

Comunicación corta. Efecto del intercambio iónico en la adsorción de NH_3 y CO_2 en la clinoptilolita natural

R.Roque-Malherbe, C. Pozas y G. Rodríguez. Centro Nacional de Investigaciones Científicas Habana, Cuba

La clinoptilolita tiene una estructura monoclinica con parámetros de la red (1): $a = 0.741 \text{ nm}$ $b = 1.789 \text{ nm}$ $c = 1.585 \text{ nm}$ $\beta = 91.5$ grados, la cual se distingue por poseer un sistema de tres canales (2-6). Canal A de 10 miembros ($0.44 \times 0.72 \text{ nm}^2$) paralelo al eje "C", canal B de ocho miembros ($0.41 \times 0.47 \text{ nm}^2$) y también paralelo el eje "C" y el canal C de ocho miembros ($0.40 \times 0.55 \text{ nm}^2$) paralelo al eje "a" y que cruza a los canales A y B, tiene cuatro posiciones para los cationes compensadores de la carga del enrejado (4). (M1, M2, M3 y M4). M1 localizada en el canal A coordinada con dos oxígenos del enrejado y cinco moléculas de agua aunque puede ser ocupada por el Ca^{2+} . M2 localizada en el canal B coordinada con tres oxígenos y cinco moléculas de agua y ocupada fundamentalmente por Ca^{2+} y minoritariamente por el Na^+ . M3 localizada en el canal C en el centro del anillo de ocho miembros y coordinada con seis oxígenos y tres moléculas de agua muy cercana a M1 de forma tal que si M1 está ocupada M3 debe estar vacía y viceversa, la posición es del K^+ casi exclusivamente. La posición M4 está en el Canal A relacionada por un centro de inversión con M1, es muy poco ocupada y fundamentalmente por el Mg^{2+} . (Debemos aclarar que las ocupaciones están dadas para una zeolita que sólo contenga Na^+ , Ca^{2+} , K^+ y Mg^{2+} .)

En este trabajo se estudió la adsorción del NH_3 y CO_2 a 28°C en una zeolita natural cubana del yacimiento de Tasajeras Villa Clara que está compuesta fundamentalmente por clinoptilolita (70% clinoptilolita, 10% Mordeinita y el resto de cuarzo, vidrio volcánico montmorinollita, etc.) y que llamaremos CMTC.

Esta muestra se llevó a formas homoiónicas de NH_4^+ , Ni^{2+} y Na^+ por inter

cambio iónico a 100°C cambiando la solución intercambiadora de NH_4Cl , NiCl y NaCl cada dos horas de tratamiento y repitiendo, la operación 20 veces. Este intercambio es el recomendado en la literatura (7.8), aunque aquí se realiza más veces el cambio de solución lográndose más homoionicidad (9). Las muestras producto del intercambio se llamarán $\text{NH}_4\text{-CMTC}$, Ni-CMTC y Na-CMTC .

La adsorción fue medida por el método volumétrico convencional (10) en un equipo construido al efecto (11,12), los resultados se evaluaron utilizando la isoterma de Dubinin (13,14):

$$(1) \quad a = a_0 e^{-\left(\frac{RT}{E} \ln \frac{P_0}{P}\right)^n}$$

Donde a , es la magnitud de adsorción en mmol/g;

a_0 , es la adsorción máxima; E , es la energía característica de adsorción; P_0 , la presión de vapor a la Temperatura T del experimento para el adsorbato y n un parámetro de ajuste.

Para el cálculo de los calores isostéricos de adsorción (q_{iso}) (13,14) se emplea la fórmula.

$$(2) \quad q_{\text{iso}} = L + E \left(\ln \frac{1}{\theta} \right)^{1/n}$$

Donde L es el calor de vaporización del adsorbato líquido. Esta expresión se deduce fácilmente al sustituir la ecuación (de Dubinin) "1" en la expresión

$$(3) \quad q_{\text{iso}} = RT^2 \left(\frac{\partial \ln P}{\partial T} \right)_{\theta = \text{const}}$$

donde $\theta = \left(\frac{a}{a_0}\right)$ y considerando que a_0 depende poco de la temperatura.

Por otra parte el volumen de Poro (w) se calcula de acuerdo con:

$$(4) \quad w = \frac{a_0}{\rho}$$

donde ρ es la densidad del adsorbato líquido.

En las tablas 1, 2, 3, y 4 se dan los parámetros de la ecuación Dubinin calculados al ajustar los datos experimentales a esta ecuación y los calores isostéricos de adsorción calculados de acuerdo con la ecuación "2". De estos resultados se infiere que el Na^+ es el catión que más obstruye los poros lo cual está de acuerdo con los datos sobre la posición del Na^+ en la clinoptilolita, por otra parte el NH_4^+ parece estar situado en las posiciones correspondientes al K^+ pues a pesar de ser monovalente como el Na^+ no obstruye tanto los poros, por su parte el Ni^{2+} es quien exhibe la menor obstrucción de los poros, lo cual está dado porque debe ocupar el lugar del Ca^{2+} en el Canal B. Se nota que la muestra natural (CMTC) que contiene Na (2.3%),

Ca(3.8%), K(1.4%), Mg(0.6%), se encuentra en un valor de "W" intermedio. Los valores de E o sea la energía característica de adsorción reflejan la interacción adsorbato-adsorbente o lo que es lo mismo gas adsorbido- zeolita, estas interacciones están también correlacionadas con la estructura, así se puede inferir que el Ni^{2+} a pesar de su mayor carga específica, tiene una interacción con el NH_3 comparable con la del NH_4^+ por ser las posiciones del Ni^{2+} menos accesibles al NH_3 ; la muestra CMTC por su ocupación total con cationes monovalentes y divalentes tiene mayor valor de E, el valor tan pequeño para la muestra Na-CMTC en el caso del NH_3 y tan alto para el CO_2 no es comprensible ya que lo lógico es que la interacción con el NH_3 por ser dipolar sea mayor que la interacción cuadrupolar con el CO_2 , cosa que se cumple con la CMTC, sin embargo es posible un predominio de la interacción cuadrupolar en esa disposición del Na^+ , o simplemente se deba a que como puede observarse por el error en E para la adsorción del NH_3 en la Na CMTC el "ajuste" de los datos experimentales fue inferior.

BIBLIOGRAFÍA

1. Breck, D.W.
Zeolite Molecular sieves. John Wiley-Intersciences. New York (1974).
Tabla 2.29.
2. Merkle, A.B.; M.Slaughter
Amer. Min 53, 1120 (1968).
3. Alberti, A.
Tschermaks Min Petr, Mitt 22, 25 (1975).
4. Koyama, K.; Y.Takeuchi
Zeit Krist 145, 216 (1977).
5. Bresciani-Pahor, N. et al
J.C.S. Dalton 1511 (1980), 2288 (1981).
6. Roque, R.; C. González; R. Drake
KIMAN (enviado).
7. Bobonic, F.M. et al
Prirodnie Tseolity. Mestnereba Tbilisi (1979) pág. 154.
8. Tarasevich, Yu. M. et al
Ukr Xim. Zhurnal 47, 603 (1981).
9. Rodríguez, G.; R.Roque
En preparación.
10. Ross, S.; J.P.Olivier
On Physical Adsorption Wiley New York (1964). Cap 2.
11. Roque, R.; D.Coutin; A.Brito.
Rev. CENIC. Cienc. Fis. 3, 83 (1977).

12. Roque, R.; A. Picart; J. Sosa; M. Hernández

KIMAN (enviado).

13. Dubinin, M.M.

Progress in surface and membrane science. 9, 1-70 (1975).

14. Roque, R.

Teoría de la adsorción de gases en sólidos microporosos CNIC (1984).

Recibido: 21 de mayo de 1984.

TABLA I

Parámetros de la Ecuación de Dubinin para la adsorción de NH_3 a 28°C en las muestras CMTC, NH_4CMTC , M_1CMTC y NaCMTC .

Muestra	ao ($\frac{\text{mmol}}{\text{g}}$)	W ($\frac{\text{CC}}{\text{g}}$)	E ($\frac{\text{KJ}}{\text{mol}}$)	n
CMTC	6.8 ± 0.1	0.139	35 ± 1	1
NH_4CMTC	6.1 ± 0.1	0.125	30 ± 1	1
NiCMTC	7.1 ± 0.1	0.146	29 ± 1	1
NaCMTC	5.3 ± 0.1	0.103	23 ± 3	2

TABLA II

Parámetros de la ecuación de Dubinin para la adsorción de CO_2 a 28°C en las muestras CMTC y NaCMTC .

Muestra	ao (m mol/g)	W (cc/g)	E ($\frac{\text{KJ}}{\text{mol}}$)	n
CMTC	4.0 ± 0.05	0.113	18 ± 0.5	1
Na-CMTC	2.2 ± 0.1	0.062	23 ± 1	2

Nota: Las cantidades ao y W se refieren a gramos de zeolitas deshidratada, o sea peso de enrejado cristalino.

TABLA III

Dependencia del calor isostérico de adsorción del NH_3 con el recubrimiento para las muestras: CMTC, NH_4CMTC y NiCMTC .

(θ)	CMTC qiso (Kj/m)	NH_4CMTC qiso (Kj/m)	NiCMTC qiso (Kj/m)	NaCMTC qiso (Kj/mol)
0.1	104	92	89	58
0.2	79	71	69	52
0.3	65	59	57	48
0.4	55	50	49	45
0.5	47	44	42	42
0.6	41	38	38	39
0.7	35	34	34	37
0.8	31	30	30	35
0.9	27	26	26	31
1.0	23	23	23	23

TABLA IV

Dependencia del calor isostérico de adsorción del CO_2 del recubrimiento para la muestra CMTC Y Na CMTC.

CMTC qiso KJ/mol	θ	NaCMTC qiso KJ/mol
57	0.1	51
45	0.2	45
38	0.3	41
33	0.4	38
28	0.5	35
25	0.6	32
22	0.7	30
20	0.8	27
18	0.9	23
16	1.0	16