

Adsorción y termodinámica de la adsorción de agua en Clinoptilolita con cationes monovalentes

Miguel Autié Pérez, Jorge Balmaseda Era, Carlos de las Pozas del Río y Carlos López Castellanos.

Laboratorio de Zeolitas, Centro Nacional de Investigaciones Científicas, Avenida 25 y 158, Playa, Apartado Postal 6990, Ciudad de La Habana, Cuba.

Recibido: 21 de febrero de 1998. Aceptado: 28 de agosto de 1998.

Palabras clave: Clinoptilolita, adsorción de agua, cationes monovalentes, volumen de poro.
Key words: Clinoptilolite, water adsorption, pore volume, cation position.

RESUMEN. Se aplicó la Teoría del Llenado de Microporos de Dubinin al estudio de la adsorción de agua en la Clinoptilolita del yacimiento Castilla intercambiada con disoluciones de cloruros de cationes monovalentes. Las energías características, adsorciones máximas y volúmenes de poros se explicaron por los tipos de cationes y las posiciones que ocupan en los canales. Los parámetros termodinámicos se explicaron atendiendo al llenado de los microporos.

ABSTRACT. The volume filling theory of Dubinin was used in the study of water adsorption in Clinoptilolite of Castilla deposit after his exchange with chloride solutions of monovalent cations. The characteristic energy, maximal adsorption and pore volume values have been discussed in terms of the various cations and their positions in the Clinoptilolite channels and the thermodynamics parameters have been discussed in terms of the filling of micropores.

INTRODUCCION

La Clinoptilolita es una de las zeolitas naturales más abundantes. Su estructura, volumen de poros, sistemas de canales y las posiciones de algunos cationes en ellas, están bien determinados.¹⁻⁵ Como adsorbentes y separadores de gases se han estudiado clinoptilolitas procedentes de diferentes yacimientos.⁶⁻¹⁰

En Cuba, existen yacimientos con presencia de este mineral, cuyos contenidos resultan suficientemente grandes como para ser considerados monominerales según la clasificación de Tsitsishvili¹¹ y también yacimientos de Clinoptilolita mezclada con Mordenita. Sobre estos yacimientos, se han realizado diferentes estudios.¹²⁻¹⁵ Sin embargo, sobre la adsorción del agua en zeolitas de los yacimientos cubanos modificadas por intercambio catiónico, se conocen pocas publicaciones.¹⁶⁻¹⁸

El objetivo del presente trabajo fue estudiar la influencia de algunos cationes monovalentes en la adsorción y la termodinámica de la adsor-

ción de agua por la Clinoptilolita del yacimiento Castilla.

MATERIALES Y METODOS

El mineral investigado fue una muestra procedente del yacimiento Castilla cuyas composiciones química y de fases (85 % de Clinoptilolita) son conocidas.¹² El mineral se molió, tamizó y después fue seleccionada la fracción de 0,4 a 0,8 mm. Dicha fracción, se sometió a intercambio con disoluciones 1 mol/L de NH₄Cl, HCl, LiCl, NaCl y KCl cinco veces consecutivas. Después se lavaron hasta la eliminación de residuos de cloruros y se secaron en estufa. Las isotermas de adsorción se determinaron en un equipo líquido-volumétrico construido para ese fin,¹⁹ en el cual las muestras se activaron durante 15 h a 573 K y 0,13 Pa. Las isotermas experimentales se ajustaron con el modelo del llenado volumétrico de microporos (TLLVM) de Dubinin^{20,22} mediante la expresión:

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left[-\left(\frac{A}{\beta E_0}\right)^n\right] \quad (1)$$

donde:

a (N_a) cantidad de sustancia adsorbida a la temperatura T y la presión de equilibrio P.

a₀ (N_m) adsorción límite o máxima que corresponde al llenado de todo el volumen de microporos a la temperatura T del experimento y la presión de vapor correspondiente.

A trabajo diferencial molar de adsorción, o sea, el cambio de energía libre de Gibbs ΔG tomada con signo menos:

$$A = -\Delta G = RT \ln (P_0/P) \quad (2)$$

La presión P₀ desde el punto de vista termodinámico expresa el estado estándar del adsorbato.

E₀ energía característica de adsorción para el vapor estándar elegido (usualmente benceno).

β coeficiente de afinidad.

n parámetro empírico. Para el agua en clinoptilolitas según Dubinin²³ n = 2.

Los calores isostéricos de adsorción se calcularon por la expresión:

$$Q = \lambda + E_0 (\ln 1/\Theta)^{1/n} \quad (3)$$

que permite calcular aproximadamente los calores isostéricos en la TLLVM²¹ con una sola isoterma.

λ calor de condensación del agua a la temperatura del experimento.

E₀ energía característica.

Θ = a/a₀ (N_a/N_m) es el recubrimiento donde a (N_a) es la adsorción seleccionada.

a₀ (N_m) adsorción máxima de Dubinin.

Las variaciones de las entropías de adsorción se determinaron a través de la expresión:

$$(\Delta G - \Delta H) / T = \Delta S \quad (4)$$

donde las ΔG y las $\Delta H = Q$ se determinaron con (2) y (3) respectivamente.

Los volúmenes de poros (V_p) se calcularon considerando que la sustancia adsorbida se encuentra en un estado cercano al líquido con la densidad de este a la temperatura del experimento. Los valores de ΔG , Q , y ΔS se representaron gráficamente en función de Q .

RESULTADOS Y DISCUSION

En todos los casos, las isothermas obtenidas fueron del tipo I de la clasificación de Brunauer típicas de los sólidos microporosos (Fig. 1) las cuales presentaron una pendiente inicial elevada. Como puede observarse entre las isothermas correspondientes a la HCNa, HCK y HCLi las diferencias son notables, en cambio las dos formas ácidas toman valores de adsorción y presión de equilibrio casi coincidentes. Al graficar las isothermas en coordenadas de Dubinin todas presentaron una zona lineal donde se cumplió la TLLVM (Fig. 2), por lo que fue posible determinar E_o , V_p y N_m . Los valores de estos parámetros para las formas ácidas resultaron similares mientras que los de las otras formas catiónicas fueron bastante diferentes de las primeras y entre sí (Tabla 1), lo que era de esperar por las características de las isothermas experimentales.

La forma catiónica que más adsorbió fue la sódica con 6,32 mmol/g (Tabla 1). Este valor difirió del que correspondería a un mineral con un 85 % de Clinoptilolita según Dubinin² que debió ser 7,55 mmol/g. Esto indicó la presencia de impurezas en los canales y posibles fallas estructurales que impiden el acceso de las moléculas de agua a todo el volumen de microporos (un 16 %) del sólido a pesar del pequeño diámetro molecular del adsorbato.

Como es conocido, en las zeolitas las moléculas de las sustancias polares de menor diámetro molecular (agua, amoníaco, metanol, etc.) presentan adsorciones iniciales relativamente grandes, con presiones de equilibrio que resultan muy pequeñas para poderse medir por procedimientos normales.²³ Al principio, las pequeñas moléculas de agua (0,28 nm) penetran en los microporos de la Clinoptilolita y por efecto de la interacción ión-dipolo con los cationes se adsorben fuertemente. Posterior-

mente, se forman los enlaces de hidrógeno con las moléculas de la primera esfera de coordinación de los cationes y con las demás hasta ocupar el volumen total de los canales. Cuando se comienzan a determinar los primeros valores de las presiones, ya se ha ocupado una parte considerable de los microporos, por eso la parte inicial de la isoterma experimental que presenta elevada pendiente (hasta el punto de inflexión aproximadamente en $Pe/PS = 0,1$ a partir del cual los crecimientos dis-

minuyen) revela un gran porcentaje de ocupación de dichos microporos. A partir del punto de inflexión, la adsorción en la porosidad secundaria influye con mayor fuerza termodinámica de la adsorción sobre el resto de la adsorción hasta el fin de la isoterma.^{24,25}

Por otra parte, la Clinoptilolita tiene sólo seis cationes por celda elemental y el volumen ocupado por ellos no es significativo,³ por ello, no debían existir diferencias notables entre las adsorciones máximas de las

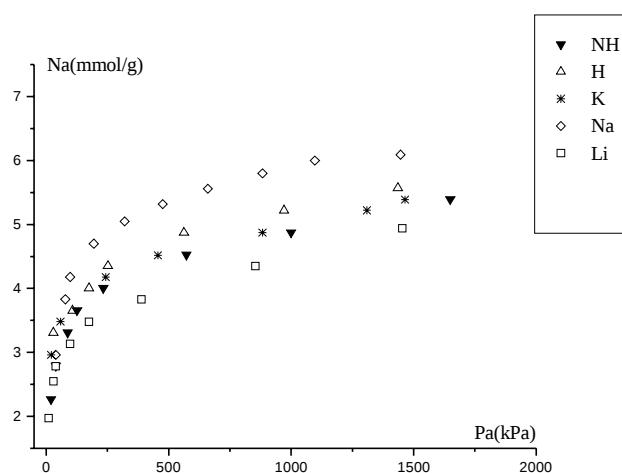


Fig. 1. Isothermas de agua en HC con cationes monovalentes.

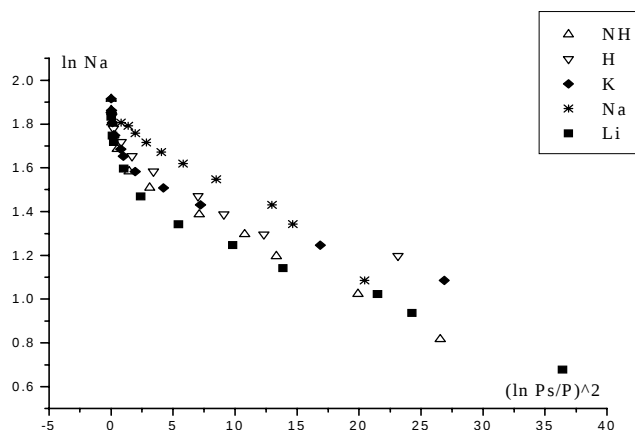


Fig. 2. Isothermas de agua en HC con cationes monovalentes en coordenadas de Dubinin.

Tabla 1. Adsorciones máximas (a_o , volúmenes de poros (V_p) y energías características (E_o) del agua en Clinoptilolita con cationes monovalentes.

Muestra	a_o (mmol/g)	V_p (cm ³ /g)	E_o (kJ/mol)
HCNa	6,32	0,114	13,41
HCK	4,92	0,089	17,85
HCLi	4,40	0,072	16,82
HCNH	5,14	0,093	14,35
HCH (1 mol/L)	5,41	0,097	14,54

diferentes formas catiónicas monovalentes, en todo caso de haberlas serían debidas a los diferentes radios de los cationes y el orden de las adsorciones máximas debía ser

$$a_{mNH} = a_{mH} > a_{mLi} > a_{mNa} > a_{mK}$$

que no coincide con el experimental (Tabla 1, Figuras 1 y 2), pues a_{mNH} , a_{mH} y a_{mLi} fueron inferiores a a_{mNa} .

La notable diferencia entre las formas sódica y potásica se explicó por las posiciones catiónicas, pues se conoce que el sodio puede ocupar los sitios M(1) y M(2) en los canales A y B respectivamente de tal forma que permite la difusión y adsorción en todo el volumen de microporos, pero a la vez propicia el acceso del adsorbato a sitios energéticamente menos activos, lo que disminuye la interacción promedio adsorbato-adsorbente y con ello, la energía característica. En cambio el potasio que ocupa los sitios M(3) y bloquea totalmente el canal C debió impedir la difusión y adsorción del agua en dicho canal.

La adsorción máxima en la forma potásica debió estar distribuida proporcionalmente entre los canales A y B, ambos paralelos al eje c. Para calcular la distribución se consideraron los canales elípticos y se calcularon los volúmenes de los canales A y B, teniendo en cuenta que ambos canales son paralelos al eje c las adsorciones correspondientes fueron 3,06 y 1,86 mmol/g. Por otra parte, la diferencia $N_{mNa} - N_{mK} = 1,40$ mmol/g es lo que se dejó de adsorber en el canal C (paralelo al eje a) es decir, alrededor del 22 % del volumen de microporos accesible pertenece a ese canal (Tabla 3). Además, cuando se consideró que las entradas de los canales B y C tienen dimensiones cercanas y que la relación de sus longitudes es $17,91/7,39 = 2,38$ se obtuvo que la capacidad del canal C era $2,38 \times 1,86 = 4,43$ mmol/g y la adsorción en los tres canales sería 9,35 mmol/g que correspondió a un volumen de microporos de $0,168 \text{ cm}^3/\text{g}$ que difiere del $0,14 \text{ cm}^3/\text{g}$ estimado por Dubinin para la Clinoptilolita de Xekorzula² (85 % de Clinoptilolita), pero coincidió bastante bien con el 85 % del valor teórico de $0,198 \text{ cm}^3/\text{g}$ determinado por Barrer²⁶ para la Mordenita ácida y que se consideró aproximadamente igual al de la Clinoptilolita por Dubinin.² De todo lo anterior, se dedujo que es precisamente el canal C el más obstruido por las impurezas y las fallas estructurales. Como la adsorción ocurrió sólo en los canales A y B, el elevado

valor de E_0 indicó la existencia en esta forma catiónica de sitios de mayor actividad energética, que hicieron un aporte considerable a la interacción adsorbato-adsorbente en esos poros del mineral.

Las posiciones del litio no están definidas, pero cualesquiera que estas fueran, este catión debido a su pequeño radio ($0,068 \text{ nm}$) debía permitir la difusión y adsorción del agua en todo el volumen de microporos del sólido. Su menor adsorción máxima se debió a la permanencia de cationes residuales de mayor diámetro que pudieron permanecer bloqueando parte de los canales después del tratamiento, pues es conocido que el litio es el catión que menos se intercambia²⁶ (de los estudiados en este trabajo) y la permanencia de moléculas residuales de agua a la temperatura de activación debido al alto calor de hidratación del litio.²⁷ La energía característica de la HCLi relativamente elevada mostró que la presencia de los cationes Li^+ parcialmente hidratados en los estrechos canales de la Clinoptilolita hizo que disminuyera algo la interacción promedio adsorbato-adsorbente en comparación con la HCK (Tabla 1).

Es conocido que al tratar el mineral con HCl se limpian los poros y los cationes de mayor diámetro son sustituidos por el protón, lo que debe aumentar su adsorción máxima. Sin embargo, la muestra HCH mostró una adsorción máxima menor que la HCNa. Esto pudo deberse a la dealuminación debido al tratamiento reiterado con ácido y a las causas expuestas en el caso del litio. Como la muestra HCNH presentó una adsorción máxima similar a la HCH, se dedujo que fue el agua residual la causante fundamental de la disminución de la adsorción máxima. Los menores valores de E_0 en comparación con la HCLi, se debió al acceso del adsorbato (al igual que en el caso de la HCNa) a sitios energéticamente menos activos que determinaron una interacción adsorbato-adsorbente más débil.

Es de destacar que las adsorciones máximas, cantidades adsorbidas para $P_e = 0,1P_0$ (alto porcentaje de ocupación de los microporos²³) y energías características, en el caso de las muestras ácidas casi no se diferenciaron (Tabla 2). Esto indicó un comportamiento análogo de las interacciones que determinaron las adsorciones en ambas muestras, aunque se obtuvieron por intercambios con disoluciones diferentes. Esto mostró que el mineral (en lo que res-

pecta a la adsorción de agua) no fue alterado significativamente por el tratamiento ácido utilizado (1 mol/L). En las otras formas catiónicas las diferencias entre los parámetros son apreciables (Tabla 2), las adsorciones para $P_e = 0,1P_0$ representan el 83-91% de las adsorciones máximas y el orden de la ocupación de los microporos siguió el orden de las energías características, lo que puso de manifiesto las diferencias de interacciones adsorbato-adsorbente y adsorbato-adsorbato, debido a la presencia de los cationes y de estos con sus primeras esferas de coordinación, durante la subida inicial de la isoterma de adsorción. Por último, si se toma la diferencia entre la adsorción total ($P_e = P_f$) y la adsorción en los microporos cuando estos tienen un alto grado de llenado ($P_e = 0,1P_v$) como una medida de la influencia de la porosidad secundaria del mineral, se tiene que el proceso de intercambio no introdujo diferencias significativas en ella, pues los ΔW se diferenciaron poco en todos los casos (Tabla 2).

Los primeros calores isostéricos determinados (Fig. 3) correspondieron a recubrimientos iniciales relativamente grandes ($\Theta > 0,4$), cuando ya no fue posible detectar la influencia de las interacciones de las primeras moléculas de agua adsorbidas con los cationes (que sí son detectables por los métodos calorimétricos^{2,15-17}), por eso, a partir de esos recubrimientos predominaron las interacciones menos fuertes: cationes con esferas de coordinación-adsorbato, adsorbato-red y adsorbato-adsorbato. Como pudo, observarse para los recubrimientos medidos (Tabla 3) los Q siguieron el comportamiento de las energías características, lo que está de acuerdo con la ecuación (3), a partir de la cual fueron calculados. Esto explicó la coincidencia de los valores en las muestras ácidas, las diferencias con las demás formas catiónicas y las diferencias entre estas últimas.

Las variaciones de la energía libre (ΔG) de las dos formas ácidas, que representan la medida del trabajo contra las fuerzas de adsorción, tomaron valores muy próximos para recubrimientos iguales. Esto era de esperar por la semejanza de las isothermas de adsorción, de las energías características y de las adsorciones máximas de esas dos muestras (Fig. 4, Tabla 1). Las demás formas catiónicas también se diferenciaron poco entre sí, pero con valores significativamente menores que las ácidas,

lo que indicó una menor intensidad de las fuerzas de adsorción en el intervalo de recubrimientos estudiado. Para las variaciones de entropía (ΔS), lo dicho para las variaciones de energía libre fue válido, pero en sentido inverso, pues a las formas ácidas le correspondieron ahora los menores valores de ΔS , lo que indicó un menor desorden de la fase adsorbida.

Tabla 2. Canales con sus direcciones, numero de miembros que conforman sus entradas, dimensiones de estas y cantidad de agua adsorbida en cada canal.

Canal (eje nm)	Miembros	Dimensiones (nm)	Na (mmol/g)
A (c = 0,739)	10	0,72X0,44	3,06
B (c = 0,739)	8	0,47X0,41	1,86
C (a = 17,62)	8	0,72X0,44	1,40

Tabla 3. Milimoles de agua adsorbidos (a_{adl}), recubrimiento ($\Theta_1 = a_{adl}/a_0$) a la presión $P_1 = 0,1P_0$ (Pa) y volúmenes de poros (W) en HC con cationes monovalentes.

Muestra	P_1	a_{adl} (mmol/g)	Θ_1	a_{fin}	W_1	W_{fin} (cm ³ /g)	ΔW
CLi	400	3,90	0,89	6,26	0,070	0,113	0,043
HCK	318	4,48	0,91	6,79	0,081	0,122	0,041
HCNa	365	5,22	0,83	7,66	0,094	0,138	0,044
NH	333	4,20	0,82	6,79	0,076	0,122	0,046
H(1 mol/L)	378	4,36	0,81	6,61	0,078	0,119	0,041

a_{fin} = Adsorción (mmol/g) a la presión final. W_1 = Volumen de poros (cm³/g) correspondiente a a_{adl} . W_{fin} = Volumen de poros (cm³/g) correspondiente a a_{fin} . $\Delta W = W_{fin} - W_1$ (cm³/g).

da en esas muestras y un estado más alejado al del líquido normal. Mientras en las otras formas catiónicas, ΔH está cerca del calor condensación del agua (≈ 140 J/mol) en las formas ácidas difiere sensiblemente de ese valor (Fig. 5).

Por último, debe señalarse que a los efectos de la utilización del mineral como desecante en presencia de vapor de agua con concentraciones relativamente grandes, aunque los volúmenes disponibles después del llenado de los microporos en todas las muestras están cercanos, la forma catiónica más ventajosa debe ser la sódica, pues es la de mayor capacidad de adsorción con la menor energía característica, pero en caso de que sea necesario eliminar bajas concentraciones de vapor de agua, la mejor será la forma potásica por ser la de mayor energía característica (Tabla 1). Esto se puede apreciar también por el hecho de que a iguales recubrimientos corresponden los mayores calores isotéricos a la forma potásica y los menores a la forma sódica (Fig. 3).

CONCLUSIONES

La TLLVM de Dubinin describe satisfactoriamente la adsorción de agua en la Clinoptilolita del yacimiento Castilla modificada por intercambio catiónico con disoluciones de sales con cationes monovalentes.

La posición de los cationes, el apantallamiento y el agua residual

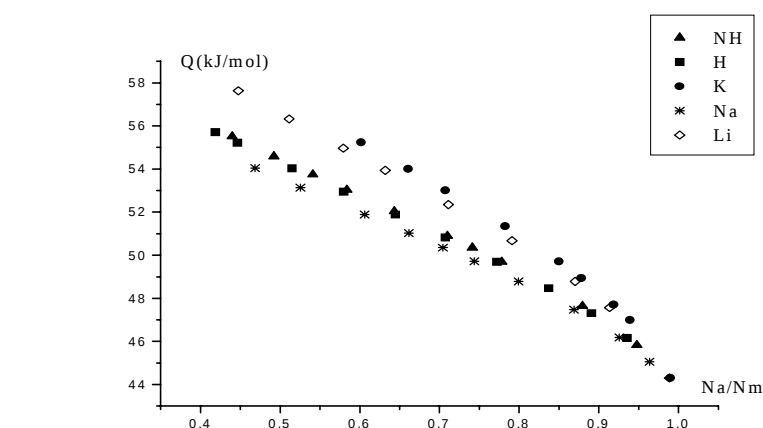


Fig. 3. Calores isotéricos de agua en HC con cationes monovalentes.

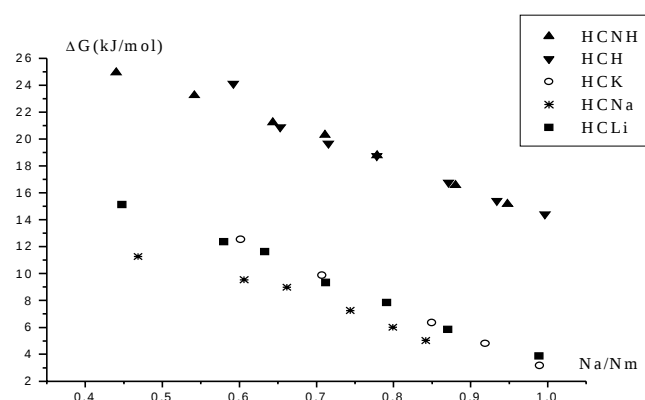


Fig. 4. Variación de la energía libre de adsorción del agua en HC con cationes monovalentes.

después de la activación, influyen significativamente en los valores de los parámetros de adsorción.

Las dos formas ácidas estudiadas tienen variables termodinámicas y de adsorción similares, que a su vez,

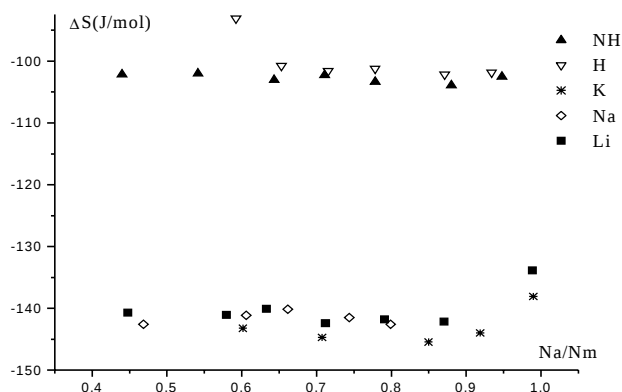


Fig. 5. Variación de la entropía de adsorción del agua en HC con cationes monovalentes.

difieren notablemente de los correspondientes a las otras formas catiónicas.

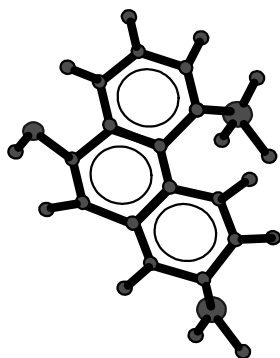
La mejor forma catiónica para la eliminación de grandes concentraciones de vapor de agua es la sódica. Para eliminar pequeñas concentraciones de vapor de agua la forma potásica debe ser más efectiva.

BIBLIOGRAFIA

1. Koyama K., Takeuchi Y., *Kristallogr.*, **145**, 216, 1977.
2. Dubinin M.M., Lozhkova N.S., Onusaitis B.A., *Clinotilolite*, Edit. Mietsniereba, Tbilisi, Georgia, 5-11, 1977.
3. Ackley M.W., Yang R.T., *Amer. Chem. Soc.*, **30**, 2523, 1991.
4. Ackley M.W., Yang R.T., *AIChE Journal*, **37**, 1645, 1991.
5. Ackley M.W., Giese R.F., Yang, R.T., **12**, 780, 1992.
6. Barrer R.M., Makko M.B., *Can. J. Chem.*, **42**, 1481, 1964.
7. Barrer R.M., Murphy, E.V.T., *J. Chem. Soc. A*, 2506, 1970.
8. Savelashvili Sh.D., Andronikashvili, T.G., Koridze, Z.L., *Clinotilolite*, Edit. Mietsniereba, Tbilisi, Georgia, 133, 1977.
9. Tsitsishvili G. V., Barmabishvili, D. N., Gogodze, N. I., and Dolidze, L.Sh., *Natural Zeolite*, Edit. Mietsniereba, Tbilisi, Georgia, 257, 1979.
10. Prirodnie Sorbenti Tseolitoboi Structuri, Edit. FAN, Usbequistan, 81-89, 1974.
11. Tsitsishvili G.V., *Natural Zeolite*, Edit. Mietsniereba, Tbilisi, Georgia, 37-49, 1979.
12. Roque R., Picard A., Autié M., Sosa J.A., Hernández M., *KINAM*, **6**, 101, 1984.
13. Autié M., Rodríguez D., *Revista CENIC Ciencias Químicas*, **25-26**, 39, 1994-95.
14. Llabre G., *Revista Tecnológica*, **XIV**, 43, 1985.
15. Autié M., De las Pozas A., Lesmes, L., *Serie Geológica*, **4**, 81, 1984.
16. Autié M., De las Pozas C., *Revista CENIC Ciencias Químicas*, **25-26**, 43, 1993-94.
17. Autié M., *Revista CENIC Ciencias Químicas*, **29**, 15, 1998.
18. Autié M., *Revista CENIC Ciencias Químicas*, **29**, 19, 1998.
19. Guerasimov Ya., et. al., *Curso de Química Física*, Editorial Mir, Moscú, 465, 1978.
20. Dubinin M.M., *Quart. Rev. (London)* **9**, 101, 1965.
21. Bering B.P., Dubinin M.M., Serpinsky V.V., *J. Col. Int. Sc.*, **21**, 378, 1966.
22. Nikolaev K.M., Dubinin M.M., *Izv. Akad. Nauk. Otd. Khim. Nauk.*, **10**, 1165, 1958.
23. Tsitsishvili G.B., Kobaladze E.B., Dubinin M.M., Isirikian A.A., *Sintez Tseolitov es Raznozariadnimi Kationami*, Edit. Mietsniereba, Tbilisi, Georgia, 83-96, 1986.
24. Dubinin, M.M., Poliakov N.S., *Izv. Acad. Nauk URSS, Seria Khimicheskaya*, **4**, 731, 1984.
25. Ovcharenko F.D., Scherbatiuk, N.E., Tarasievich, Yu. I., Suprichiev, V. A., *Clinotilolite*, Edit. Mietsniereba, Tbilisi, Georgia, 136-41, 1977.
26. Barrer R.M., Peterson D.L., *Proc. Roy. Soc.*, **280A**, 466, 1964.
27. Kisiliev A.V., Iashin Ya.I., *Gas Adsorption Chromatography*, Edit. Nauka, Moscú, 50, 1967.
28. Tsitsishvili G.V., Andronikashvili T.G., Kiron G.N., Filizova L.L., *Zeolitas Naturales*, Edit. Jimia, Moscú, 109, 1985.

ANALISIS ELEMENTAL ORGANICO SERVICIO ANALITICO

La Dirección de Química del Centro Nacional de Investigaciones Científicas le brinda su servicio de Análisis Elemental Orgánico.



Composición cuantitativa de C, H, N, S y halógenos en moléculas orgánicas.

Calidad garantizada en los análisis.

Precios moderados:	US\$
C/H (duplicado)	30,00
C/N (duplicado)	30,00
S (duplicado)	17,00
Cl, Br (duplicado)	17,00