

CALORIMETRIA DE ADSORCION DE AGUA EN DIFERENTES FORMAS CATIONICAS DE MORDENITA Y CLINOPTILOLITA

M. Autié Pérez.

Laboratorio de Zeolitas, Dirección de Química, Centro Nacional de Investigaciones Científicas, Avenida 25 y 158, Playa, Ciudad de La Habana, Cuba.

Recibido: 15 de abril de 1997.

RESUMEN. Se determinaron los calores de adsorción de agua en una mordenita del yacimiento Palmarito y en una clinoptilolita del yacimiento Castilla después de modificarlas por intercambio catiónico con MgCl_2 , CaCl_2 , SrCl_2 , BaCl_2 y LiCl , NaCl , KCl respectivamente. Los termogramas mostraron las diferentes interacciones de las moléculas de agua con los cationes y la heterogeneidad de los sitios de adsorción, esto se expresó mediante los diferentes valores de los calores de adsorción y las formas de los termogramas. Se encontró que los calores diferenciales dependen del tipo de catión presente en cada zeolita y dentro de cada forma catiónica, de las posiciones que estos ocupan en el sólido.

ABSTRACT. Adsorption heats of water were determined in modified natural mordenite and modified natural clinoptilolite. The zeolites were modified by cation exchange with MgCl_2 , CaCl_2 , SrCl_2 , BaCl_2 and LiCl , NaCl , KCl respectively. Thermograms showed interaction between water molecules and the cations, the heterogeneity of adsorption sites was shown too. This was shown by the values of differential heats and the thermograms which were shown to be different for each zeolite and for each cation position in the solid structure.

INTRODUCCION

De las zeolitas naturales la Mordenita y la Clinoptilolita son de las más abundantes. La análoga sintética de la primera, el zeolón, ha sido de las más estudiadas mediante la calorimetría de adsorción.

Foruyama y Marimoto¹ estudiaron la adsorción de N_2 , NO y CO en el intervalo de temperaturas de -80 a 75°C en zeolón sódica y concluyeron que los calores isostéricos (Q_{is}) están fundamentalmente determinados por las fuerzas de dispersión y que las contribuciones de los momentos de dipolo y cuadrupolo son menos significativos.

Cartraud, Cointot y Chaveau² determinaron las isotermas y los calores diferenciales de adsorción de CO_2 en mordenita sintética sódica y encontraron dos intervalos de adsorción. El primero está relacionado con una adsorción fuertemente localizada en una superficie heterogénea que cambia con la temperatura y el segundo está caracterizado por sitios idénticos de baja energía.

Dyer y Syngh³ estudiaron el efecto del intercambio catiónico sobre los calores de adsorción del tolueno en una mordenita sintética ácida, y concluyeron que el aumento de estos últimos está relacionado con los sitios ácidos.

Kuroda, Komno, Morimoto y Yoshikawa⁴ estudiaron la adsorción de nitrógeno en una mordenita sintética cúprica a temperatura ambiente y encontraron que existen sitios de fuerte adsorción irreversible. Spiewak, Handy, Sharma y Du-mesic,⁵ con la ayuda de la calorimetría, estudiaron la adsorción de NH_3 en mordenita ácida y concluyeron que esta posee sitios ácidos de fortaleza casi constantes. Cartraud y Tyburce⁶ midieron los calores diferenciales de adsorción (Q_d) de NH_3 en mordenita sintética con diferentes contenidos de H^+ y Na^+ y concluyeron que Q_d disminuye con el aumento del contenido de Na^+ .

Jovoshchev y Svieriev^{7,8} con la ayuda de la calorimetría de adsorción compararon el comportamiento de diferentes for-

mas catiónicas de una mordenita sintética y una natural al adsorber NH_3 y O_2 y destacaron la influencia de las particularidades de cada una sobre los calores diferenciales.

Los trabajos de calorimetría de adsorción sobre mordenitas naturales son menos numerosos, sobre todo, los referentes al agua, aunque una de las mayores posibilidades de utilización de este mineral es como desecante.^{9,10} La Mordenita natural cubana de Palmarito se ha estudiado como adsorbente y separador de gases,⁹⁻¹⁴ pero no se conocen estudios de adsorción de agua en los que se utilice la calorimetría en la caracterización de este mineral.

Los estudios de la Clinoptilolita abarcan su utilización como catalizador y adsorbente,¹⁵⁻¹⁹ hasta su empleo como separador de gases, intercambiador catiónico, etcétera.²⁰⁻²⁴ Se conocen trabajos de calorimetría de adsorción de agua en clinoptilolitas de diferentes yacimientos en el extranjero, pero del cubano de Castilla no se conocen estudios al respecto.

El objetivo del presente trabajo fue determinar los calores diferenciales de adsorción del agua en la Mordenita del yacimiento Palmarito y en la Clinoptilolita del yacimiento Castilla después de ser modificadas por intercambio con disoluciones de MgCl_2 , CaCl_2 , SrCl_2 , BaCl_2 y LiCl , NaCl y KCl respectivamente.

MATERIALES Y METODOS

Las muestras estudiadas fueron la Mordenita natural del yacimiento Palmarito y la Clinoptilolita del yacimiento Castilla con composiciones química y de fases conocidas.¹¹⁻¹⁴ Los procedimientos de preparación de las muestras, medición y procesamiento de los resultados experimentales, fueron descritos anteriormente.²⁵ Según la sal y la zeolita utilizadas para el intercambio, las muestras se denominaron MPMg, MPCa, MPSr, MPBa, CCLi, CCNa y CCK. Los termogramas se obtuvieron graficando el calor diferencial (Q) en función del número de moléculas adsorbidas por celda elemental (NMCE).

RESULTADOS Y DISCUSION

El termograma de adsorción de agua en la MPCa (Fig. 1) mostró dos platós que indicaron la presencia de dos zonas de homogeneidad energética bien definidas, una en el intervalo de 3 a 6 moléculas/CE con un alto valor de calor diferencial ($Q = 102$ kJ/mol) y otro que se extendió desde 7 hasta 17 mol/CE con un valor significativamente menor ($Q = 82$ kJ/mol).

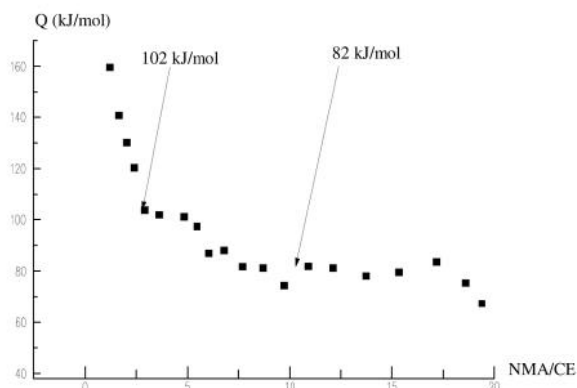


Fig. 1. Termograma de adsorción de agua en MPCa.

El primer plató debió corresponder a una interacción muy fuerte de las moléculas del adsorbato con los cationes Ca^{2+} ubicados en el interior de los canales laterales o nichos, pues las posiciones de los cationes en la forma cálcica deshidratada han sido identificadas y se sabe que hay una ocupación significativa de los nichos.²⁶

Esto indicó que las primeras moléculas debieron adsorberse preferentemente en los canales más estrechos, donde a la interacción agua-cación se suma una interacción de dispersión considerable debido a que los poros son más estrechos.

El segundo plató fue originado por la interacción del agua con los cationes ubicados en las conexiones de los nichos con los canales principales y con los que ocupan posiciones en estos últimos cuyas dimensiones son mayores que las de los primeros.

En el termograma de la MPMg (Fig. 2) se apreciaron también dos platós como en el caso de la MPCa, pero con valores más bajos de Q y en intervalos más estrechos de NMCE.

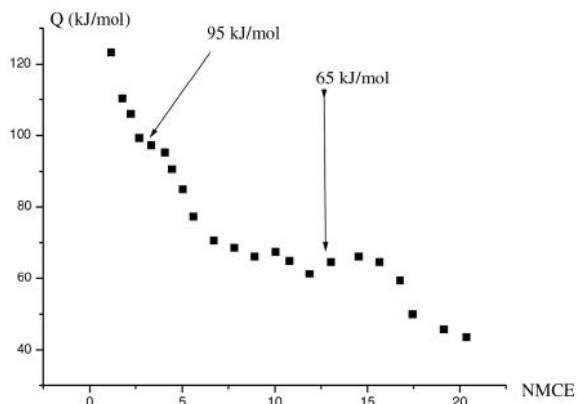


Fig. 2. Termograma de adsorción de agua en MPMg.

Aunque las posiciones del magnesio no han sido determinadas, la semejanza de los termogramas sugiere que esas posiciones deben ser parecidas a las del calcio y aunque el primero posee mayor calor de hidratación que el calcio²⁷ los valores de Q y NMCE son menores por el apantallamiento por parte de los átomos de oxígeno de la red cristalina debido a su pequeño radio.²⁸

Los termogramas de las MPSr y la MPBa (Figuras 3 y 4) fueron parecidos, ambos mostraron una zona inicial de heterogeneidad energética, hasta aproximadamente las primeras siete NMCE, y posteriormente, un plató que se prolongó aproximadamente hasta 12 NMCE.

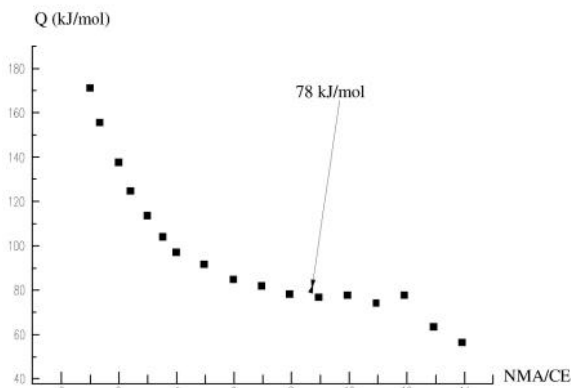


Fig. 3. Termograma de adsorción de agua en MPSr.

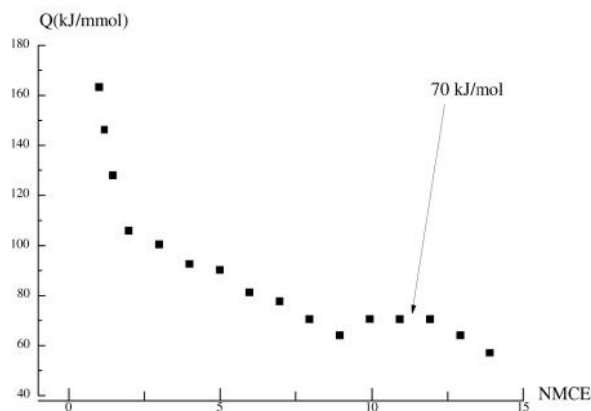


Fig. 4. Termograma de adsorción de agua en MPBa.

Esto sugirió que las primeras moléculas de agua se adsorbieron en diferentes sitios de heterogeneidad energética entre la red y los cationes, pues es conocido que el campo local debido a ambos, varía considerablemente a distancias de dimensiones moleculares.²⁹ El plató debió representar la interacción del adsorbato con los cationes que ocupan posiciones en los canales principales y en las conexiones de estos con los nichos, pues aunque las posiciones del Sr^{2+} y Ba^{2+} no están aclaradas, sí se conoce que los cationes Cs^+ y Rb^+ de grandes radios se colocan preferencialmente en esas posiciones.^{30, 31}

Es de destacar que el orden de los platós sigue el de los calores de hidratación, excepto el de la MPMg por las razones antes expuestas.

El termograma de la CCK (Fig. 5) presentó un alto valor de Q para las primeras moléculas adsorbidas (135 kJ/mol) y

después cayó continuamente hasta los 80 kJ/mol en el intervalo de 6-16 MCE. Posteriormente, disminuyó paulatinamente acercándose al calor de condensación del agua (40 kJ/mol).

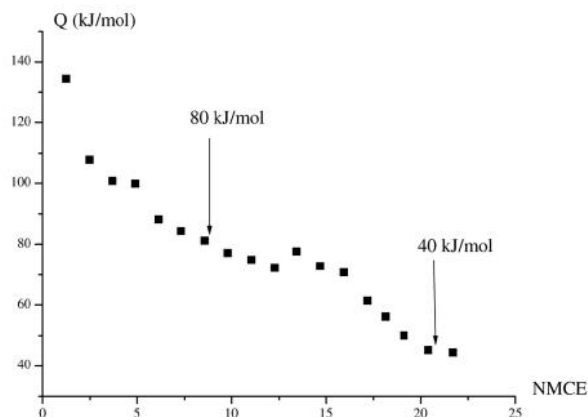


Fig. 5. Termomgrama de adsorción de agua en Clinoptilolita de Castilla (KCl).

La zona del plató entre las 6 y 16 NMCE debió corresponder a la interacción de las moléculas de agua con los cationes K que como es conocido ocupan la posición M(3) (anillo de ocho miembros), que bloquean totalmente el canal C en esta forma catiónica.³¹⁻³³ Los otros valores de Q correspondieron a la adsorción en sitios energéticamente diferentes, debido a la presencia de remanentes de otros cationes, deformaciones de la red y a la interacción de los diferentes átomos de oxígeno de la red.

La forma sódica (Fig. 6), a diferencia de la potásica, presentó dos platós, uno de alto valor de Q (95 kJ/mol) en el intervalo de 3 a 5 NMCE y otro de 75 kJ/mol en el intervalo de 8 a 15 NMCE que debieron corresponder a la interacción del agua con los cationes Na⁺ ubicados minoritariamente en la posición M(2), (canal de ocho miembros), y los que bloquean el canal A en la posición M(1), (canal de diez miembros).³¹⁻³³

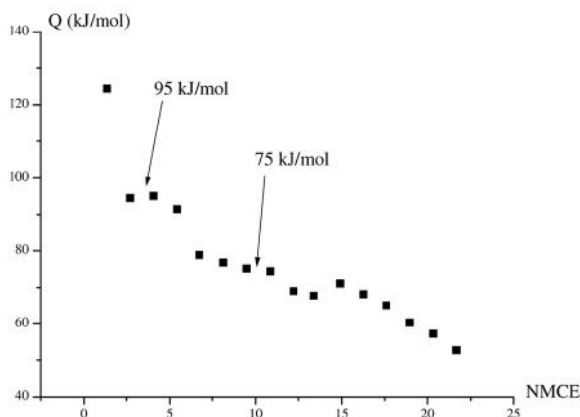


Fig. 6. Termomgrama de adsorción de agua en Clinoptilolita de Castilla (NaCl).

Es de destacar que los valores de Q en la CCNa y CCK en el intervalo de 6 a 16 NMCE prácticamente coincidieron (75 a 80 kJ/mol), aunque el calor de hidratación del catión Na⁺ es superior al del catión K⁺. Esto debió estar determinado por el menor apantallamiento del K⁺ de mayor radio catiónico, lo que ha sido planteado por Tshishishvili y Dubinin en el caso de la adsorción de metanol en la Clinoptilolita de Xekorzula.³⁴

En el caso de la CCLi (Fig. 7) sólo se observó un plató estrecho de 75 kJ/mol entre las 8 y 10 MCE con una extensa zona de heterogeneidad energética a ambos lados lo que sugirió que este plató se puede deber a la presencia de los remanentes de cationes Na⁺ y K⁺ que ocupan sitios isoenergéticos, pues es conocido que el litio es el que menos se intercambia de los tres³⁵ y aunque las posiciones de este último no se conocen, sí se sabe que por su pequeño radio es fuertemente apantallado por los átomos de oxígeno de la red^{36,37}, lo que disminuye sensiblemente la interacción con el agua y hace más heterogénea la distribución energética de los sitios de adsorción.

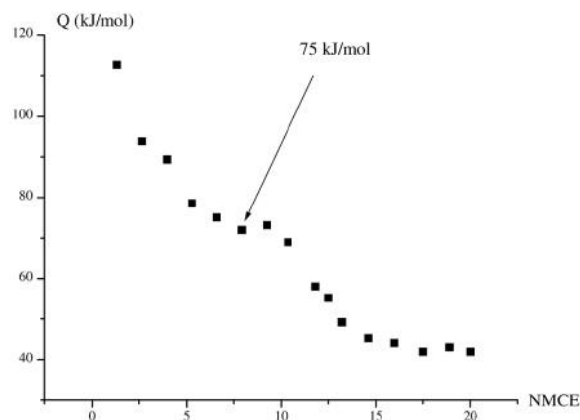


Fig. 7. Termomgrama de adsorción de agua en Clinoptilolita de Castilla (LiCl).

Los valores de Q en las regiones fuera de los platós en la CCLi y la CCNa debieron tener los mismos orígenes que en la forma CCK.

CONCLUSIONES

La calorimetría de adsorción de agua mostró que en la Mordenita magnésica de Palmarito y la cálcica de Palmarito existen dos zonas de homogeneidad energética relacionadas con la interacción del agua con los cationes en los canales principales y en los nichos.

En la Mordenita estróncica de Palmarito y la bária de Palmarito sólo apareció una zona de homogeneidad energética debido a la interacción agua-catión en los canales principales.

Los calores diferenciales de adsorción de agua en la Clinoptilolita de Castilla están determinados por la forma catiónica: mientras que en la sódica aparecen dos platós, en la lítica y la potásica aparece uno en cada una.

Para ambas zeolitas, dentro de cada forma catiónica, los sitios ocupados por los cationes determinan los diferentes niveles de homogeneidad energética que presentan durante la adsorción del agua.

BIBLIOGRAFIA

1. Furuyama S. and Morimoto T. *J. Phys. Chem.*, **82**, 1748, 1978.
2. Cartraud P., Cointot A. and Chauveau B. *ASC SYMPOSIUM SERIES*, **40**, 367, 1977.
3. Dyer A. and Singh P. *Zeolites*, **8**, 242, 1988.
4. Kuroda Y., Konno S., Morimoto K. and Yoshikawa Y. *J. Chem. Soc. Chem. Com.*, **1**, 18-20, 1993.
5. Spiewak B., Handy B., Sharma S. and Dumesic J.A. *Cat. Lett.*, **23**, 207, 1994.

6. Cartraud P. and Tyburce B. **J. Chim. Phys.** **90**, 1521, 1993.
7. Jovoshchev S.S., Zvieriev A. V. **Izv. Akad. Nauk SSSR**, **6**, 1241-47, 1985.
8. Zvieriev A. B., Jovoshchev S.S. **Izv. Akad. Nauk SSSR** **6**, 1237-41, 1985.
9. Autié M. y Roque R. **Serie Geológica**, **4**, 97, 1984.
10. Autié M. y Del Rosario J.A. **Serie Geológica**, **1**, 13, 1983.
11. Roque R., Picard A., Autié M., Sosa J.A. y Hernández M. **KINAM**, **6**, 101, 1984.
12. Autié M. y Roque R. **Revista Tecnológica**, **XVII**, **2**, 3, 1987.
13. Autié M. **Revista Tecnológica**, **XIX**, **3**, 13, 1989.
14. Autié M. y Roque R. **Revista CENIC de Ciencias Químicas**, **16**, Número Especial, 129, 1985.
15. Griaznova Z.V. and Burdzhanaдзе M.N. Síntesis de zeolitas con diferentes cationes, Edit. Mietsniereba, Tbilisi, 107, 1988.
16. Dzharparidze N.V. and Gusieva O.M. Síntesis de zeolitas con diferentes cationes, Editorial Mietsniereba, Tbilisi, 97, 1988.
17. Tsitsishvili G.V., Barnabishvili D.N., Gogodze N.I. and Dolidze L. Sh. Natural Zeolite, Edit. Mietsniereba, Tbilisi, 1979, 257.
18. Tsubulevsky A.M., Shakirova L.Kh., Natural Zeolite, Edit. Mietsniereba, Tbilisi, 1979, 185.
19. Bagirov R.A., Ali-Zade E.M., Farkhadov, T.S., Natural Zeolite, Edit. Mietsniereba, Tbilisi, 1979, 280.
20. Sabelashvili, Sh.D., Andronikashvili, T.G., Koridze, Z.I. Clinoptilolite, Edit. Mietsniereba, Tbilisi, 1977, 133.
21. Godushauri Ts.N., Bronchev F.I. Clinoptilolite, Edit. Mietsniereba, Tbilisi, 1977, 116.
22. Nikashina V.A., Zaberskaia E.Vz. Clinoptilolite, Edit. Mietsniereba, Tbilisi, 1977, 112.
23. Anurov S.A., Torocheshnikov N.S., Smola V.I. Clinoptilolite, Edit. Mietsniereba, Tbilisi, 1977 187.
24. Chelichev N.F., Gribanova N.K., Kryukov V.L. Clinoptilolite, Edit. Mietsniereba, Tbilisi, 1977, 125.
25. Autié M. y de las Pozas C. **Revista CENIC de Ciencias Químicas**, **25-26**, 43, 1994-95.
26. Sefcik M.D., Schaefer J., Stiejskal E.O. ASC SYMPOSIUM SERIES, No 40, 344-356, 1977.
27. Karapetians M. I., Drakin S. I. Estructura de la Sustancia, Editorial Mir, Moscú, 361, 1974.
28. Kisiliev A.V., Iashin Ia. I. Gaso-Adsorbtsionnaia Jromatografia, Izdatielstvo Nauka, 49-55, 1967.
29. Barrer R.M. Inclusion Compounds, Academic Press, London, Cap. 6, 1984.
30. Schlenker K.I., Pluth J.J., Smith J.V. **Mater. Res. Bull.**, **13**, 901-903, 1978.
31. Tarasievich Yu.I., Polyakov V.E., Badekha L.I. **Zh.Fis. Jimii LXI**, 149, 1987.
32. Koyama, K., Takeuchi Y. **Kristallogr.**, **145**, 216, 1977.
33. Ackley M. W., Yang R.T. **AIChE J.**, **37**, 1645, 1991.
34. Ackley M. W., Giese R.F., Yang R.T. **Zeolite**, **12**, 780, 1992.
35. Tsitsishvili G.V., Kobaladze E.V., Dubinin, M. M., Izirikian. A. A., Síntesis de zeolitas con diferentes cationes, Editorial Mietsniereba, Tbilisi, 83-96, 1988.
36. Tsitsishvili G.B., Andronikashvili T.G., Kirov, G.N., Filizova, L.L., Zeolitas Naturales Editorial Jimia, Moscú, 109, 1985.
37. Kisiliev A.B., Iashin Ia.I., Gaso-Adsorbtsionnaia Jromatografia Editorial Nauka, Moscú, 50, 1967.