

PEQUEÑAS PARTICULAS DE CuS INMOVILIZADAS EN DIVERSOS SOPORTES COMO SORBENTE DE IONES METALICOS. III. ADSORCION DE AGUA EN UNA SULFOCATIONITA MODIFICADA CON CLUSTERS DE CuS

M. Autié Pérez, J. A. Rojas Casaña,* L. M. Alfonso Hernández* y E. Carballeira.**

Laboratorio de Zeolitas, *Laboratorio Polimeros II, Centro Nacional de Investigaciones Científicas, Avenida 25 y 158, Playa, Apartado Postal 6990, **Facultad de Química, Universidad de la Habana, Calzada de Zapata y calle G, Vedado, Plaza de la Revolución, Ciudad de La Habana, Cuba.

Recibido: 1ro de febrero de 1996.

RESUMEN. Se estudió la adsorción de agua en muestras de una sulfocacionita de poliestireno-divinilbenceno comercialmente disponible denominada Wofatit KPS, en las formas H^+ , Li^+ y Na^+ en las mismas condiciones y después de ser modificadas por la introducción en su interior, de pequeños corpúsculos (*clusters*) de CuS. Se determinaron las isothermas de adsorción y los calores diferenciales de adsorción de agua. Se encontró que, tanto éstos como la adsorción de agua, resultan menores en los casos de las cationitas que contienen los *clusters* de CuS, que los correspondientes a las resinas originales en sus diferentes formas iónicas, hecho que parece estar relacionado con efectos estéricos y variaciones de la hidrofiliicidad de la sulfocacionita debido a la introducción de *clusters* de esa sal en ella.

ABSTRACT. Water adsorption in samples of a sulfocationite named Wofatit KPS in H^+ , Li^+ and Na^+ forms in the same conditions and after modified by immobilization of CuS clusters within the pores of the sulfocationite was studied. The adsorption isotherms and differential adsorption heats of water were determined in the samples. It was found that the water adsorption and the associated heats, were smaller when the samples doped with CuS clusters. This fact may be related to steric effects and variations of hydrophilicity produced in the sulfocationite by immobilization of CuS clusters.

INTRODUCCION

Como es conocido, la incorporación de *clusters* en diversos soportes es un metodo muy utilizado en las últimas dos décadas para obtener materiales con propiedades diferentes a los materiales de partida. Así, depositando *clusters* de diversa naturaleza en soportes tales como zeolitas, vidrios, gel de sílice, etc., se han obtenido sólidos para diversas aplicaciones.¹⁻¹⁰

Los sorbentes MICROSORB desarrollados recientemente,¹¹ son materiales que se caracterizan¹² por estar constituidos esencialmente, por una matriz generalmente polimérica que sirve de soporte a pequeños *clusters*, en su mayoría, de sulfuros metálicos poco solubles. Sobre resinas de este tipo modificadas con *clusters* no se ha encontrado referencia alguna en la literatura.

La naturaleza de la matriz polimérica que sirve como soporte, así como la de los *clusters* que le acompañan y la forma en que son introducidos en ella es muy variada, tal como lo es la variación de las características físico-químicas y las propiedades¹³ en general de los materiales obtenidos. Es de interés, por lo tanto, el estudio de la adsorción de agua en fase vapor en estos materiales.

El presente trabajo se propuso estudiar la influencia que ejerce la presencia de los *clusters* de CuS en la matriz polimérica sobre la adsorción de agua.

MATERIALES Y METODOS

Las isothermas de adsorción de agua se obtuvieron por el método líquido-volumétrico, en el cual la magnitud adsorbida se determina por la variación de la altura del líquido en una pipeta calibrada.¹⁴ Los calores diferenciales de adsorción

($Q_{ads.}$) se determinaron acoplado una celda calorimétrica construida al efecto¹⁵ al sistema antes mencionado. La variación de la temperatura se registró en forma de picos durante la adsorción. El sistema se calibró previamente utilizando los calores diferenciales de adsorción reportados para diferentes zeolitas.¹⁶

Las muestras estudiadas correspondieron a una sulfocacionita de poliestireno-divinilbenceno comercialmente disponible denominada Wofatit KPS, en las formas H^+ , Li^+ y Na^+ (WH, WLi, WNa) y modificada por la introducción en su interior de pequeños corpúsculos (*clusters*) de CuS [WSC(H) y WSC(Na)].

Se tomó 1 g de cada una de las muestras y se colocó en un recipiente de 80 °C durante 24 h en el sistema de medición. Se dejó enfriar hasta temperatura ambiente y se obtuvieron las isothermas de adsorción de agua en la forma:

$$N_{ads.} = f(P_e)T$$

que fueron ajustadas al modelo de BET o de Henry,¹⁷ siendo $N_{ads.}$ la magnitud adsorbida correspondiente a cada presión de equilibrio (P_e) a la temperatura del experimento (T). En todos los casos, los ajustes se realizaron mediante el paquete de programas ORIGIN (V. 3.0p para WINDOWS 3.11) y se obtuvieron con un coeficiente de correlación > 0,99.

RESULTADOS Y DISCUSION

Se concluyó que los valores de superficie específica (S), capacidad de la monocapa (A_m) y calor de adsorción ($Q_{ads.}$), obtenidos mediante el ajuste de la isoterma de BET, siguen el orden $WH > WLi > WNa$, lo que está en concordancia con el orden de los calores de hidratación y en orden inverso con los

radios iónicos ($r_{H^+} < r_{Li^+} < r_{Na^+}$) de hidratación de los cationes (Fig. 1, Tabla I).¹⁸ Se observó además, que las isothermas pasan del Tipo II para WNa al Tipo I para WLi y WH,¹⁷ indicando un aumento de la interacción adsorbato-adsorbente en ese mismo orden, como lo indican los Q_{ads} .

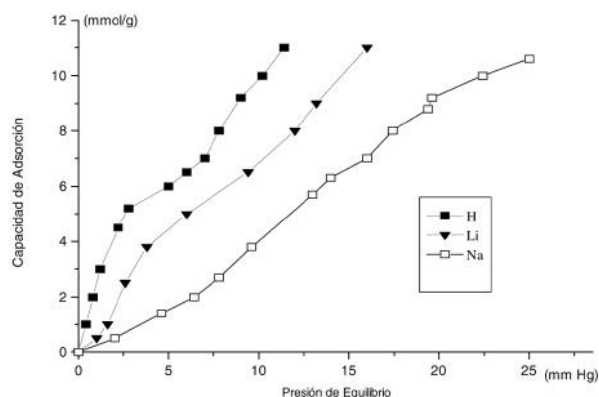


Fig. 1. Isothermas de adsorción de diferentes formas catiónicas de la resina Wofatit KPS.

TABLA I
Capacidad de la monocapa (A_m), superficie específica (S) y calores de adsorción (Q_{ads}) para las muestras WH, WLi y WNa

Forma	A_m (mmol/g)	S (m^2/g)	Q_{ads} (kJ/mol)
WH	6,1	44087	
WLi	5,6	405	79
WNa	5,2	373	68

Como es conocido la adsorción máxima en estas resinas está determinada por tres factores fundamentales: la hidratación de los grupos funcionales, la cantidad de partículas osmóticamente activas en la unidad de volumen y la resistencia de la matriz al aumento de volumen.¹⁹

En este trabajo, el factor que se varió fundamentalmente fue el primero, al cambiar el catión del grupo funcional.

Son de destacar los valores relativamente bajos de los Q_{ads} en las muestras estudiadas, en comparación con las primeras adsorciones en las zeolitas¹⁶ que normalmente superan los 100 kJ/mol debido a la fuerte interacción del agua con los cationes en los canales y cavidades muy estrechos (diámetro 1 nm), en comparación con los poros de la resina (2 nm). En cambio, los valores están en el intervalo reportado por Dubinin para algunos tipos de carbón activado.¹⁹

Los resultados (Tabla II) permitieron deducir que al dopar las resinas con *clusters* de CuS, la adsorción pasa de un proceso en multicapas (BET) a monocapa (Henry) con una disminución de la interacción adsorbato-adsorbente, lo que debe estar originado por los pequeños *clusters* al ofrecer una superficie más desarrollada (950 m^2/g), pero menos higroscópica.

De estos resultados (Tabla II, Fig. 2), se deduce que como consecuencia de la introducción de los *clusters* de CuS, la adsorción pasa de un proceso en multicapas en las muestras WH, WLi y WNa (BET) a un proceso en monocapa (Henry) en las muestras WSC(H) y WSC(Na).

Dichos *clusters* (muestras WSH(H) y WSC(Na)) tienen una superficie muy desarrollada (mayor S), pero menos hidrofílica (menor Q_{ads}) que las muestras WH, WLi y WNa.

TABLA II
Capacidad de la monocapa (A_m), superficie específica (S) y calor de adsorción (Q_{ads}) del agua en muestras de resinas modificadas WSC(H) y WSC(Na)

Forma	A_m (mmol/g)	S (m^2/g)	Q_{ads} (kJ/mol)
WSC(H)	9,1	66063	
WSC(Na)	13,1	95054	

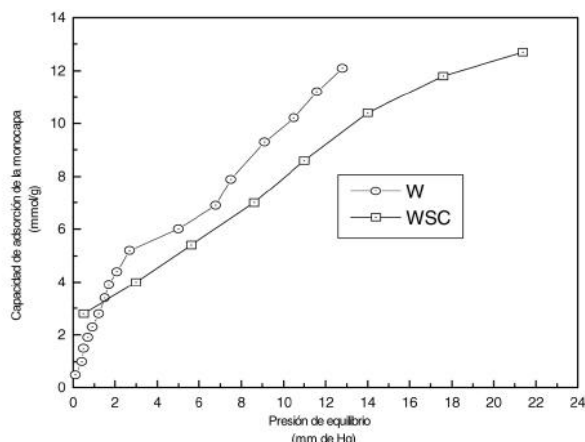


Fig. 2. Isothermas de adsorción de agua en WSC.

Por último, se tiene que según la serie de selectividad²⁰ el orden de extracción de los cationes debe ser $H^+ < N^+ > p$ o esta razón los remanentes de estos cationes después del proceso de incorporación de *clusters* de CuS, deben estar en orden inverso (los iones Cu^{2+} deben extraer más Na^+ que H^+), por lo que el orden de la adsorción de agua debía ser mayor en la muestra WSC(H).

La alteración experimental observada de este orden debe estar originada por los *clusters* de CuS, los cuales deben producir un efecto de apantallamiento. El H^+ , aunque debe presentar una población mayor, posee un radio iónico menor que el Na^+ , siendo por tanto más apantallado por los *clusters* que este último, lo que explica porqué A_m y S para WSC(Na) son mayores.

CONCLUSIONES

El orden de la adsorción, superficie específica y calor de adsorción en las muestras WH, WLi y WNa, dependen de su forma catiónica y cumplen el modelo de adsorción en multicapas de BET.

Los valores de las magnitudes antes mencionadas, en las muestras WSC(H) y WSC(Na), dependen del catión (H^+ o Na^+) presente antes de la incorporación de los *clusters* de CuS y la adsorción, cambia del tipo BET en multicapas en las muestras WH, WLi y WNa al tipo Henry en monocapa en las WSC(H), WSC(Na), con una disminución notable en la magnitud del calor de adsorción.

BIBLIOGRAFIA

- Nogami M., Nagaska K. and Kato E. *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**, 2097, 1990.
- Abdullah J., Baird T. and Braterman P. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 256, 1986.
- Nogami M., Nagasaka K. *J. Non-Crys. Sol.* **147&148**, 331-4, 1992.

4. Nogami M., Watanabe M. and Nagasaka K. SPIE 1328 Sol-Gel Optics. 119-124, 1990.
5. Cheng L., Herron N. and Wang Y. **J. Appl. Phys.**, **66**, 3417, 1989.
6. Wang Y., Herron N. **J. Phys. Chem.**, **92**, 4988, 1988.
7. Muetterties E. C&EN, Aug. 30 28-40, 1982.
8. Ozin A., Kuperman A. and Stein A. **Angew. Chem.**, **101**, 373, 1989.
9. Sun T. and Seff K. **Chem. Rev.**, **94**, 857, 1994.
10. Monovoukas Y., Gast A. **Langmuir**, **7**, 460, 1991.
 11. Alfonso L. M., Martínez L., González P., Rojas J. y García A. Solicitud de Patente. Procedimiento para el secuestro de metales que formen sulfuros poco solubles en agua. RPI-10/95, Oficina Nacional de Inventiones, Información Técnica y Marcas, Cuba, 1995.
12. Rojas J.A., Alfonso L.M., Gómez A., Esteve V., Quevedo O. y Saucedo B. **Revista CENIC Ciencias Químicas**, **28**, 19, 1997.
13. Rojas Casaña J.A. y Alfonso Hernández L.M. **Revista CENIC Ciencias Químicas**, **28**, 15, 1997.
14. Guerasimov Ya. Curso de Química Física, Ed. Mir, Moscú, 465, 1971.
15. Villegas R. Estudio de los calores de adsorción del CO₂ en Mor-denita. Trabajo de Diploma, Centro Nacional de Investigaciones Científicas, Ciudad de La Habana, julio, 1995.
16. Breck D. Zeolites Molecular Sieves, Willey Interscience , 654-59, 1974.
17. Brunauer S., Emmett P.H., Teller E. **J. Amer. Chem. Soc.**, **2**, 309, 1938.
18. Karapetians M. J. Estructura de la sustancia. Ed. Mir, Moscú, 361, 1974.
19. Zagray Ia. M. Comportamiento Físico Químico en los Sistemas de Intercambio Iónico. Editorial Escuela Superior, Kiev, 42-50, 1988.
20. Espí N. Métodos de Separación y Concentración T.II, 173-177, Ed. ENPES, Ciudad de La Habana, 1988.