

SORCIÓN DEL CO₂ EN ROCAS ZEOLÍTICAS CUBANAS

R. ROQUE, D. COUTIN Y A. BRITO

*Centro Nacional de Investigaciones Científicas e IGP
Academia de Ciencias de Cuba, La Habana, Cuba.*

Recibido: 10 de septiembre de 1975.

Recibido: 22 de octubre de 1976.

ABSTRACT. In this work, we study the sorption isotherms of three cubans zeolitic rocks, and with these obtain some parameters of the surfaces these rocks. We also obtain the IR spectra of the three samples, the data about the loss of weight in the desorption and the regeneration test of the samples. All the permit us to reach some conclusions about the properties of these materials.

RESUMEN. En este trabajo se estudian las isotermas de sorción de tres rocas zeolíticas cubanas y con ellas se obtienen algunos parámetros característicos de las superficies de dichas rocas. Además se obtuvieron los espectros IR de las tres muestras, lo cual junto con los datos de pérdida de peso con el degaseado y los estudios de regeneración en atmósfera saturada de vapor de agua, permite ofrecer algunas conclusiones acerca de las propiedades de dichos materiales.

INTRODUCCIÓN

Las zeolitas en general, tanto naturales como artificiales, poseen un conjunto de propiedades que las hacen de gran utilidad práctica. Así pueden emplearse como adsorbentes, catalizadores, intercambiadores iónicos, soportes de columnas cromatográficas, etc.¹

En este trabajo se estudian las isotermas de sorción etc., de tres rocas zeolíticas cubanas: clinoptilolita, mordenita y heulandita.

Como características petrológicas y mineralógicas comunes a las tres variedades, cabe indicar que:

Son rocas casi monominerales formadas a partir de tobas de estructura relicto-vitroclástica, microgranular con tamaños de cristales entre 0.01 y 0.05 mm, que a veces pueden llegar hasta 0.1 mm como en el caso de la heulandita.

Son muy porosas, ligeras e higroscópicas, y la heulandita es de un peso volumétrico algo mayor que la clinoptilolita y la mordenita

El peso específico de las tres variedades está entre 2.10 y 2.21 g/cm³.

El índice de refracción es menor que el del Bálsamo de Canadá y la birrefringencia es muy baja.

Como cuestiones genéticas comunes están: encontrarse ubicadas en la zona Tectónica de Zaza del Eugeosinclinal Cubano; estar formadas en condiciones subacuáticas en mares de salinidad normal y que todas se formaron a partir de un material original único: el vidrio volcánico de los fragmentos que constituyen las tobas.

Aunque en Cuba anteriormente no se conocen trabajos de temática semejante con estos minerales, el estudio de las propiedades de sorción de las zeolitas naturales en general tiene entre otros antecedentes los recientes trabajos del grupo de la Academia de Ciencias de Uzbekistan,² y los del grupo de la Academia de Ciencias de Ucrania.³

MATERIALES Y MÉTODOS

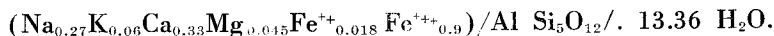
El estudio sistemático de varios yacimientos de estas rocas zeolitas⁴ permitió disponer de patrones relativamente puros de tres de ellas (clinoptilolita, mordenita y heulandita) para la obtención de las isotermas de sorción del CO₂. El grado de pureza de estas muestras se considera alrededor del 98-99%.

La fórmula cristaloquímica aproximadamente para la variedad de zeolita que integra cada una de las muestras utilizadas es:⁴

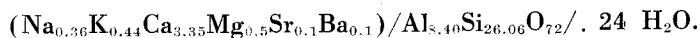
Clinoptilolita.



Mordenita.



Heulandita.



El estudio de la composición de las muestras se completó con los datos de difracción de rayos X, ATD, petrografía y resistencia térmica, lo cual nos permitió confirmar el carácter monomineral de las rocas estudiadas.

El sorbato empleado fue el CO₂ el cual fue analizado por espectrometría de masa, detectándose un 0.5% de vapor de agua en su composición, el cual fue eliminado haciendo pasar este gas por trampas de gel de sílice.

Como baño frío para la obtención de las isotermas a bajas temperaturas fue empleado, una mezcla de acetona con hielo seco, siendo analizado previamente los va-

pores producto de la sublimación de dicho hielo seco para asegurar que era una sustancia pura dentro de los límites necesarios a nuestro trabajo, y que se mantendría una temperatura de -79°C . Para trabajar a temperaturas superiores a la ambiente, se utilizó un termostato de glicerina provisto de: agitador, resistencia de inmersión y un termómetro de contacto, manteniéndose en él la temperatura con una dispersión menor que $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$.

Por otra parte se construyó un equipo volumétrico de medición de isothermas de adsorción (Fig. 1), cuyo balón calibrado posee una capacidad $V_c = (536.33 \pm 0.01)\text{cm}^3$. Este equipo está evacuado por un sistema de alto vacío normal y cuenta con un sistema de trampas de nitrógeno líquido para disminuir la presión parcial de los vapores de mercurio proveniente de las bombas de difusión y de los manómetros en U. Para el control de la presión, el equipo cuenta con manómetros Pirani y de Ionización. El sistema completo fue construido de vidrio Pyrex y está montado en una estructura rígida. Las presiones mínimas obtenidas en él son del orden de los 10^{-6} Torr, siendo la estanquidad apropiada para el tipo de trabajo que se realiza.

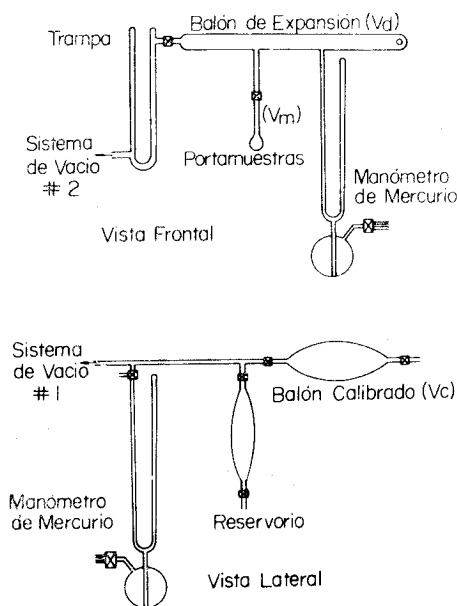


Fig. 1. Equipo de medición de las isothermas.

La medición de las isothermas de sorción como ya se ha indicado se hace por el método volumétrico, utilizando para medir las presiones un catetómetro que puede apreciar ± 0.1 mm. El volumen de dosis (V_d) y el volumen muerto (V_m) fueron medidos 10 veces por este método, obteniéndose una dispersión del 0.5% en los resultados numéricos en el caso de V_d , y de un 2% en el caso de V_m . Así, es factible hacer las mediciones de sorción en este equipo con precisión aceptable en el caso de sólidos de superficies desarrolladas, como es el caso de las zeolitas. Por otra parte, la medición de cada punto de la isoterma de sorción se hizo después de esperar 30 minutos para asegurar el equilibrio,⁵ y fue siempre comprobada la reversibilidad.

Las muestras estudiadas fueron siempre previamente degaseadas a 200°C en alto vacío (a estas temperaturas las tres son estables). Considerándose terminado este proceso cuando no se detectaba desorción al medir con el manómetro de ionización la presión del sistema incomunicado con la línea de vacío.

RESULTADOS EXPERIMENTALES

Durante el proceso del degaseo, las muestras perdieron un 13% de su peso original en el caso de la mordenita y la heulandita, y de un 12% en el caso de la clinoptilolita, siendo comprobado que lo que se perdió (como era de esperar) fue agua en todos los casos. Esta comprobación fue siempre hecha por medio de un análisis con un espectrómetro de masa de los gases y vapores productos del degaseo. Se comprobó además que colocando, las muestras previamente degaseadas en atmósfera saturada en vapor de agua a 28°C durante 24 horas, se reabsorbe agua en un 1% del peso original de la muestra en los tres casos. Los datos de resorción tan bajas en este caso no concuerdan con los obtenidos en un amplio test de regeneración realizado para la clinoptilolita por Coutin y Brito.⁴

Se hicieron espectros de absorción infrarroja (Figs. 2-4) en el rango de 650 a 5000 cm^{-1} a las tres rocas, preparado las muestras en forma de pastilla. Estos espectros manifestaron bandas de absorción alrededor de 3500 y 1640 cm^{-1} las cuales son características del agua y bandas que van de 650 a 1400 cm^{-1} y que corresponden a la red del silicato, estando estos resultados en concordancia con los datos reportados en la literatura.^{6,7}

La sorción del CO_2 se estudió en las tres muestras a tres temperaturas -79, 25 y 50°C, pudiendo verse los resultados en las figs. 5-7 donde se ha graficado el logaritmo de la cantidad sorbida en mg entre el peso de la roca antes de ser degaseada contra el logaritmo de la presión en Torr,

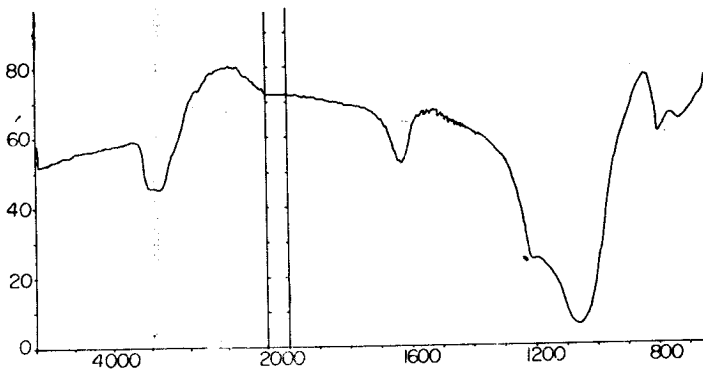


Fig. 2. Espectro de absorción IR de la roca clinoptilolítica.

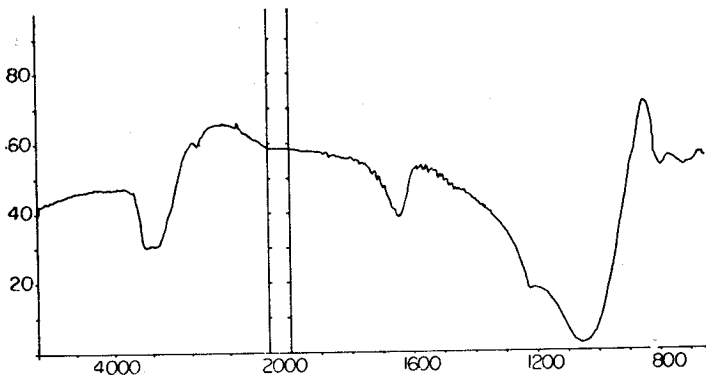


Fig. 3. Espectro de absorción IR de la roca mordenítica.

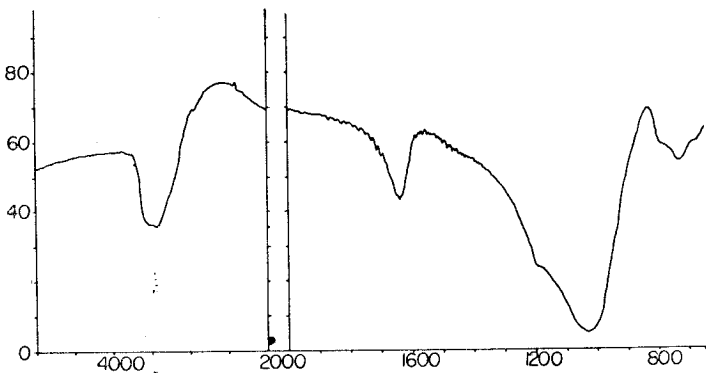
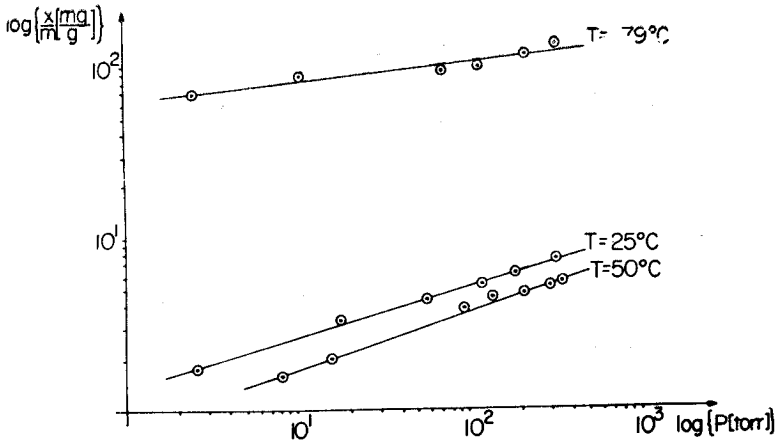
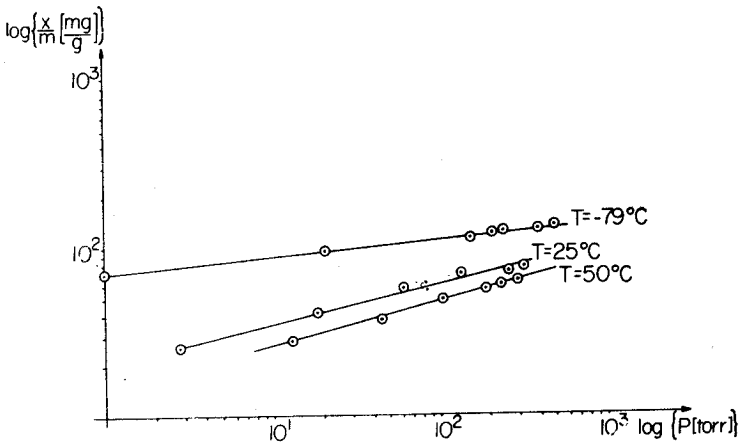


Fig. 4. Espectro de absorción IR de la roca heulandítica.

Fig. 5. Isotermas de sorción del CO₂ en la roca clinoptilolíticaFig. 6. Isotermas de sorción del CO₂ en la roca mordenítica.

Con las isotermas de sorción a -79°C , y aplicando el método de BET se midieron las áreas específicas accesibles al CO₂ de las tres rocas resultando ser: 190, 210 y 6 m²/g para la clinoptilolita, mordenita y heulandita respectivamente,

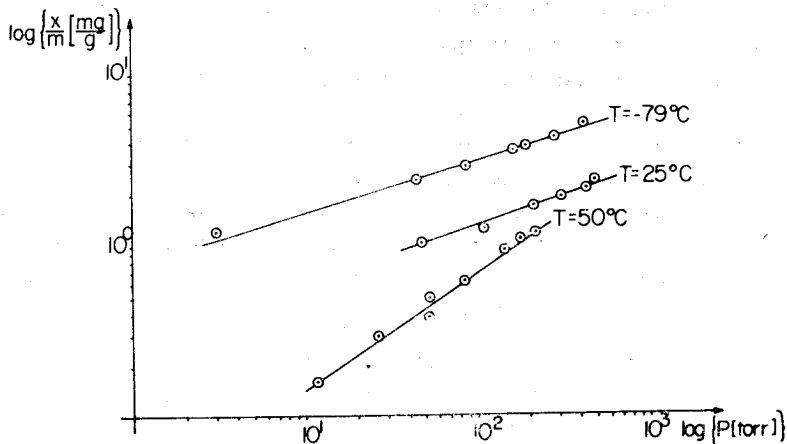


Fig. 7. Isotermas de sorción del CO₂ en la roca heulandítica.

CONCLUSIONES

De los datos de sorción, y de los valores de la superficie específica accesible al CO₂ relacionados con estos, se ve la poca capacidad de sorción del CO₂ de la roca heulandítica, lo cual contrasta con la pérdida en peso al ser degaseada, cosa que indica la presencia de una buena cantidad de agua en ella, la cual según nuestros datos indican (sorción, desorción, I.R. y ATD) está en forma adsorbida así como con el aumento de peso al ser colocada la muestra degaseada en atmósfera saturada en vapor de agua que es de la misma magnitud que el aumento en peso sufrido por las rocas mordeníticas y clinoptilolíticas.

Por otra parte, tanto la roca clinoptilolítica, como modernítica manifestaron capacidades de sorción de CO₂ comparables con las cantidades de agua que desorbieron, lo cual indica que una gran cantidad de los microporos antes llenos por el agua fueron llenados por el CO₂. Todo esto unido a los datos de I.R y ATD, etc. nos dice que en este caso también el agua zeolítica está en forma adsorbida y no cristalina.

Basándose en todo lo anterior podemos señalar que el tamaño de poro de la heulandita es menor que el diámetro molecular del CO₂ ($\cong 5 \text{ \AA}$), y mayor que el diámetro molecular del H₂O ($\cong 3 \text{ \AA}$). En el caso de la clinoptilolita y la mordenita, el diámetro de los poros es mayor que el del CO₂ en su mayoría y menor de 9 Å, valor que estimamos con ayuda de los datos de sorción. Este último dato

al parecer nos indica la existencia de sistemas de poros secundarios con un diámetro mayor que el sistema principal indicado por Deer⁸ que es de 5 Å aproximadamente para la clinoptilolita, y de 6,6 Å para la modernita.

Considerando los resultados obtenidos por distintos investigadores con minerales semejantes y los logrados por nosotros en ejemplares de rocas casi monominerales, llegamos a la conclusión de que nuestras rocas zeolíticas son magníficos adsorbentes, pudiendo tener gran utilidad como tales, especialmente la clinoptilolita y la mordenita y que la roca heulandítica puede probarse como desecante por su afinidad por el agua y su limitación para otros gases con mayor diámetro molecular.

Para terminar no debemos pasar por alto el hecho de que las isotermas reportadas cumplen todas con la ecuación de Freundlich lo cual hace pensar en la heterogeneidad energética de las superficies de las tres muestras, siendo esto ejemplificable utilizando las isotermas de sorción de 25 y 50°C del CO₂ en la roca mordenítica y calcular a partir de ellas con ayuda de los métodos clásicos de cálculo del calor isostérico de adsorción (q_{st}) dicho parámetro, obteniendo así:

$$q_{st} = -7.4 \log_{10} \ominus + 5.74 \text{ (kcal/mol } \pm \text{ 1kcal/mol).}$$

que es una ecuación empírica que nos demuestra la disminución de q_{st} con el recubrimiento \ominus .

RECONOCIMIENTOS

Agradecemos a la Lic. Lourdes Núñez y al Co. Nilo Torres del Dpto. de Química Inorgánica del CENIC la decisiva ayuda prestada durante la realización de este trabajo, así como a la M. Sc. Ileana Vila del mencionado Dpto. el habernos brindado los datos de difracción de rayos X. Quisiéramos también agradecer a los compañeros del taller de vidrio del CENIC su participación en la construcción de los equipos.

REFERENCIAS

1. MUMPTON F. A. World wide deposits and utilization of natural zeolites Industrial minerals. 73, 1973.
2. AHMEDOV, K. C. y ARIPOV, E. A. Sorbentes Naturales con estructura zeolítica. Ed. FAN. Tashkent, 1974.
3. OVCHARENKO F. D. y SHERBATIUK N. E. "Sorbsilini Vlastibastj Zakarspatskobo klinopteloliti Dok A. N. URSS. Ser B, 11 Ucrania, 1974.

4. COUTIN D. P. y BRITO A. "Características de la zeolitización de rocas sedimentarias de origen volcánico en Cuba Oriental. Presentado a la VII Conf. Geol. del Caribe en publicación, 1974.
5. MURPHY E. V. T. PhD Tesis University of London, 1958.
6. PECSI-DONATH E. Acta Min-Pet Tomus XVII Fas. 2, 1966.
7. KARIAKIN A. V. *Geojimia* 10, 1961.
8. DEER W. A. "Rock forming minerals". Tom 4 Ed. MIR. Moscú, 1966.