH₄ (no polar), con lo que se puede purificar el gas natural y aumentar su poder calorífico.

La adsorción selectiva de agua de una zeolita seca es mayor que cualquier adsorción de gas o líquido. Por tal propiedad, algunas zeolitas se usan como adsorbentes en procesos de almacenamiento de energía solar [25].

Intercambio iónico (I.I)

La propiedad de Intercambio Iónico (I.I.) se ha observado en minerales silicatos cristalinos como arcillas, feldespatos y zeolitas. Se considera una propiedad importante de estos minerales pues es el producto de la sustitución isomórfica de los átomos de silicio de su estructura cristalina por otros átomos. En el caso de las zeolitas, esta sustitución ocurre por átomos trivalentes de aluminio lo que produce una carga neta negativa en la estructura que se compensa por cationes fuera de ella. Estos cationes son intercambiables, de ahí la propiedad de Intercambio Iónico (I.I.), que también es una manifestación de su naturaleza de estructura cristalina microporosa, pues las dimensiones de sus cavidades y de los cationes que se intercambian determinan el curso del proceso.

El comportamiento del Intercambio Iónico en las zeolitas depende de varios factores que determinan una mayor selectividad a determinados cationes [37]:

- Naturaleza de los cationes en solución, temperatura, concentración de los cationes en solución, aniones asociados con los cationes en solución, solvente agua, solvente orgánico, estructura de la zeolita.
- Topología de la red y densidad de carga de la red.

La capacidad de intercambio iónico (C.I.I) de una zeolita es una magnitud que da una medida del monto de equivalentes de un catión que es capaz de retener por intercambio iónico una masa de zeolita. Esta capacidad está directamente relacionada con el aluminio presente en la red zeolítica y depende directamente de su composición química. Una alta capacidad de intercambio iónico corresponde a zeolitas con baja relación SiO₂/Al₂O₃. La capacidad de intercambio iónico teórica máxima es el número de equivalentes intercambiables por masa de la celda unitaria, la cual, no siempre puede ser alcanzada debido a la existencia de sitios de intercambio inaccesibles [26, 38].

1.4 Técnicas de estudio de la porosidad.

La porosidad se define como la fracción del volumen total de la roca no ocupada por sustancia sólida [14]. Su estudio puede ser abordado por distintos procedimientos, agrupados en dos categorías: métodos directos, orientados a la visualización del sistema poroso, y métodos indirectos, basados en técnicas instrumentales que permiten cuantificar determinadas características de los espacios vacíos [39].

1.4.1 Métodos directos.

Estos métodos están indicados para observar los espacios vacíos: para visualizar su aspecto y su configuración tridimensional. El objetivo es ofrecer una visión global o de conjunto del espacio poroso, sin duda más real, pero esencialmente cualitativa.

De acuerdo con la escala de observación (determinada por el tamaño de los vacíos) se utilizan distintas técnicas: simple vista, microscopía óptica, microscopía electrónica, microscopías especiales: acústica, confocal y otras. El análisis de la porosidad requiere siempre una cuidadosa preparación de las muestras, de forma que durante su manipulación no se provoquen nuevos poros o fisuras.

1.4.1.1 Simple vista.

La observación puede ampliarse con ayuda de la lupa binocular (figura 1.12). Sirve para observar con más aumento objetos opacos que son visibles a simple vista, es un instrumento con un juego de lentes fijo. Se denomina así por tener dos oculares que pueden adaptarse a los ojos. El aumento es menor que el proporcionado por el microscopio, pero el campo visual de trabajo es mucho mayor [40].

Este método es indicado para observar espacios vacíos superiores normalmente a 1 mm, para ello es conveniente preparar superficies planas, más o menos pulidas.



Figura 1.12: Lupa binocular.

1.4.1.2 Microscopía óptica de polarización.

La observación puede realizarse con luz natural o polarizada, mediante técnicas microscópicas de transmisión, reflexión o fluorescencia, de acuerdo con la naturaleza y la preparación de la muestra. Está indicado para espacios vacíos superiores a 10 μm (la máxima resolución del microscopio óptico se sitúa alrededor de 5 μm , y que el espesor de las láminas delgadas es normalmente de 30 μm).

Al microscopio óptico de polarización (figura 1.13) se le adicionan filtros que modifican la luz. También se denomina microscopio petrográfico o metalúrgico por su uso inicial en el estudio de minerales, sin embargo, su aplicación se ha extendido al campo de la biología, medicina, química y muchas otras disciplinas. Esta técnica microscópica puede emplear tanto la luz transmitida como la luz incidente (trans-iluminación y epi-iluminación respectivamente) [40].



Figura 1.13: Microscopio óptico de polarización.

1.4.1.3 Microscopía electrónica de barrido.

La microscopía de electrónica de barrido (SEM de sus iniciales en el idioma inglés Scanning Electron Microscopy) es una técnica de obtención de imágenes ampliamente utilizada en investigación de materiales debido a su alta resolución y capacidades de analizar características morfológicas, estructurales y químicas de las muestras bajo estudio. Se ha empleado extensamente en el estudio de, nanopartículas y modificación de productos comerciales, dadas sus posibilidades de resolución, magnificación y versatilidad de variantes que permite que sea aplicada a diversidad de muestras, ambientes y necesidades experimentales (procesos térmicos, corrosivos y otros) [41] En la figura 1.14 se muestra el equipo.



Figura 1.14: Microscopio electrónico de barrido.

1.4.1.4 Microscopía electrónica de transmisión.

La microscopía electrónica de transmisión o TEM del inglés “Transmission Electron Microscopy” es una herramienta importante, que permite la caracterización de diversos materiales utilizando un microscopio electrónico de transmisión (figura 1.15) con un haz de electrones de alta energía, que interactúa con la muestra. A través del microscopio electrónico de transmisión se obtiene información para analizar y explicar fenómenos que ocurren en una escala de micras o menores a esta unidad. Además, estos instrumentos pueden ser analíticos incorporándole dispositivos para análisis elemental. Esta técnica es importante en el análisis de materiales, debido a su alto poder de resolución. Las imágenes obtenidas contienen elevada magnificación, alto contraste, diferentes informaciones sobre la geometría, cristalografía, estructura y composición química de la zona de la muestra donde se origina la señal [42].



Figura 1.15: Microscopio electrónico de transición.

La diferencia entre estas dos microscopías electrónicas radica en que el SEM explora la superficie de la imagen punto por punto, al contrario que el TEM, que examina una gran parte de la muestra cada vez. El SEM tiene menor resolución, pero produce imágenes tridimensionales realistas de la superficie del objeto.

1.4.2 Métodos indirectos.

Se fundamentan en la determinación de ciertas propiedades físicas de las rocas, a partir de las cuales pueden deducirse diferentes parámetros cuantitativos de la porosidad. Estas tienen gran importancia, dada la información que suministran sobre el comportamiento de las rocas de interés.

Todas estas técnicas consisten en introducir fluidos (líquidos, como el agua o el mercurio, o gases como el nitrógeno o el helio) en los espacios vacíos de la roca y determinar el volumen de fluido introducido, lo que nos indica al volumen de vacíos existente.

Consideradas las distintas técnicas y las condiciones de ensayo, la determinación del fluido introducido puede realizarse en distintas etapas durante el proceso de llenado de los poros, y los valores parciales pueden relacionarse con diferentes aspectos del sistema poroso (tamaño de los poros, formas y otros).

De acuerdo con las características de la porosidad y los elementos del sistema poroso que se deseen cuantificar se emplean distintas técnicas.

1.4.2.1 Picnómetro.

Permite determinar la densidad de los granos minerales y a partir de ella la porosidad total. El picnómetro, o botella de gravedad específica, figura 1.16, es un frasco con un cierre sellado de vidrio que dispone de un tapón provisto de un finísimo capilar, de tal manera que puede obtenerse un volumen con gran precisión. Esto permite medir la densidad de un fluido, en referencia a la de un fluido de densidad conocida como el agua o el mercurio.



Figura 1.16: Un picnómetro lleno.

1.4.2.2 Porosimetría de Mercurio.

La porosimetría de mercurio es una técnica de análisis textural de sólidos basada en la introducción de mercurio, un material que no “moja” la superficie de un sólido, en su estructura porosa mediante la aplicación de presión isostática. La técnica se basa en la ecuación de Washburn que relaciona la presión aplicada con el diámetro del poro en el que se introduce el mercurio.

Mediante intrusión de mercurio de alta presión se puede obtener información de la porosidad de un material desde 900 μm a prácticamente 4 nm de diámetro [43]. En la figura 1.17 se muestra un porosímetro fabricado por la marca Quantachrome Instruments.



Figura 1.17: Porosímetro (Poremaster-60 GT).

1.4.2.3 Adsorción de gases.

La adsorción física (o fisisorción) de gases y vapores (adsorbatos) en sólidos (adsorbentes) es una de las técnicas más usadas para el estudio de la textura porosa de sólidos de todo tipo.

En la caracterización de la textura porosa de un sólido los parámetros a determinar son: el área superficial (o superficie específica) y el volumen y la distribución del tamaño de los poros.

Para la determinación de estos parámetros se puede recurrir, entre otros, a la adsorción de un gas (N_2 , CO_2 , hidrocarburos y otros) a temperatura constante (para N_2 77 K, para CO_2 273 K), obteniéndose así la isoterma de adsorción. Dicha isoterma puede determinarse gravimétricamente (se mide la ganancia de peso experimentada por la muestra, como consecuencia de la adsorción, a cada presión relativa de gas) y/o volumétricamente (la cantidad adsorbida se calcula mediante la aplicación de las leyes de los gases a la presión y volumen de adsorbato antes y después de la adsorción).

El área superficial, así como el volumen y distribución del tamaño de los poros puede obtenerse a partir del adecuado análisis de las isotermas de adsorción, para lo cual se han desarrollado diversos métodos.

Mediante la isoterma de N₂ se obtiene información de poros desde 3,5 nm hasta 400 nm, mientras que con la isoterma de CO₂ se obtiene información de la microporosidad más estrecha [43].

Con estas técnicas es posible determinar parámetros texturales como medidas de área superficial por:

- Método de Langmuir

Se conocen dos tipos de adsorción, una física o de Van der Waals y otra química o activada y, cinco tipos de isotermas de adsorción, representadas en la siguiente figura.

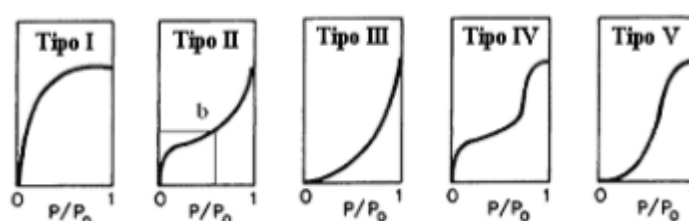


Figura 1.18: Tipos de isotermas de adsorción.

La isoterma de Freundlich fue una de las primeras ecuaciones propuestas para relacionar la cantidad de sustancia adsorbida con la presión o concentración de equilibrio a una temperatura constante. Posteriormente, Irving Langmuir dedujo una ecuación más exacta para la isoterma del tipo I, para ello postuló que los gases al ser adsorbidos por la superficie de un sólido forman únicamente una capa de espesor monomolecular. Además, visualizó que el proceso de adsorción consta de dos acciones opuestas, una de condensación de las moléculas de la fase de gas sobre la superficie y una de evaporación de las situadas en la superficie del gas [26].

- Ecuación de Brunauer, Emmett, y Teller (BET)

La ecuación de Brunauer-Emmett-Teller se emplea rutinariamente para la determinación del área específica superficial total de un adsorbente. Este modelo de adsorción linealiza la isoterma del Tipo II [44].

En la teoría de BET se amplía la teoría del modelo de monocapa de Langmuir mediante la introducción de ciertas suposiciones, que incluyen adsorción en multicapa y la condensación capilar [11, 45].

La distribución de los tamaños de los poros puede ser evaluada por:

- Método NLDFT

Actualmente, esta propuesta es aplicable solamente a poros de una forma sencilla e idealizada, tales como, cilíndricos, esféricos o en forma de cuña. El tratamiento NLDFT (Teoría funcional de densidad no local) considera todas las clases de interacciones fluido-sólido y fluido-fluido de acuerdo a la geometría de los poros; uno de sus objetivos radica en encontrar el mínimo de los funcionales de un gran potencial para un fluido confinado en un poro a un potencial químico y

temperatura dados. Esta condición permite encontrar la forma del mecanismo líquido-vapor y la presión a la cual una transición vapor líquido está ocurriendo, una isoterma teórica puede ser obtenida para un conjunto de poros de una forma y tamaño dados [11].

- Método QSDFT

QSDFT (Teoría funcional de extinción - densidad sólida) representa cuantitativamente la homogeneidad geométrica superficial en términos del parámetro de rugosidad. Los modelos QSDFT son desarrollados para los cálculos de distribución del tamaño de poro en el rango de anchuras de poros de 0.4 a 35 nm desde N₂ a 77.4 K y Ar a 87.3 K isothermas de adsorción. El modelo QSDFT mejora significativamente el método de porosimetría de adsorción: las funciones de distribución del tamaño de poro (PSD) no poseen espacios en las regiones de ~1 nm y ~2 nm, que son artefactos típicos de la teoría funcional de densidad no local estándar (NLDF)) modelo que trata las paredes de los poros como superficies planas homogéneas parecidas al grafito [46].

1.4.3 Emisión acústica.

Recientes investigaciones realizadas, utilizaron la técnica de emisión acústica para el estudio de la porosidad en carbones activados (empleados en la industria del ron cubano), demostraron su validez, al ser comparados los resultados con técnicas clásicas de adsorción con N₂ y Ag [16, 17, 45], así como con el Análisis Termogravimétrico (TGA, por sus siglas en inglés). Teniendo en cuenta que el carbón es un sólido poroso al igual que los materiales tobáceos y que en Cuba no se tiene acceso a las técnicas de determinación de la porosidad antes mencionadas y que existen varios yacimientos de esas rocas, se puede utilizar esta técnica con rocas de varios yacimientos, partiendo de la bibliografía ya valorada.

1.4.3.1 Concepto

La Emisión Acústica es la clase de fenómeno que genera ondas elásticas transitorias por la liberación rápida de energía [15] a partir de que el material es sujeto a una estimulación externa.

1.4.3.2 Origen

Los primeros estudios básicos sobre los fenómenos de emisión acústica se atribuyen a los Estados Unidos (1948) y a Káiser, en Alemania (1950). Káiser fue el primero quien utilizó una instrumentación electrónica para registrar los sonidos audibles producidos por los metales durante su deformación. Entre ellos el cinc, los aceros, el aluminio, el cobre y el plomo donde se detectó una emisión acústica. Los trabajos de Káiser despertaron gran interés en los Estados Unidos, por lo que Schofield (1958) y Tatro (1959) mejoraron la instrumentación. A partir de 1964 se han realizado innumerables investigaciones sobre toda clase de materiales mediante la técnica de Emisión Acústica (EA).

1.4.3.3 Señales de emisión acústica

Normalmente las señales de EA pueden clasificarse por:

- Señal transitoria

Estas señales tienen puntos definidos claramente de principio y final del ruido que provoca un defecto, como se muestra en la figura 1.19. Son características de la aparición y el crecimiento de fisuras de un material. La amplitud de la señal disminuye con el tiempo.

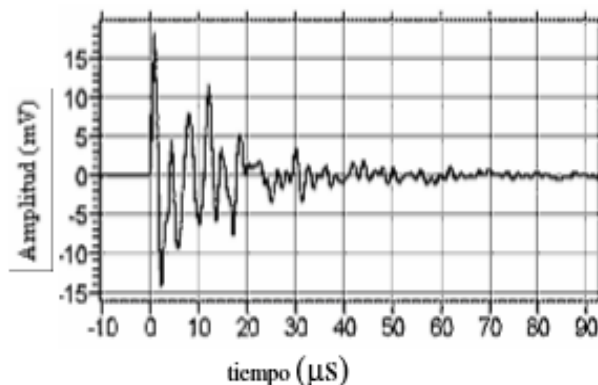


Figura 1.19: Señal transitoria, variación de la amplitud de la señal en el tiempo.

- Señal continua

Son ondas continuas que tienen variadas amplitudes y frecuencias, pero nunca se terminan. La figura 1.20 representa un modelo de señal continuo típico. Estas señales están acompañadas por movimientos o dislocaciones.

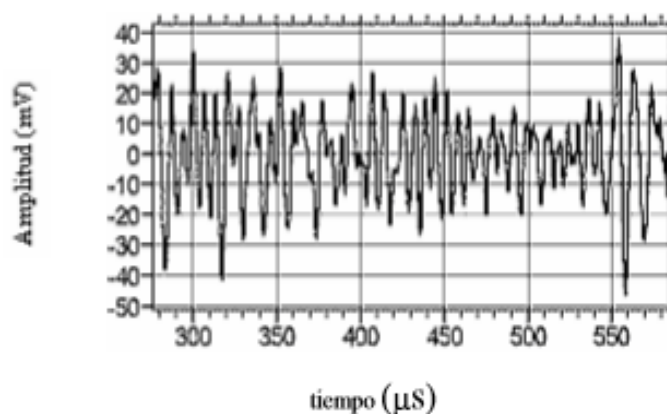


Figura 1.20: Gráfico de señal continua, amplitud - tiempo.

1.4.3.4 Equipo para la monitorización de la EA.

En el proceso de monitorización se utilizan diferentes tipos de instrumentos, como sensores, amplificador, filtro de frecuencia, ordenador y software (figura 1.21).

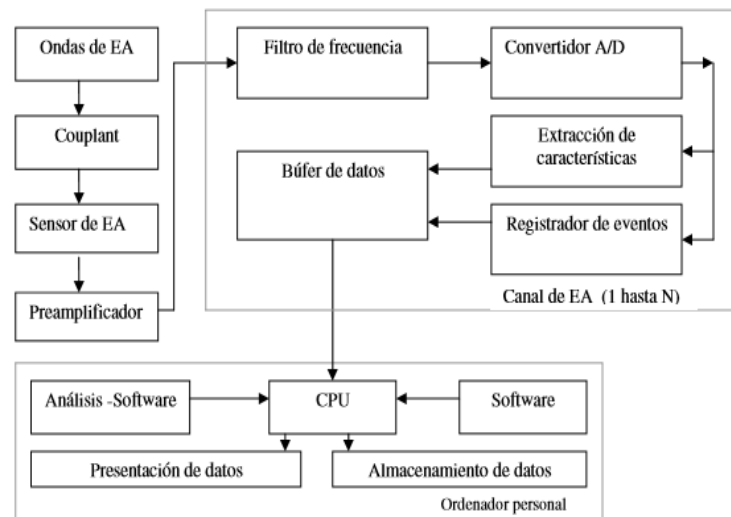


Figura 1.21: Proceso de EA y equipos utilizados [47]

- Sensores

Actualmente existen gran cantidad de sensores, pero los que detectan las ondas acústicas son los sensores acústicos. Funcionan bajo el principio del micrófono y tienen capacidades de detección similares a las del oído humano [48]. Son micrófonos pequeños que detectan la presión de la onda de sonido (omnidireccional) o la velocidad de la onda de sonido (direccional) y la transforma en pulsos eléctricos. En la figura 1.22 se muestra un micrófono como ejemplo de sensor acústico.



Figura 1.22: Micrófono de medición / dinámico - 10 - 50 mV/Pa, marca: G.R.A.S.

- Amplificador

El amplificador es un dispositivo para aumentar la amplitud, o potencia, de una señal eléctrica. Para amplificar la potencia es necesario obtener la energía de una fuente de alimentación externa. En este sentido, se puede considerar como un modulador de la salida de la fuente de alimentación. Puede estar en un dispositivo separado o estar integrado en el sensor. Los amplificadores de sonido de EA amplifican la señal eléctrica que, a continuación, se convierte en sonido con un altavoz [49].

- Filtro de Frecuencia

El filtro de frecuencia es usado para eliminar variedades de frecuencia no deseadas (fuentes del ruido).

- Convertidor A/D

El convertidor A/D es usado para digitalizar la señal de EA que ha pasado el filtro de frecuencia.

- Ordenador personal y Software

Los sistemas de EA modernos usan ordenadores que proporcionan una entrada de parámetros controlados por menú y control de sistema (figura 1.23).

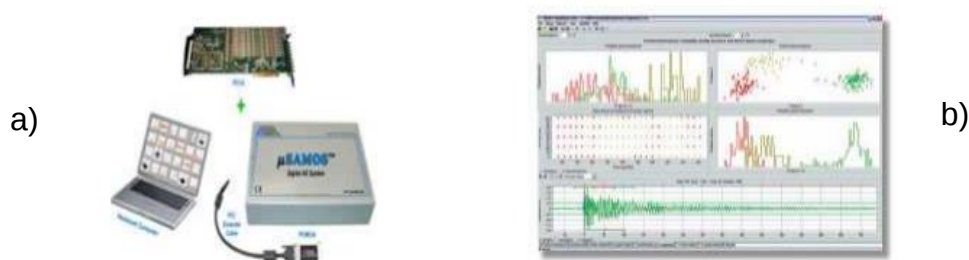


Figura 1.23: Ordenador a) y Software b).

Las tareas del ordenador personal son:

- Recibir y guardar los datos
- Análisis de datos
- Filtración lógica
- Cálculo del resultado
- Estadística
- Representación de los resultados (gráfica y numéricamente)
- Control del hardware de sistema
- Prueba de enganche de sensor, grabación de la respuesta de frecuencia de sensor.

1.4.3.5 Aplicaciones

La técnica de EA se empezó a investigar a mediados del siglo XX, pero hoy en día todavía no se ha explotado en una gran variedad de activos, si bien existen algunas aplicaciones en las que se ha comprobado la efectividad de este ensayo como la detección de fallos y/o fugas en depósitos a presión, sistemas de tuberías, tanques de almacenamiento, control de soldaduras, detección de procesos de corrosión, monitoreo de estructuras o maquinaria [50-53] [54, 55]. A nivel de materiales es útil en gran diversidad de ellos como metales, materiales compuestos avanzados, plásticos, hormigón, madera, rocas y otros [47].

La tabla 1.5 muestra diferentes artículos donde se hace alusión a la técnica de emisión acústica.

Tabla 1.5: Referencias del uso de la técnica de emisión acústica.

Referencias	Aplicación
Localización de compactación en roca porosa.	Para obtener información sobre el proceso de localización de la compactación, se usaron ubicaciones de emisiones acústicas para definir y rastrear los espesores de las zonas de compactación localizadas durante los experimentos de compresión axisimétrica [56].
Monitoreo de Emisiones Acústicas durante la Deformación Inelástica de Areniscas Porosas: Comparación de Tres Modos de Deformación.	Los registros de EA proporcionaron información importante para comprender el modo de falla de las rocas: la evolución espacial del daño, así como los mecanismos de origen [57].
Estudio de emisión acústica en una prueba de compresión de roca andesítica.	Las ondas como resultado de la prueba de compresión de la muestra de un material, que se propagan desde la fuente hasta la superficie del material, llegan al sensor piezoeléctrico donde se convierten en señales eléctricas y se transforman en los parámetros típicos de EA. Se calcularon diferentes indicadores como la frecuencia promedio y la relación entre el tiempo de subida y la amplitud de la señal. Estos indicadores fueron analizados y evaluados con el propósito de identificar el nivel de daño y el tipo de falla [15].
Caracterización de los carbones activados regenerados térmicamente utilizados en la producción de ron por análisis de emisión acústica, adsorción de gas N ₂ y Ar.	La porosidad del carbón activado granular regenerado utilizado en la producción de ron se evaluó utilizando el método de emisión acústica basado en el análisis de la envolvente de la señal mediante filtrado de paso de banda a 1,3 kHz del sonido producido por el agua que inunda el carbón activado. Las medidas acústicas se correlacionaron con la porosidad y el análisis del área de superficie aplicado con argón a 87 K y N ₂ a 77 K [45].
Estudio comparativo entre el análisis de emisión acústica y la técnica de inmersión en burbujas métricas, TGA y TD-GC/MS en vista de la caracterización de los carbones activados granulares utilizados en la producción de ron.	Se aplicaron técnicas de reconocimiento microscópico y acústico de emisiones y reconocimiento de patrones de sonido para la caracterización del carbón activado granular [17].

Capítulo II: Materiales y Métodos.

El presente capítulo se enfoca en los materiales utilizados en la investigación. Se recogen las técnicas de caracterización aplicadas: técnica de emisión acústica para determinar el grado de porosidad de las muestras, para luego ser comparados con los parámetros texturales de las técnicas de adsorción por N₂, CO₂ y porosimetría de Hg. Esta última fue realizada en la universidad de Wroclaw, Polonia y las de adsorción en la de Hasselt, Bélgica.

2.1 Materiales

Se utilizaron tobas de los yacimientos Caimanes y San Andrés y de las manifestaciones de tobas el Picao, Guaramanao y Baracoa (figura 2.1), localidades de la provincia de Holguín y Guantánamo. Las características principales de ellas, así como su ubicación fueron analizadas en el capítulo anterior. Las muestras se llevaron a una granulometría $0.85 < y > 1.7$ mm con ayuda de una criba vibratoria y el juego de tamices 12, 18 y 20 mostrados en la figura 2.2.

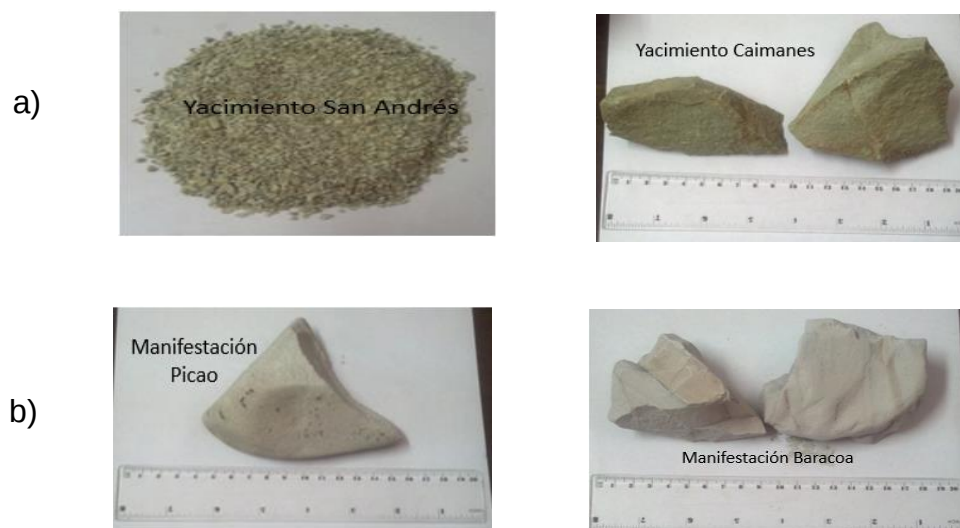


Figura 2.1: Muestra de las tobas estudiadas de los diferentes yacimientos a) zeolitizadas, b) vitroclásticas.



Figura 2.2: Muestras de las tobas llevadas a la granulometría estudiada.



Figura 2.3: Criba vibratoria y juego de tamices.

2.2 Técnicas de caracterización aplicadas.

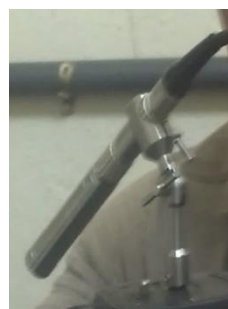
2.2.1 Emisión Acústica.

El experimento fue desarrollado bajo las mismas condiciones reportadas por diferentes autores [17, 45], pero con ciertas modificaciones.

Un moderno gabinete aislador acústico (figura 2.4 a) forrado con un material impermeable que absorbe el sonido y cuenta con una puerta completamente transparente que permite ver el proceso mientras limita el ruido a un nivel aceptable, se le adaptó por el tope un micrófono modelo G.R.A.S. ® 46AG (figura 2.4 b) y una esponja, que fue diseñada para mantener el micrófono en la misma posición.



a)



b)

Figura 2.4: a) Gabinete aislador acústico, b) Micrófono G.R.A.S. ® 46AG: sensibilidad (12 mV/Pa), frecuencia (3.15–20 kHz) y ganancia (25–164 dB).

El micrófono fue colocado dentro del gabinete aislador acústico donde se llevó a cabo el proceso de inmersión de la zeolita. El sonido producido al poner en contacto el agua con el material fue amplificado (figura 2.5) y la señal fue digitalizada usando un módulo de entrada de sonido modelo NI 9234 figura 2.6, que ofrece 102 dB de rango dinámico e incorpora el acondicionamiento de señal Piezoeléctrico de Electrónica Integrada (IEPE) a una constante de 2 mA para acelerómetros y micrófonos. Compatible con un portador USB de un solo módulo. La señal fue registrada en la computadora y procesada usando el software MATLAB® (figura 2.7).



Figura 2.5: Amplificador universal de 2 canales con acondicionamiento de señal e interfaz para PC. Modelo: GRAS 12AQ.



Figura 2.6: Módulo de Entrada de Sonido y Vibración de la Serie C, 4 Canales, 51.2 kS/s/canal, ± 5 V. Modelo NI 9234.

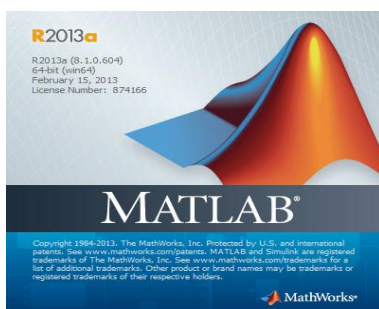


Figura 2.7: Software Matlab para el procesamiento de las señales.

Una muestra de toba fue distribuida uniformemente en el fondo de un Erlenmeyer, y este, a su vez, se encuentra dentro de un vaso de precipitado que contiene una arena que atenúa las vibraciones que puedan existir en el proceso de contacto del agua con la muestra. Un tubo de inyección es introducido dentro de este apuntando directamente al fondo. Después de cerrar el gabinete aislador acústico la válvula del embudo separador es abierta y el registro del sonido es detectado por la computadora en el software.

Una vez descritos todo los pasos y el equipamiento para obtener la señal de emisión acústica, en la siguiente figura se muestra la instalación experimenta completa.



Figura 2.8: Instalación experimental.

2.2.1.1 Procesamiento de la señal

La metodología y análisis de la señal fue realizada siguiendo un procedimiento similar planteado en [17, 58]. Para seleccionar las bandas de frecuencia analizadas fue tomado en cuenta el comportamiento de la energía de la señal en el tiempo, garantizando un patrón similar para todas las muestras analizadas.

Según Crespo [17] el rango de frecuencia seleccionado para el análisis fue de 1-1.6 kHz pues no se reportaron interferencias externas. Teniendo en cuenta que existían frecuencias más altas que no se estaban analizando, en esta investigación se realizó el análisis de todas las frecuencias que mostró la señal el rango de 0,8 kHz - 25 kHz. Realizándose un filtrado de la misma en ese rango como se muestra en la figura 2.9.

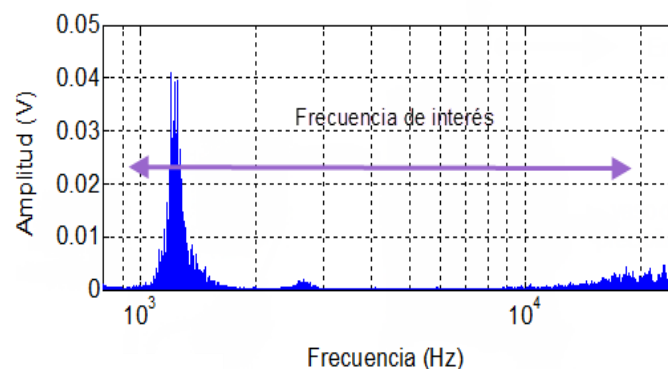


Figura 2.9: Rangos de frecuencia analizados en la investigación.

Basados en la envolvente de los rangos de frecuencia analizados, según [17] se estimó el grado de porosidad de las muestras. La envolvente fue obtenida mediante la transformada de Hilbert que es definida en la ecuación 1. Esta facilita la formación de la señal analítica, la cual es útil para el procesamiento de la señal.

$$H(x) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{x(t)}{x-t} dt \quad \dots\dots\dots (1)$$

Los resultados obtenidos con carbón activado granular establecen una relación entre la envolvente de la señal obtenida con el análisis de emisión acústica y el grado de agotamiento del carbón activado por compuestos orgánicos introducidos en los poros [17, 45]. Basados en esta idea se realizó el análisis de sonido de tobas de diferentes yacimientos, para evaluar su grado de porosidad que puede estar definida por sus características mineralógicas.

2.2.1.2 Desarrollo de la metodología de la técnica y optimización.

De acuerdo con lo planteado por Crespo [16] el experimento de sonido se desarrolla utilizando 10 g de la muestra y 40 ml de agua. Fueron realizados a una ganancia de 50 dB porque con este valor se obtuvieron las mejores amplitudes de señal, ya que con 60 dB se satura.

En esta investigación se analizó si esas eran las cantidades óptimas que garantizan la mejor intensidad de la señal de emisión acústica. Para ello se utilizó el Statgraphics Centurion XV (figura 2.10). Programa estadístico para el diseño y análisis de experimentos.

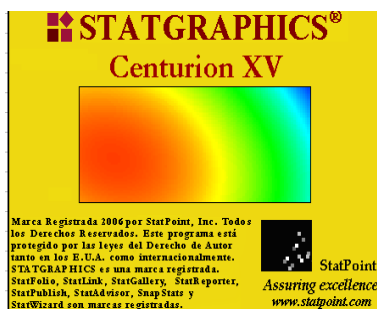


Figura 2.10: Software Statgraphics Centurion.

Primeramente, se realizó el diseño del experimento (DDE) tomando como referencia las tobas vitroclásticas el Picao.

Diseño Base

Fue creado un diseño factorial multinivel que consiste de 18 corridas. El diseño deberá ser corrido en 2 bloques. El orden de los experimentos ha sido completamente aleatorizado. Esto aportará protección contra el efecto de variables ocultas.

Clase de diseño: Factorial Multinivel

Número de factores experimentales: 2

Número de bloques: 2

Número de respuestas: 1

Número de corridas: 18

Grados de libertad para el error: 11

Aleatorizar: Sí

Respuestas: Área bajo la curva

Factores	Bajo	Alto	Niveles
Volumen de líquido (ml)	10,0	40,0	3
Peso de la muestra (g)	2,0	10,0	3

Analizar Experimento

La tabla 2.1 muestra las estimaciones para cada uno de los efectos estimados y las interacciones. También se muestra el error estándar de cada uno de estos efectos, el cual mide su error de muestreo. El factor de inflación de varianza (V.I.F.) más grande, es igual a 1,04724. Para un diseño perfectamente ortogonal, todos los factores serían igual a 1. Factores de 10 o más normalmente se interpretan como indicativos de confusión seria entre los efectos.

Tabla 2.1: Efectos estimados para Área bajo la curva.

Efecto	Estimado	Error Estd.	V.I.F.
promedio	2,45962	0,252305	
A:Volumen de liquido	-1,00686	0,242516	1,04724
B:Peso de la muestra	1,71267	0,243433	1,03869
AA	0,177125	0,478877	1,03704
AB	-0,0830934	0,287266	1,02806
BB	-0,237484	0,450485	1,02083
bloque	-0,179811	0,197046	1,0

Errores estándar basados en el error total con 11 g.l.

Se graficaron los estimados en orden decreciente de importancia utilizando el Diagrama de Pareto que se muestra en la figura 2.11.

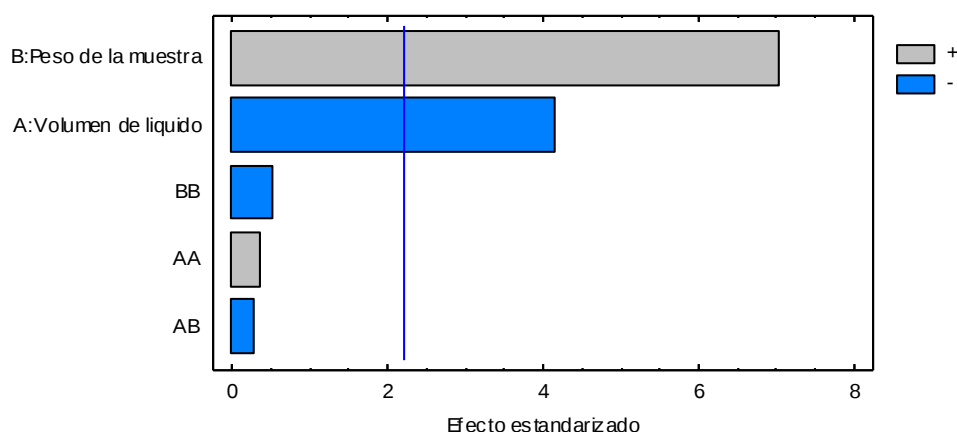


Figura 2.11: Diagrama de Pareto estandarizado para área bajo la curva.

Para probar la significancia estadística de los efectos, se realizó la tabla 2.2 de análisis de varianza (ANOVA).

Tabla 2.2: Análisis de varianza para área bajo la curva.

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A:Volumen de líquido	3,01165	1	3,01165	17,24	<u>0,0016</u>
B:Peso de la muestra	8,6484	1	8,6484	49,50	<u>0,0000</u>
AA	0,0239034	1	0,0239034	0,14	0,7185
AB	0,0146188	1	0,0146188	0,08	0,7778
BB	0,0485577	1	0,0485577	0,28	0,6085
bloques	0,145494	1	0,145494	0,83	0,3811
Error total	1,92194	11	0,174722		
Total (corr.)	14,0506	17			

R-cuadrada = 86,3213 por ciento

R-cuadrada (ajustada por g.l.) = 80,6218 porciento

Error estándar del est. = 0,417998

Error absoluto medio = 0,229006

Estadístico Durbin-Watson = 2,18355 (P=0,6240)

Autocorrelación residual de Lag 1 = -0,102736

La tabla ANOVA particiona la variabilidad de Área bajo la curva en piezas separadas para cada uno de los efectos. Entonces prueba la significancia estadística de cada efecto comparando su cuadrado medio contra un estimado del error experimental. En este caso, 2 efectos tienen un valor-P menor que 0,05, indicando que son significativamente diferentes de cero con un nivel de confianza del 95,0%.

El estadístico R-Cuadrada indica que el modelo, así ajustado, explica 86,3213% de la variabilidad en Área bajo la curva. El estadístico R-cuadrada ajustada, que es más adecuado para comparar modelos con diferente número de variables independientes, es 80,6218%. El error estándar del estimado muestra que la desviación estándar de los residuos es 0,417998. El error medio absoluto (MAE) de 0,229006 es el valor promedio de los residuos. El estadístico de Durbin-Watson (DW) prueba los residuos para determinar si hay alguna correlación significativa basada en el orden en que se presentan los datos en el archivo. Puesto que el valor-P es mayor que 5,0%, no hay indicación de autocorrelación serial en los residuos con un nivel de significancia del 5,0%.

Los efectos significativos pueden ser excluidos del diagrama de Pareto y la tabla ANOVA, tal y como se muestran en la figura 2.12 y tabla 2.3.

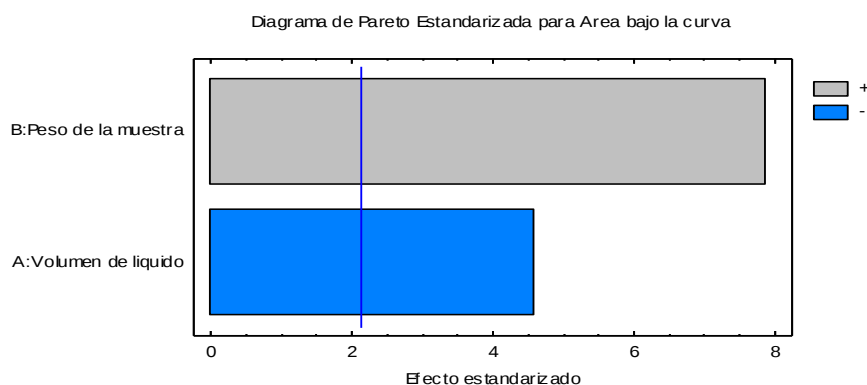


Figura 2.12: Exclusión de los efectos significativos del diagrama de Pareto estandarizado para área bajo la curva.

Tabla 2.3: Exclusión de los efectos significativos de análisis de varianza para área bajo la curva.

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A:Volumen de líquido	3,00663	1	3,00663	20,95	<u>0,0004</u>
B:Peso de la muestra	8,88946	1	8,88946	61,95	<u>0,0000</u>
bloques	0,145494	1	0,145494	1,01	0,3311
Error total	2,00902	14	0,143502		
Total (corr.)	14,0506	17			

R-cuadrada = 85,7015 por ciento

R-cuadrada (ajustada por g.l.) = 83,795 porciento

Error estándar del est. = 0,378816

Error absoluto medio = 0,245255

Estadístico Durbin-Watson = 2,14853 (P=0,5557)

Autocorrelación residual de Lag 1 = -0,0832545

La siguiente figura muestra los efectos principales de los factores controlantes sobre el área bajo la curva.

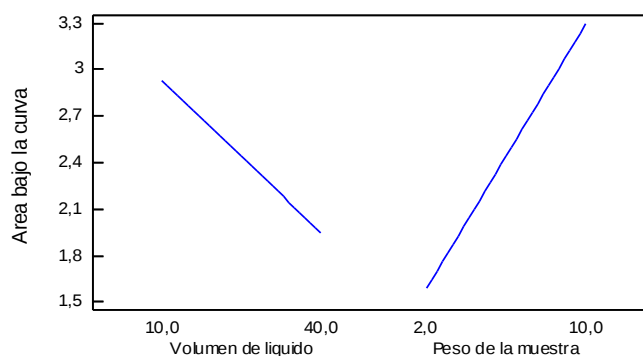


Figura 2.13: Gráfica de efectos principales para área bajo la curva.

Optimizar Respuesta:

Meta: maximizar Área bajo la curva

Valor óptimo = 3,78426

La siguiente tabla muestra la combinación de los niveles de los factores, la cual maximiza área bajo la curva sobre la región indicada.

Tabla 2.4: Combinación de factores para maximizar área bajo la curva.

Factor	Bajo	Alto	Óptimo
Volumen de liquido (ml)	10,0	40,0	10,0
Peso de la muestra (g)	2,0	10,0	10,0

La siguiente figura muestra el contorno de superficie de respuesta y se señala el punto óptimo del análisis realizado.

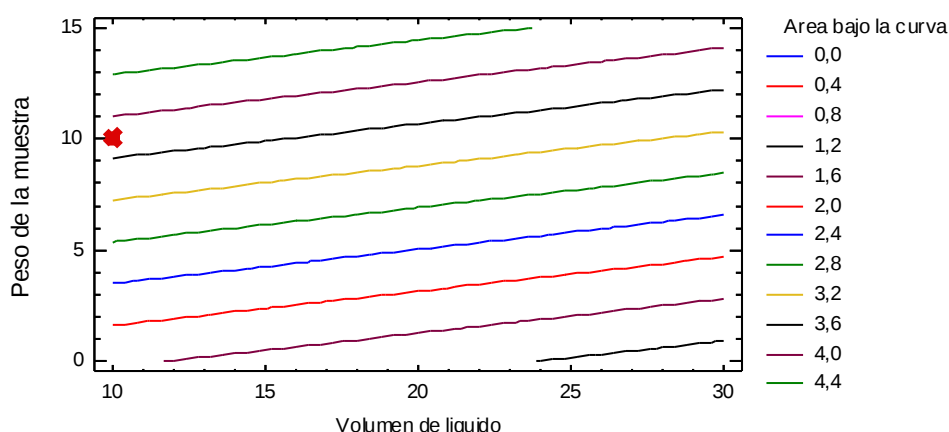


Figura 2.14: Contorno de superficie de respuesta estimada.

Mediante las técnicas clásicas que son las que se describen a continuación solo pudieron ser analizados el yacimiento Caimanes y las manifestaciones el Picao y Baracoa.

2.2.2 Parámetros texturales por adsorción de N₂ y CO₂.

Diferentes gases son utilizados para determinar las características de los poros de materiales tobáceo. La estructura de poros de las tobas vitroclásticas y zeolitizadas fueron determinadas por adsorción con N₂ a 77 K y CO₂ a 273 K usando un sistema de adsorción volumétrico totalmente automatizado Autosorb-iQS y el Autosorb 1 respectivamente. Los mismos se muestra en la figura 2.15.



Figura 2.14: Equipamiento de la técnica adsorción de gases Autosorb-iQS (1) y el Autosorb 1 (2).

Distintos estudios de adsorción indican que el CO_2 es fuertemente adsorbido por una variedad de tobas zeolitizadas, sugiriendo que este tipo de materiales pueden jugar un papel crucial en las tecnologías de captura del CO_2 . En particular, estudios realizados han demostrado la adsorción selectiva del CO_2 respecto a H_2 y N_2 en zeolitas 13X y 4A confirmando que estas zeolitas adsorben selectivamente al CO_2 a temperatura ambiente [2].

De manera previa a las corridas experimentales cada muestra se desgasificó por medio de un tratamiento térmico de 16 h a 300°C .

Los parámetros texturales, área superficial (S_{BET}) fueron determinados por la ecuación Brunauer, Emmett, y Teller (BET) y la cantidad de gas adsorbido $p/p_0=0.96$ fue empleado para determinar el volumen total de poros (V_T). El volumen de microporos (V_{DR}) fue calculado con la ecuación de Dubinin-Radushkevich. Las distribuciones del tamaño de poros (PSD) de las muestras fueron determinadas mediante NLDFT (Teoría funcional de densidad no local) y QSDFT (Teoría funcional de extinción - densidad sólida) [45].

2.2.3 Porosimetría de mercurio.

La técnica fue realizada con el Micromeritics Autopore IV 9510, mostrado en la figura 2.15. Uno de los 4 modelos de la serie AutoPore IV, modelos que mejor se adaptan a las necesidades de laboratorios de investigación.



Figura 2.15: Micromeritics Autopore IV 9510.

En la tabla 2.5 se muestran las condiciones de preparación de las muestras.

Tabla 2.5: Preparación de la muestra.

Muestra	Secado preliminar	Secado final	Rango de presión de análisis	Comentario
TV- Picao	120 °C/12 h, presión atmosférica	25 °C/5 min, hasta 10 µmHg	0,01-414 MPa	Todos los parámetros de análisis están relacionados con el estado seco del material.
TV- Baracoa				
TZ- Caimanes				

Capítulo III: Análisis de los resultados.

En este capítulo se analizan los resultados de la técnica de emisión acústica el yacimiento Caimanes y las manifestaciones el Picao y Baracoa y, luego se correlacionan con las técnicas clásicas mencionadas anteriormente. Al final se analiza por EA las tobas zeolitizadas de San Andrés, utilizada en un filtro a escala piloto para captar Ni y Co del WL de la empresa Pedro Sotto Alba, Moa - Níquel SA.

3.1 Análisis del experimento de sonido.

El sonido del material se produce por la explosión de las burbujas en la superficie del agua que aparece de forma aleatoria, provocando un gran aumento en la pulsación de la presión y un sonido turbulento en un amplio rango de frecuencias [17, 59]. Cuanto mayor sea el número de burbujas explosivas en la superficie del agua, mayor será la amplitud e intensidad de la señal acústica grabada [17].

La figura 3.1 a) muestra la potencia de amplitud de la señal de emisión acústica para las muestras estudiadas de tobas, se observa como en el tiempo la intensidad se mantiene constante y como la amplitud de la señal es mayor para la muestra de toba zeolitizadas Caimanes (TZ-C), puede estar asociada a la microporosidad del material zeolítico, donde el agua, por el tamaño de su molécula, penetra. La figura b) presenta los espectrogramas de las señales. Se observan componentes de las altas frecuencias en las tobas vítreas el Picao (TV-P) y Baracoa (TV-B) en los primeros segundos de la señal.

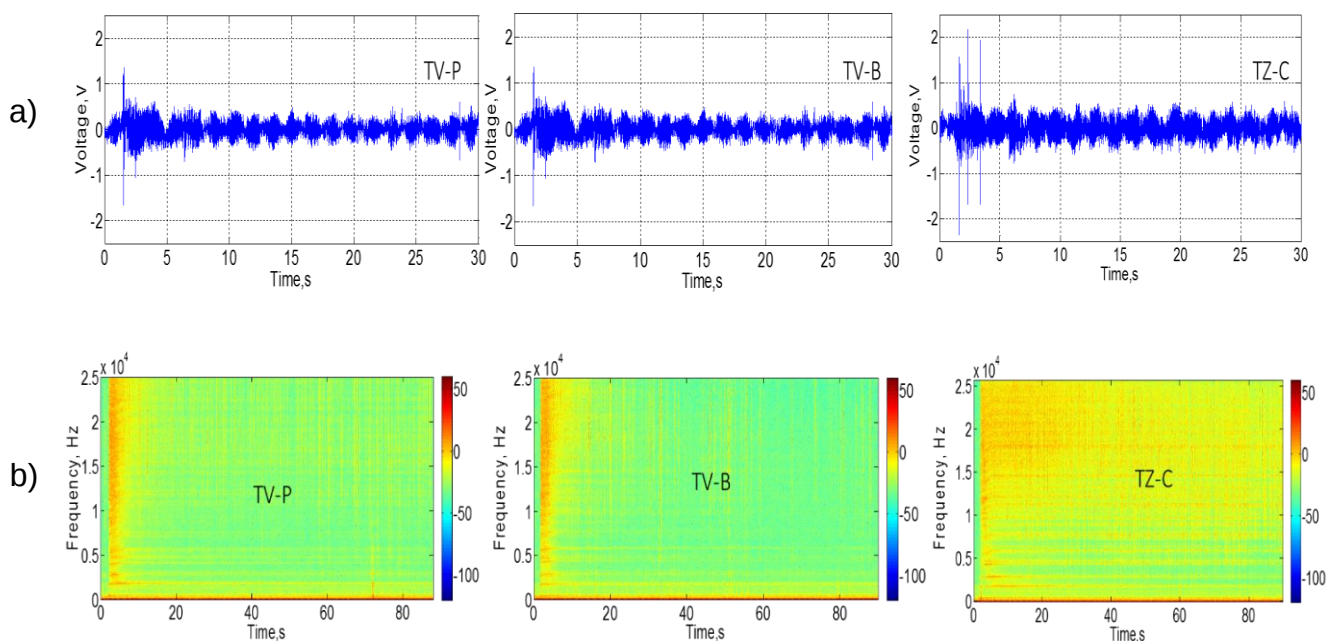


Figura 3.1: a) Potencia de la amplitud de la señal acústica de las muestras y espectrogramas de la señal acústica b).

La propagación del sonido es un complejo proceso que envuelve la dinámica de una burbuja, así como sus iteraciones, de esta forma se puede observar un amplio rango de componentes de frecuencia en la señal obtenida.

En estudios de emisión acústica realizados por Crespo y et al. [17, 45] con el carbón activado se observó un típico componente de frecuencia alrededor de 1-1.5 kHz por lo que fue escogido 1.3 kHz como la frecuencia de interés pues caracterizó el grado de agotamiento del carbón en un filtro y estaba libre de interferencias. El mismo comportamiento fue observado para las muestras de toba zeolitizada de Caimanes y tobas vitroclásticas estudiadas, pero un poco corrido, que pudo ser debido al cambio en las condiciones del experimento. De esta forma la técnica es válida para este tipo de materiales y puede ser usada para su caracterización. Pero en este estudio se decidió analizar todo el rango de frecuencias obtenidas de 0,8-25 kHz.

La figura 3.2 muestra el rango espectral de cada una de las muestras, así como componentes en las altas frecuencias que se pueden observar con mayor intensidad en las muestras de TZ-C, esto está asociado a sus características de porosidad.

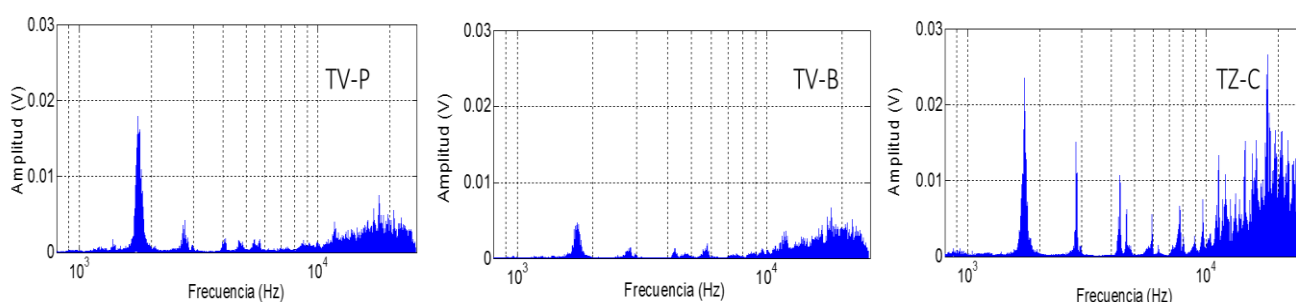


Figura 3.2: Distribución de los componentes de frecuencia en las muestras.

Se realizó la filtración de la señal, obteniéndose una curva suavizada que se muestra en la figura 3.3.

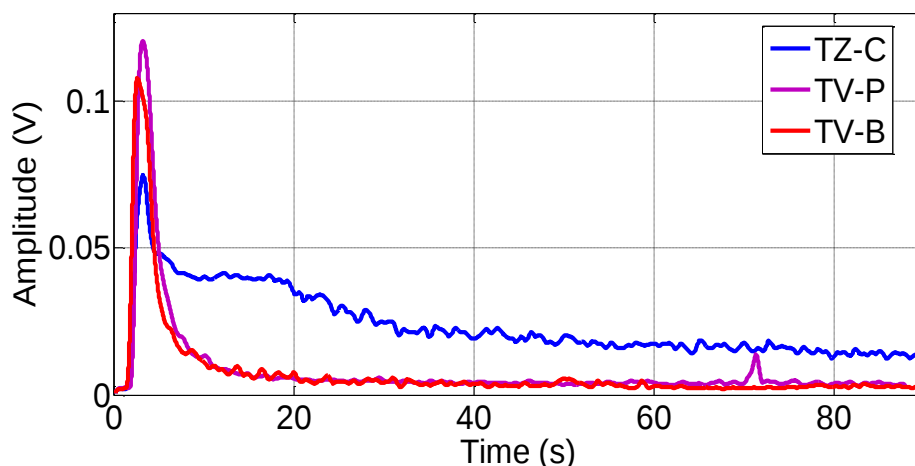


Figura 3.3: Señal envolvente de las muestras, luego de ser filtrada la señal en el rango de 0,8 - 25 kHz.

Se puede observar las tipologías de curvas que menciona Crespo en [45] asociada a la porosidad del material donde se ponen de manifiesto 2 correlaciones la de Tipo III: con baja microporosidad y alta macroporosidad: un amplio pico de alta amplitud seguido de un abrupto decrecimiento. Esto se corresponde con las curvas de la TV-P y TV-B. Otra de Tipo II: con alta micro porosidad

y baja macro porosidad: un pico principal de amplitud moderada y escala de tiempo retardada, que se corresponde con la muestra de TZ-C.

El área bajo la curva de la señal envolvente constituye la superficie de sonido (SS), expresada en Voltaje por segundo (V.s) Los valores se muestran en la tabla 3, observándose significativas diferencias entre ellas. Las muestras de toba vítrea presentan menor SS debido a que son más meso y macroporosas, esto puede explicar el alcance de la técnica de emisión acústica, donde para la muestra de TZ-C la SS es mayor debido a su microporosidad.

Tabla 3.1: Valores de la superficie de sonido de la señal.

Muestras	SS (V.s)
TV- Picao	0,7414
TV- Baracoa	0,6666
TZ- Caimanes	2,1497

De esta forma se pueden obtener las superficies de sonido de otros materiales porosos y establecer diferencias entre los mismos.

3.2. Análisis de las isotermas de adsorción.

Las isotermas de adsorción de N₂ a 77 K y CO₂ a 273 K, fueron realizadas a presión relativa, p/p_0 versus volumen adsorbido en cm³ STP (a condiciones estándar de temperatura y presión, STP por sus siglas en inglés) por gramo de toba.

En la figura 3.4 se aprecian isotermas de adsorción de nitrógeno tipo híbrido I-IV para la muestra de TZ-C, características para tobas zeolitizadas, indicando la existencia de microporosidad estrecha. Estas presentan isotermas de adsorción que se desvían del carácter tipo I especialmente en la zona de altos valores de p/p_0 . Esto se debe tanto a la formación de capas multimoleculares de adsorción como al fenómeno de condensación capilar que se desarrollan en los mesoporos o porosidad secundaria. La forma híbrida tipo I-IV de las isotermas de adsorción puede ser debido a la presencia de arcillas y cuarzo dentro de los adsorbentes microporosos reales [6, 11].

Mientras que en las muestras TV-P y TV-B las isotermas son del tipo II de la clasificación de la IUPAC [60] que presentó una subida asintótica respecto a la línea $Pr = 1$ en la rama de adsorción lo que indicó que el ángulo de mojadura con la capa previamente adsorbida fue cero. Este resultado estuvo en correspondencia con estudios de rocas volcánicas cubanas realizados por Flores [61], pero en otro yacimiento. Lo que puede indicar las características similares de las tobas vítreas de Cuba.

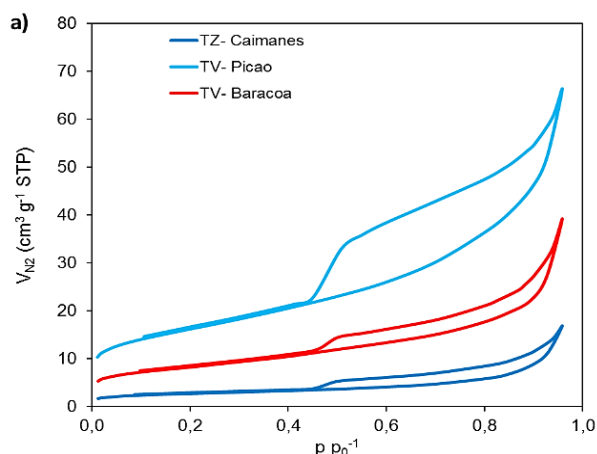


Figura 3.4: Isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno a 77 K para las muestras objeto de estudio.

Las isothermas de CO_2 en la figura 3.5 ofrecen información acerca de la microporosidad más estrecha correspondiente a aquellos poros de dimensiones inferiores a los 0,7 nm. La muestra TZ-C presenta el mayor volumen de microporos estrechos y es la que más adsorbe CO_2 bajo estas condiciones. Confirmando que las zeolitas adsorben selectivamente al CO_2 a temperatura ambiente [2].

El vidrio volcánico (toba vítrea) al parecer ha sido menos estudiado, incluso a nivel internacional son escasos los trabajos de caracterización [61] por lo que no se encontraron referencias de comparación, pero según estos resultados, no son microporosas.

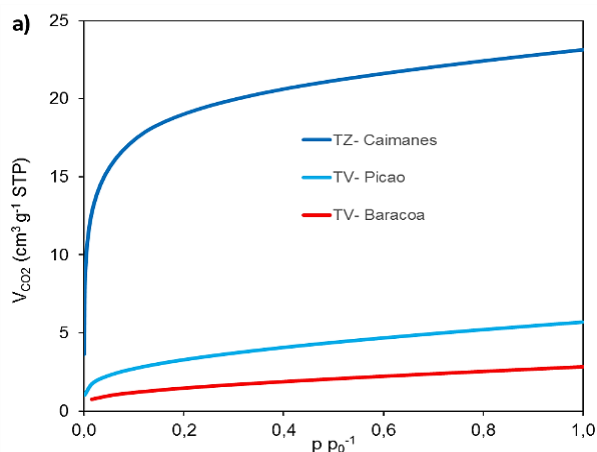


Figura 3.5: Isothermas de adsorción de CO_2 a 273 K

En la tabla 3.2 se presentan las características texturales de las muestras, se observa que el volumen de microporos (V_{DR} , CO_2) obtenidos de la isoterma de adsorción de CO_2 a 273 K es mayor para la muestra de TZ-C comparado con el volumen total de microporos (V_{DR}) determinado por adsorción de N_2 que mide todos los poros por debajo de 50 nm, este comportamiento refleja las restricciones cinéticas para que el N_2 acceda a la microporosidad estrecha. Similar comportamiento se evidencia en los resultados de las áreas superficiales.

Los resultados de S_{BET} y V_{T}^* en las tobas vítreas están en correspondencia con los resultados mostrados en investigaciones de Flores [61]. Es importante destacar que estos valores son

pequeños en comparación con otros adsorbentes microporosos como carbones activados y alúminas.

En otros países como Turquía el vidrio volcánico mostró superficies específicas (S_e) no mayor de $2,5 \text{ m}^2/\text{g}$, es decir menos que la décima parte del aquí estudiado [62]. Aunque estos autores no publicaron datos sobre la porosidad ni composición de fases de los materiales estudiados por ellos, es de suponer que con esos valores de S_e el volumen de poros sea muy pequeño, por tanto que las impurezas sean pocas. Se deduce entonces que los valores relativamente altos de superficie específica, meso y macro porosidad del vidrio volcánico cubano está relacionado en gran medida con la presencia de la montmorillonita y los otros minerales acompañantes, y por los procesos de formación, de aglutinamiento y compactación experimentados durante su estancia en el yacimiento [61].

Tabla 3.2: Parámetros texturales para los materiales tobáceos, obtenidos de la isoterma de adsorción de N_2 a 77 K y CO_2 a 273 K.

Muestras	N_2						CO_2			
	S_{BET}	V_T^*	V_{DR}	V_{DR}/V_T	E_0	L_0^{**}	$V_{\text{DR},\text{CO}_2}$	S_{0,CO_2}^{***}	E_0	L_{0,CO_2}^{**}
	m^2/g	cm^3/g	cm^3/g	-	kJ/mol	nm	cm^3/g	m^2/g	kJ/mol	Nm
TZ-Caimanes	10	0,0259	0,004	0,154	12,891	1,862	0,057	523,967	61,039	0,217
TV- Baracoa	29	0,0605	0,012	0,198	14,013	1,713	0,013	81,965	45,447	0,317
TV- Picao	57	0,1023	0,023	0,224	14,657	1,637	0,007	37,588	40,397	0,372

* $d_{0080a} p/p_0 \sim 0.96$ para poros más pequeños que 50 nm

** $L_{0,\text{N}_2} = 24/E_0$, $L_{0,\text{CO}_2} = 10.8/(E_0 - 11.4)$

*** $S_{0,\text{CO}_2} = (2000 \cdot V_{\text{DR},\text{CO}_2})/L_{0,\text{CO}_2}$

3.3. Distribución de tamaño de poros.

La aplicación de métodos termodinámicos clásicos para el cálculo de PSD en materiales con poros de tamaños del orden de microporos es aún cuestionable y puede proporcionar resultados incorrectos. Métodos nuevos, basados en aproximaciones de la termodinámica estadística, tales como simulaciones de Monte Carlo, Dinámica Molecular y Teoría de Funcionales de la Densidad son muy efectivos [63]. Es por ello que en esta investigación se realizó por este último método.

La figura 3.6 presenta la distribución de tamaño de poro por QSDFT a) y NLDFIT b) usando adsorción de N_2 a 77 K y CO_2 a 273 K respectivamente. De esta forma se obtiene una idea semi-cuantitativa del tamaño real de los poros que las muestras.

El tamaño de poros evaluado a partir de las isotermas de adsorción de N_2 (figura 3.6a) usando el método QSDFT para canales cilíndricos produce distribuciones bimodales con tamaño de poro

aproximados de 1.3 y 3.5 nm, con mayor intensidad en las tobas vítreas de la manifestación el Picao.

Mientras que usando el método NLDFT a partir de la isotermas de adsorción de CO₂ (figura 3.6b), las muestras producen una distribución unimodal en 0.36 nm, con mayor intensidad en la muestra de TZ-C como era de esperar.

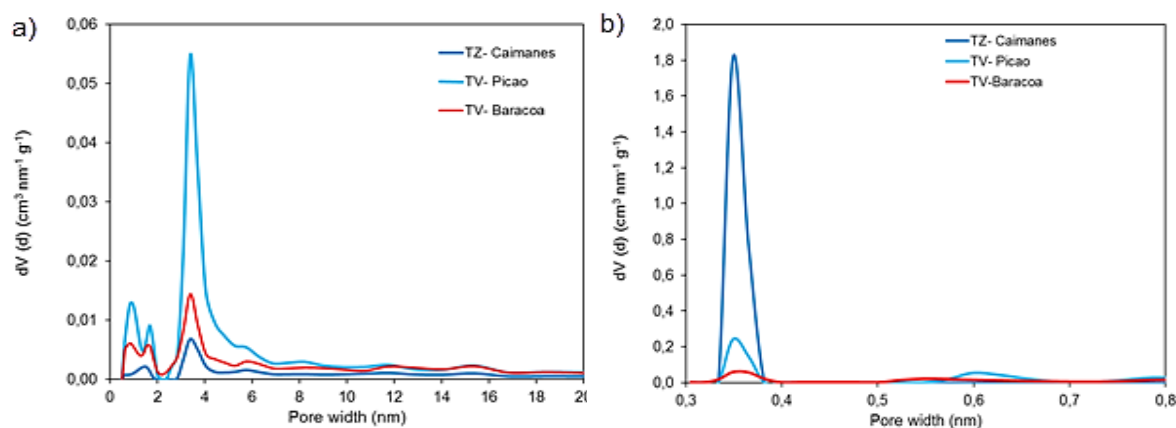


Figure 3.6: Distribución de tamaño de poro por QSDFT a) y NLDFT b) usando adsorción de N₂ a 77 K y CO₂ a 273 K respectivamente.

3.4. Intrusión de Mercurio

En la tabla 3.3 se muestran los resultados de intrusión de mercurio, donde se observa que la densidad aparente y la esquelética no varían significativamente entre las muestras, esto se debe a que las zeolitas comparten características similares con el vidrio volcánico porque según Flores [61] el vidrio volcánico es el material a partir del cual, en determinadas condiciones hidrotermales, estas se originan.

Al analizar el área total de poros por intrusión de mercurio (tabla 3.3) y al área superficial por adsorción con N₂, S_{BET} (tabla 3.2), los resultados mostraron una buena correspondencia pues los valores no se diferenciaron mucho para cada muestra analizada. Los resultados analizados en los epígrafes 3.2, 3.3 y en las tablas 3.2 y 3.3 evidencia la microporosidad de la toba zeolitizada y la meso y macro porosidad de las tobas vítreas.

Tabla 3.3: Resultados de porosimetría de mercurio.

Muestra	Densidad aparente (g/cm ³)	Densidad aparente (esquelética) (g/cm ³)	Volumen total de intrusión (cm ³ /g)	Área total de poros (m ² /g)	Porosidad (%)
TV-Picao	1,109	2,180	0,442	49,1	49,1
TV-Baracoa	1,131	2,245	0,439	29,3	49,6
TZ-Caimanes	1,893	2,168	0,067	11,2	12,7

En la figura 3.7 en la columna a) se muestran las gráficas del volumen de mercurio introducido en función de la presión de las muestras estudiadas, se observa que el más pequeño es el de la muestra de toba zeolitizada debido a su alta microporosidad, donde el mercurio no tiene mucho acceso por el tamaño de sus moléculas. En la columna derecha b) se observa la distribución de tamaño de poros, donde como es de suponer es menor en la TZ-C, y ocurre una cosa muy interesante, en las tobas vítreas, los parámetros de densidad aparente, esquelética y volumen total de intrusión tienen un comportamiento similar, sin embargo, en el área total de poros la TV-P es marcadamente mayor que la TV-B. Esto se debe a que presenta mayor distribución de tamaños de poros.

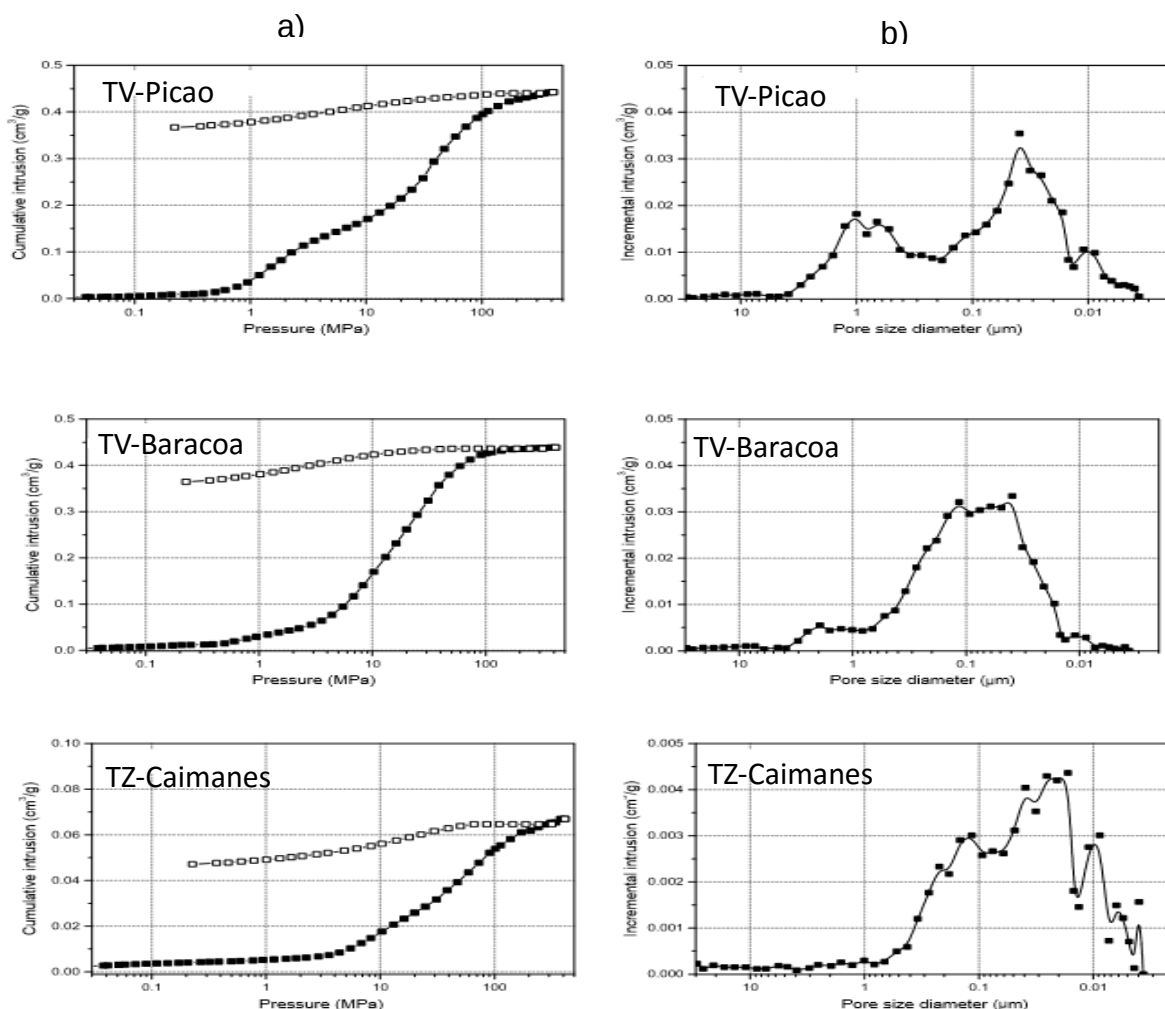


Figura 3.7: Volumen de mercurio introducido en función de la presión a) y distribución del tamaño de poros para cada muestra analizada b).

3.5. Correlación con las técnicas clásicas (adsorción por N₂ y CO₂, porosimetría de mercurio).

Para corroborar los resultados se establecerán correlaciones entre los resultados de emisión acústica y las técnicas de adsorción de gases y porosimetría de mercurio.

La superficie de sonido puede dar información sobre la cantidad y la tasa total de burbujas producidas y su volumen. Por lo tanto, proporciona información sobre el potencial de burbujas producido durante todo el proceso de burbujeo en el dominio del tiempo, ya que estas burbujas de aire se forman por escapes de los poros del material estudiado, entonces el valor de SS se puede correlacionar con las características porosas de las tobas zeolitizadas y vítreas, tal como se muestra en la figura 3.8.

Según los gráficos de esta figura se pueden ajustar modelos logarítmicos y exponenciales crecientes para figura 3.8 a) y c), coincidiendo con los resultados de Crespo [45] para GAC, donde se plantea que la correlación no lineal encontrada entre los métodos no es inesperada considerando que el fenómeno acústico obedece a una función logarítmica. La figura 3.8 b) ajusta a un modelo lineal creciente con buenos coeficientes de regresión, debido a que el CO_2 , es una molécula pequeña que al igual que las moléculas del agua pueden penetrar en la microporosidad y ser detectadas con gran agudeza por la técnica de sonido.

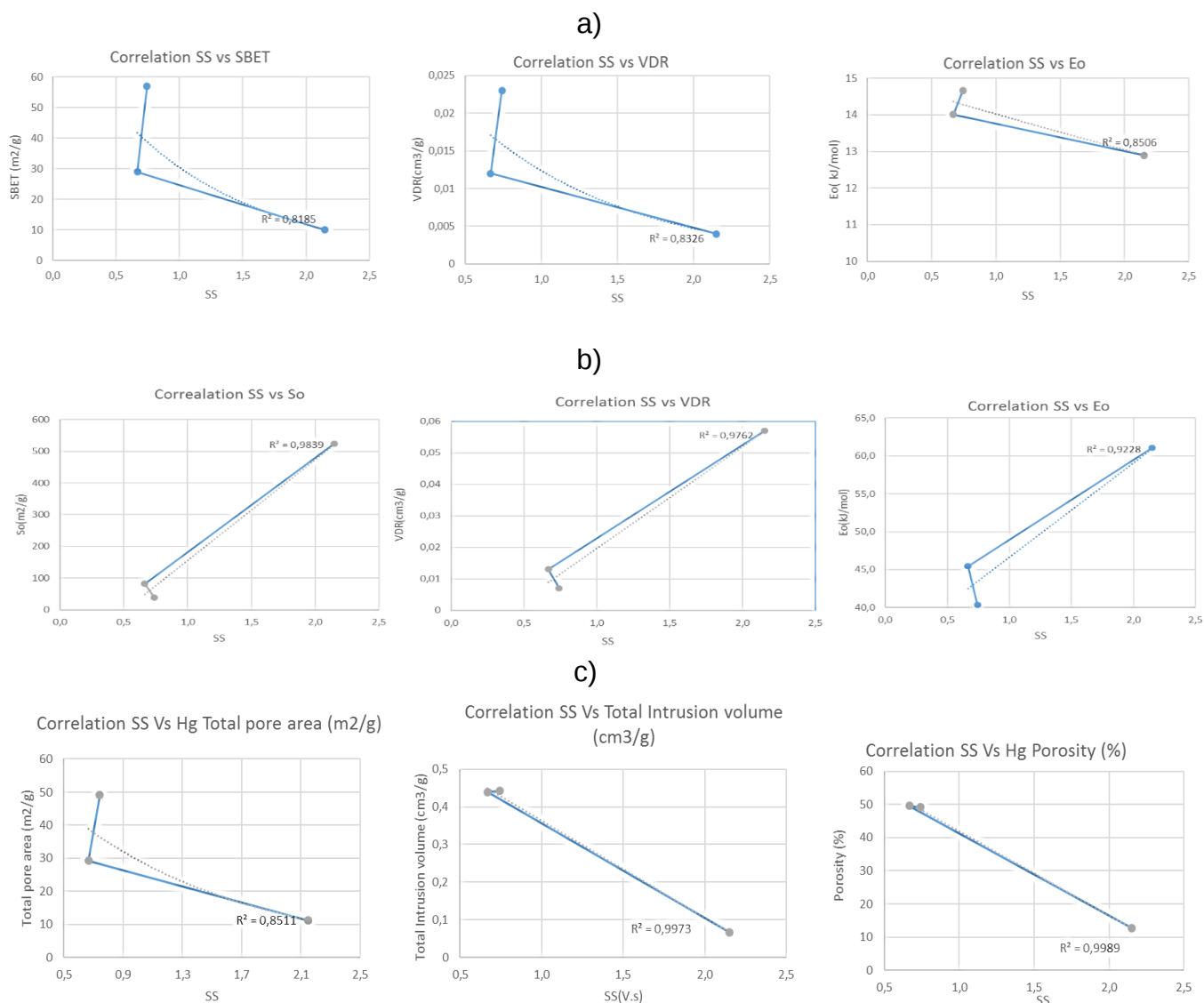


Figura 3.8: Correlación entre las características porosas de las muestras estudiadas y la superficie de sonido de la envolvente de la señal filtrada de 0,8 – 25 kHz, **a)** y **b)** adsorción por N_2 y CO_2 respectivamente, **c)** porosimetría de mercurio.

Sin embargo, sería importante hacer un análisis para ver con cual exactamente podría determinarse las características porosas, estableciendo un orden de resultados, según lo que plantean los resultados de emisión acústica (EA) ($TZ-C > TV-P > TV-B$) y las técnicas de comparación. En la figura 3.9 se presenta un esquema de correlación, las palomitas indican que coincide con los resultados de AE y la X todo lo contrario.



Figura 3.9: Esquema de correlación.

De lo anterior se puede corroborar que la técnica de sonido puede explicar las características porosas del material estudiado. Dejando claro la microporosidad de las tobas zeolitas y la meso y macro porosidad de las tobas vítreas. De esta forma se abre el camino hacia el estudio de materiales naturales de este tipo basados en el procesamiento de señales del sonido producido por un material al ser inundado con agua.

3.6. Aplicación de la técnica de emisión acústica.

Con el objetivo de captar Ni y Co, fue diseñado un filtro a escala piloto, con relleno de toba zeolitizada de San Andrés el cual se muestra en la figura 3.10. Por el mismo se hizo pasar el WL, que es un desecho de la producción de Ni + Co de la empresa Pedro Soto Alba, Moa – Níquel SA.



Figura 3.10: Filtro con relleno de toba zeolitizada de San Andrés.

En los filtros adsorbedores está demostrado que el relleno del tope está más agotado que el del fondo porque es el que primero se pone en contacto con la solución. Pero si su diseño no es cónico abajo puede pasar que el fondo permanezca más tiempo de contacto y tanto el tope como el fondo tengan el mismo nivel de agotamiento.

Esto sucedió con este filtro donde según los análisis realizados en un laboratorio certificado, a la toba zeolitizada, este captó muy pocos elementos de los deseados y nunca se pudo observar el punto de ruptura que es el total agotamiento del relleno, donde lo que entra es lo mismo que sale.

Para la aplicación de la técnica de sonido fueron tomadas estas muestras para evidenciar el proceso que antes fue descrito. Las muestras son las tobas zeolitizadas iniciales (TZ-SA), las del tope (TZ-T) y las del fondo (TZ-F) del filtro, una vez usados.

La figura 3.11 muestra la señal de la emisión acústica para las muestras del relleno del filtro, a simple vista tienen el mismo comportamiento, pero la muestra virgen en los primeros segundos del experimento evidencia altas amplitud de la señal.

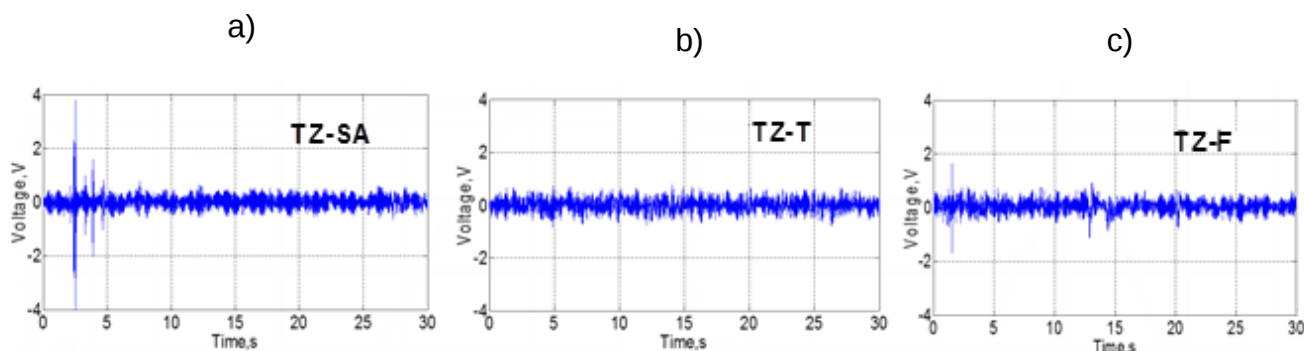


Figura 3.11: Amplitud de la señal acústica de las muestras de TZ-SA (a), TZ-T (b) y las TZ-F (c) del filtro, una vez usados.

La figura 3.12 se muestra la señal envolvente de las muestras. El tope y el fondo presentan similar comportamiento lo que evidencia su igual agotamiento.

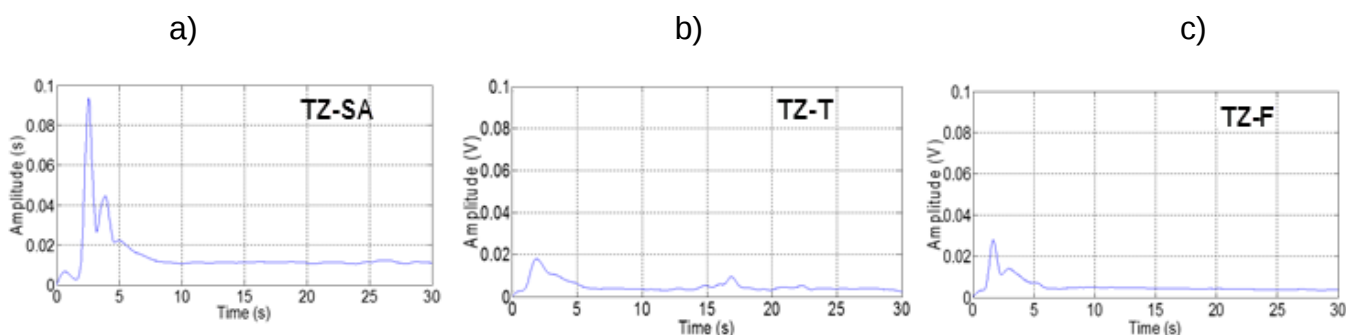


Figura 3.12: Señal envolvente de las muestras de TZ-SA (a), TZ-T (b) y las TZ-F (c) del adsorbedor, luego de ser filtradas las señales en el rango de 0,8-25 kHz.

Esto también se corrobora por las áreas bajo la curva de estos gráficos que se muestran en la tabla 3.4, donde el sonido de la señal es mayor para la muestra inicial sin tratamiento, que para las que fueron usadas en el filtro.

Tabla 3.4: Valores de la superficie de sonido de la señal.

Muestras	SS (V.s)
TZ- San Andrés	1,2054
Tope- TZ	0,2859
Fondo-TZ	0,2591

Si se comparan los resultados de la TZ- SA con los que fueron obtenidos para las TZ- C se observa un comportamiento similar para las tobas zeolitizadas. Esto demuestra el alcance de la técnica, puede predecir la microporosidad de un material y ser aplicada para caracterizar el nivel de agotamiento de los filtros con relleno de materiales porosos.

Conclusiones

- 1- Se desarrolló una metodología para el análisis de la porosidad de las muestras por la técnica de emisión acústica (EA), determinándose las condiciones de desarrollo de esta, que son: 10 ml de agua y 10 g de la muestra a 50 dB de ganancia; se usó el programa estadístico Statgraphics Centurion XV como apoyo.
- 2- Se establecieron las características porosas de los materiales estudiados con las técnicas de adsorción por N₂ y CO₂; las tobas vítreas de el Picao tienen mayor área superficial y mayor volumen de poros mientras que las tobas zeolitizadas de Caimanes poseen una alta microporosidad con respecto a las demás muestras.
- 3- Se aplicó la técnica de porosimetría de Hg y se obtuvo que las tobas vítreas manifestaron altos valores de porosidad y de volumen total de poros con 49 % y 0,44 cm³/g respectivamente.
- 4- Se compararon los resultados de la emisión acústica con las técnicas clásicas (adsorción por N₂, CO₂ y por porosimetría de mercurio) la mejor correlación se obtuvo entre la técnica de adsorción por CO₂ y la técnica de emisión acústica, que es capaz de detectar la microporosidad de un material.
- 5- Se estudió la aplicación de la técnica de EA en un filtro relleno con tobas zeolitizadas del yacimiento San Andrés, a escala piloto, y se evidenció que, mediante el análisis de las muestras del tope y del fondo del filtro, los poros sufrieron una oclusión.



Recomendaciones

Comprobar el comportamiento de otras tobas de otras regiones del país, con el empleo de la técnica de emisión acústica.

Estudiar los factores que producen la oclusión de los poros en el filtro diseñado a escala piloto.

Bibliografía

1. Seaton, N., et al., *Characterisation of porous solids VIII: proceedings of the 8th International Symposium on the Characterisation of Porous Solids*. Vol. 318. 2009: Royal Society of Chemistry.
2. Hernández, M.A.P., R.; Salgado, M. A.; Rojas, F.; Petranoskii, V.; Pérez, G.; Salas, R. , *Comparación de la capacidad de adsorción de CO₂ en clinoptilolitas naturales y tratadas químicamente* Superficies y vacío. Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Superficies y Materiales A.C. Distrito Federal, México, 2010. **vol. 23**: p. pp. 67-72
3. Gill, R., *Igneous rocks and magmatic processes*. 2010: p. 162.
4. Curi, A., et al., *Las Zeolitas y su Aplicación en la descontaminación de efluentes Mineros*. Información tecnológica, 2006. **17**(6): p. 111-118.
5. Rojas, A.B., D.P.C. Correa, and R.B. González, *Papel actual de las zeolititas para el desarrollo local en la rama agropecuaria*. V CONGRESO CUBANO DE MINERIA, 2013.
6. Hernández, M.Á., et al., *Evaluación de la porosidad de zeolitas naturales por medio de curvas diferenciales de adsorción*. Revista internacional de contaminación ambiental, 2005. **21**(2).
7. Pérez-Rodríguez, Y., *Evaluación de tobas vítreas y zeolitizadas de la provincia Holguín para su utilización como puzolana natural en la construcción*. Ciencia & Futuro, 2011. **1**(4): p. 41-51.
8. Orozco, G. and R. Rizo, *Depósitos de zeolitas naturales de Cuba*. Acta geológica hispánica, 1998. **33**(1): p. 335-339.
9. Frazao-Ndumba, M., et al., *Caracterización mineralógica de tobas zeolitizadas del yacimiento Caimanes para su beneficio por molienda diferencial*. Minería y Geología, 2007. **23**(4).
10. Sing, K.S. and R.T. Williams, *The use of molecular probes for the characterization of nanoporous adsorbents*. Particle & Particle Systems Characterization, 2004. **21**(2): p. 71-79.
11. Hernández, M., et al., *Estructura porosa y propiedades estructurales de mordenita y clinoptilolita*. Superficies y vacío, 2010. **23**.
12. Corona, O., et al., *Propiedades de adsorción en zeolitas con anillos de 8 miembros I. Microporosidad y superficie externa*. Revista Materia, 2009. **14**(3): p. 918-931.
13. .Q. ., Shu H.Y.y Lu G., *Estimating pore size distribution from the differential curves of comparison plots*. . Characterization of porous solids V . (K. K. Unger, G . Kreysa, J. P . Baselt, Eds.), 2000: p. Elsevier, Amsterdam, pp 243 250. .
14. M. T. Bernal*, G.C., María Aurora Rebollo*, Fernando Pérez Quintián*. , *Determinación de la porosidad de rocas mediante técnicas no destructivas que utilizan ultrasonido generado por láser*. https://likedoc.org/the-philosophy-of-money.html?utm_source=determinacion-de-la-porosidad-de-rocas-mediante, 2017.
15. Filipussi, D., et al., *Study of acoustic emission in a compression test of andesite rock*. Procedia Materials Science, 2015. **9**: p. 292-297.
16. Crespo SH, Y.J., Brito SA, Carleer R, Navarro CJ, et al. , *Novel acoustic approach for the characterization of granular activated carbons used in the rum production*. . Ultrasonic 70: 53-63., 2016.
17. Crespo SH, M.P., Yperman J, Sanchez RA, Carvajal FH, et al., *Comparative study between acoustic emission analysis and immersion bubblemetric technique, TGA and TD-GC/MS in view of the characterization of granular activated carbons used in the rum production*. Beverages 3: 1-21., 2017.
18. Casals, C.Z., *Mineral del Siglo XX, Usos y Aplicaciones*. Ediciones Publicigraf. Cuba, 2005.

19. Rodríguez/ISMM, D.C.L., et al., *Informe preliminar de los trabajos de campo realizados en la región de Moa y Holguín, Cuba*. 2015.
20. Mejías, D.J., *Caracterización y evaluación de las tobas zeolitizadas del yacimiento San Andrés para la obtención de aglomerantes cal-puzolana*. , 2017, Instituto Superior Minero Metalúrgico de Moa Dr. Antonio Núñez Jiménez, Facultad Geología y Minas, Departamento de Geología.
21. RIZO, R.e.a., *Trabajos de exploración orientativa y detallada de zeolitas en el sector Loma Blanca del yacimiento San Andrés, provincia Holguín, a escala 1:1 000*. Santiago de Cuba, 1988. .
22. Orozco, G., *Caracterización geólogo-mineralógica del yacimiento de tobas zeolitizadas Caimanes, Moa, Holguín*. Minería y Geología, 1996. **13**(3): p. 27-35.
23. Machado, F., *Tamices moleculares*. CYTED. Ediciones técnicas INTEVEP, Los Teques., 1993.
24. Wisniesswki, K.E.y.W., R. . Description of water vapor adsorption on and -. various forms of zeolite. Zeolites, 1992.
25. COSTAFREDA, M.J.L., *Geología, caracterización y aplicaciones de las rocas zeolíticas del complejo volcánico de Cabo de Gata* 2008. , Universidad Politécnica de Madrid,.
26. Núñez, N., *Estudio de una zeolita natural del tipo clinoptilolita activada y no activada y su actividad en la deshidratación de alcoholes*, 2009.
27. Huanca, P.K., et al., *Caracterización y aplicación de una zeolita natural de Ocuvi (Perú) para la remoción de Pb (II) en solución a nivel laboratorio*. Avances en Ciencias e Ingeniería., 2018.
28. Gionnetto, G.Z.c., *propiedades y aplicaciones and V. industriales*. Eds. Editorial Innovación Tecnológica. Caracas, 1990.
29. Ecurra, L.y.D., C. Zeolitas: El mineral del siglo. Sus usos, a.C.C.d.I.y.D. Agropecuaria.), and L. Habana., 1989.
30. Erdem, E.K., N. y Donat, R. . The removal of heavy metal cations by and -. natural zeolite. J. of C. interf., 2004.
31. M. W. Ackley, S.U.R., H. Saxen, *Microporous & Mesoporous Mater.* 61, 25, 2003.
32. Serguei, A.M., *Estudio de la reacción ozono-compuestos orgánicos volátiles a temperatura ambiente en presencia de zeolita natural modificada*, 2013, Universidad de Concepción. Facultad de Ingeniería Departamento de Ingeniería Química.
33. Petranovskii, V. and M.Á. Hernández, *Zeolita—una roca útil Zeolite-a useful rock*. RD-ICUAP, 2015.
34. Z. Liu, M.F.O., L. Abrams L., X. Lei, N. J. Turro, J. Phys. Chem. A 108, 8040 . 2004.
35. Esteban Cruz, G., 36. Costafreda Mustelier, J.L., *Tectosilicatos con características especiales: las zeolitas naturales*, 2011, Fundación Gómez Oardo.
37. Sherry, H.S., *Ion exchange*. Handbook of zeolite science and technology, Marcel Dekker, New York, 2003: p. 1007-1061.
38. Rodríguez-Fuentes, G. and I.R. Iznaga, *Eliminación de metales tóxicos mediante zeolitas naturales*. Laboratorio de Ingeniería de Zeolitas, IMRE Universidad de La Habana, 2002.
39. *Técnicas de estudio de la porosidad*. <https://es.scribd.com/document/240823449/Tecnicas-de-Estudio-de-La-Porosidad> 2006
40. Instruments, Q., *Autosorb -1. Surface area, pore size and chemisorption*. 2007.
41. Clavijo, J., *Caracterización de materiales a través de medidas de microscopía electrónica de barrido (SEM)*. Revista Elementos-Número, 2013. **3**: p. 1.
42. Faraldos, M. and C. Goberna, *Técnicas de análisis y caracterización de materiales* 2011: Editorial CSIC Consejo Superior de Investigaciones Científicas.

43. Investigación, S.t.d., *Análisis de la textura porosa de sólidos*. Universidad de Alicante, 2013.
44. G. S. Armatas, D.E.P., P. J. Pomonis. , *Micropororous & Mesopororous*. Mater. 83, 251, 2005.
45. Crespo Sariol, H., et al., *Characterization of thermally regenerated activated carbons used in rum production by acoustic emission analysis, N2 and Ar gas adsorption*. Journal of advanced chemical engineering, 2017. 7(1).
46. Neimark, A.V., et al., *Quenched solid density functional theory and pore size analysis of micro-mesoporous carbons*. Carbon, 2009. 47(7): p. 1617-1628.
47. Closa González, P., *Las emisiones acústicas y su aplicación al mantenimiento predictivo*. 2014.
48. Larrea, M.L., S.R. Martig, and S.M. Castro. *Visualización de sensores acústicos*. in VII Workshop de Investigadores en Ciencias de la Computación. 2005.
49. Moyano, J.M.D., *Instrumentación Electrónica de Comunicaciones: El amplificador de instrumentación*. Universidad de Cantabria, 2005.
50. He, M., J. Miao, and J. Feng, *Rock burst process of limestone and its acoustic emission characteristics under true-triaxial unloading conditions*. International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences, 2010. 47(2): p. 286-298.
51. Carpinteri, A., G. Lacidogna, and N. Pugno, *Structural damage diagnosis and life-time assessment by acoustic emission monitoring*. Engineering Fracture Mechanics, 2007. 74(1-2): p. 273-289.
52. Ziehl, P.H. *Applications of acoustic emission evaluation for civil infrastructure*. in Nondestructive Characterization for Composite Materials, Aerospace Engineering, Civil Infrastructure, and Homeland Security 2008. 2008. International Society for Optics and Photonics.
53. Nair, A. and C. Cai, *Acoustic emission monitoring of bridges: Review and case studies*. Engineering structures, 2010. 32(6): p. 1704-1714.
54. Jirarungsatien, C. and A. Prateepasen, *Pitting and uniform corrosion source recognition using acoustic emission parameters*. Corrosion Science, 2010. 52(1): p. 187-197.
55. Du, G., et al., *Detection and characterization of stress-corrosion cracking on 304 stainless steel by electrochemical noise and acoustic emission techniques*. Corrosion Science, 2011. 53(9): p. 2918-2926.
56. Olsson, W. and D. Holcomb, *Compaction localization in porous rock*. Geophysical Research Letters, 2000. 27(21): p. 3537-3540.
57. Fortin, J., et al., *Acoustic emissions monitoring during inelastic deformation of porous sandstone: comparison of three modes of deformation*. Rock Physics and Natural Hazards, 2009: p. 823-841.
58. Macías, E.J.R., A.S.; Fals, H.C.; Muro, J.C.S.; Fernández, J.B. . , , *Characterisation of friction stir spot welding process based on envelope analysis of vibro-acoustical signals*. . Sci. Technol. Weld. Join 2015. 20: p. 172-180.
59. Čudina, M. and J. Prezelj, *Detection of cavitation in operation of kinetic pumps. Use of discrete frequency tone in audible spectra*. Applied Acoustics, 2009. 70(4): p. 540-546.
60. Marsh, H. and F.R. Reinoso, *Activated carbon* 2006: Elsevier.
61. Flores, A.B., et al., *Características superficiales de un vidrio volcánico cubano y remoción de Cu 2 desde disoluciones acuosas*. Revista Latinoamericana de Recursos Naturales, 2009. 5(3): p. 238-252.
62. Alkan, M. and M. Doğan, *Adsorption of copper (II) onto perlite*. Journal of Colloid and Interface Science, 2001. 243(2): p. 280-291.
63. Ravikovitch, P.I. and A.V. Neimark, *Characterization of micro-and mesoporosity in SBA-15 materials from adsorption data by the NLDT method*. The Journal of Physical Chemistry B, 2001. 105(29): p. 6817-6823.