

INFLUENCIA DE LA COMPOSICION CATIONICA DE LA ZEOLITA DEL YACIMIENTO DE PIOJILLO EN LA ADSORCION DE AGUA

M. Autie Pérez, M.L. Cañizares*, E. del Busto** y C. de las Pozas, Centro Nacional de Investigaciones Científicas (CENIC)

* Estado Mayor de la Marina de Guerra Revolucionaria

** Instituto Superior Pedagógico "E. J. Varona" (ISPEJV)

RESUMEN

En el presente trabajo se realiza un estudio de la influencia de diferentes cationes (Na^+ , K^+ , Mg^{+2} , Sr^{+2} , Ba^{+2} , NH_4^+ y H^+) en la capacidad de adsorción y en los valores de energía característica de un mineral de tipo zeolítico del yacimiento de Piojillo durante la adsorción de agua. Determinándose que existe una estrecha relación entre el diámetro y la relación carga/radio de los cationes en estos parámetros.

ABSTRACT

The paper sets out to show that by exchanging cations a natural zeolites of the Piojillo deposits by different monovalent and divalent cations (Na^+ , K^+ , Mg^{+2} , Sr^{+2} , Ba^{+2} , NH_4^+ y H^+), the adsorption capacities and characteristic energy for water are very dependent of cationic composition obtained samples. The influence of the diameter and the charge/ratio relation of the cations in the adsorption parameters had been determined too.

INTRODUCCION

La influencia de la composición catiónica de la zeolita natural durante los procesos de adsorción ha sido extensamente estudiado, encontrándose que existe una estrecha relación entre el tipo de catión y los parámetros termodinámicos más importantes que la caracterizan (1-4).

La capacidad de adsorción de agua constituye una de las propiedades más importante de las zeolitas debido a la gran cantidad de procesos en los que el secado tiene un papel determinante (3,5).

En el presente trabajo se determina la influencia de diferentes cationes en la capacidad de adsorción de una muestra representativa del yacimiento de Piojillo.

MATERIALES Y METODOS

El mineral utilizado fue una muestra representativa del yacimiento de Piojillo (Zpi) (6). El mismo fue sometido a intercambios con soluciones de diferentes sales hasta obtener las formas intercambiadas de este mineral ($\text{NH}_4\text{-ZPi}$, Na-ZPi , K-ZPi , Mg-ZPi , Ba-ZPi y Sr-ZPi); estos intercambios se realizaron en cinco etapas de dos

horas cada uno, a reflujo con soluciones 1 mol/l de los cloruros correspondientes, las relaciones solución/zeolita utilizadas fueron de 5 ml/g.

La muestra H-ZPi se obtuvo al tratar el mineral con una solución 1 mol/l de HCl, durante dos horas a reflujo.

Los experimentos de adsorción se realizaron en un equipo volumétrico de vidrio Pyrex diseñado al efecto, y los datos experimentales se ajustaron a la isoterma de Dubinin con ayuda del programa ZEOPC (7). Las muestras fueron previamente activadas durante seis horas a 573K a una presión de 10^{-2} torr.

RESULTADOS Y DISCUSION

De forma general los volúmenes de poro y las energías características de adsorción en las zeolitas están relacionados con los diámetros y formas de los canales y con los diámetros, cargas y posiciones en el enrejado de los cationes. En el caso que nos ocupa, donde se partió de el mismo material natural con un contenido de zeolita y composición de fases representativos del yacimiento (6) es de esperar que las variaciones encontradas entre estos parámetros estén

relacionados con la composición catiónica de las diferentes muestras.

En la Tabla 1 se muestran los resultados obtenidos durante la aplicación del modelo teórico de Dubinin a los datos experimentales.

Tabla 1. Parámetros de la adsorción del H₂O en las muestras intercambiadas, determinados según la isoterma de Dubinin.

Muestra	a ₀ (mmol/g)	E (kJ/mol)	V _p (cmm ³ /g)	n
Na-ZPi	6.11	12.4	0.11	2
K-ZPi	5.36	8.5	0.096	2
NH ₄ -ZPi ^o	5.47	10.1	0.098	2
H-ZPi	4.85	10.8	0.087	2
Mg-ZPi	5.47	8.1	0.098	2
r-ZPi	4.9	15.3	0.088	2
Ba-ZPi	4.83	13.2	0.087	2

Donde: a₀: adsorción máxima; E: Energía característica; V_p: Volumen de poro y n: parámetro empírico de la isoterma de Dubinin.

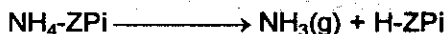
En la misma puede verse que la capacidad de adsorción de las diferentes muestras varía en el siguiente orden: Na⁺-ZPi > NH₄⁺-ZPi = Mg²⁺-ZPi = K⁺-ZPi > Sr²⁺-ZPi = Ba²⁺-ZPi = H⁺-ZPi mientras que la energía característica de adsorción muestra la siguiente tendencia de variación: Sr²⁺-ZPi > Ba²⁺-ZPi > Na⁺-ZPi > H⁺-ZPi = NH₄⁺-ZPi > K⁺-ZPi = Mg²⁺-ZPi. Para explicar los resultados relacionados con la capacidad de adsorción dividiremos a las muestras en tres grupos en el primero se contemplarán las intercambiadas con cationes monovalentes (sodio y potasio), en el segundo se tendrán en cuenta las intercambiadas con cationes divalentes (magnesio, estroncio y bario) y en el tercero se incluirán las muestras H⁺-ZPi y NH₄⁺-ZPi.

Las capacidades de adsorción en los primeros dos grupos están directamente relacionadas con los radios iónicos de los cationes incorporados en la muestra. (Tabla 2).

Tabla 2. Radios iónicos y relación carga radio de los diferentes cationes.

Cation	Radio iónico (Å)	Relación carga/radio
NH ₄ ⁺	1.43	0.7
Na ⁺	0.97	1.03
K ⁺	1.33	0.75
Mg ²⁺	0.66	3.03
Sr ²⁺	1.12	1.79
Ba ²⁺	1.34	1.49

En el caso del tercer grupo se observa que la capacidad de adsorción de la muestra NH₄-ZPi es superior que la de la muestra H-ZPi, esto se debe en primer lugar a que al someter la muestra NH₄-ZPi a tratamiento térmico el ion amonio se descompone por el siguiente mecanismo:



y en segundo lugar a la parcial amorfización originada por el tratamiento ácido durante la obtención de la muestra H-ZPi. Esto a su vez explica los valores similares entre sus energías características de adsorción.

Por otra parte, con excepción de la muestra Mg-ZPi, los valores de energía características de adsorción de estos materiales están directamente relacionados con la relación carga/radio de los diferentes cationes incorporados en los mismos (Tabla 2). En el caso del magnesio la desviación que se observa con respecto a esta regularidad debe estar relacionada con la posición de los cationes de pequeño diámetro dentro del canal que pueden ser apantallados por los oxígenos del enrejado (8).

CONCLUSIONES

Las capacidades de adsorción de las muestras intercambiadas con cationes de igual valencia están directamente relacionadas con el diámetro de los cationes, mientras que las energías de adsorción están determinadas por las relaciones carga/radio, con excepción de la muestra Mg²⁺-ZPi, donde el catión es apantallado por los oxígenos del enrejado.

REFERENCIAS

- 1) TALU, O.; S.Y. ZHANG and D.T. HAYHURST (1993): J. Phys. Chem. 97, 12894.
- 2) ACKLEY, M.W.; R.F. GIESE and R.T. YANG (1992): Zeolites, 12, 780.
- 3) BRECK, D.W. (1974): Zeolite molecular sieves, Wiley, New York.
- 4) ROQUE, R.; C. de las Pozas y G. Rodríguez (1984): Rev. Cub. de Fís. 4, 135.

5) ROQUE, R.; L. LEMES; L. LOPEZ; C. de las POZAS and A. MONTES (1993): Proceeding of the 4th International Conference on the Occurrence, Properties and Utilization of Natural Zeolites.

6) AUTIE, M. y R. ROQUE (1987): Tec., XVII (2), 3.

7) ROQUE, R. y J.I. GOMEZ: Programoteca CNIC.

8) KISILEV, A.V.; Y.I. YASHIN (1967): Gazo-adsorbtsionnaya Jromatografia, Izdatelstva Nauka, Moskva.