

COMUNICACION CORTA

Adsorción de amoníaco en la zeolita del yacimiento Tasajera

Miguel Autie Pérez, Alberto Iglesias Cerveto y Marisol Carreras Glacial.

Centro Nacional de Investigaciones Científicas, Avenida 25 y 158, Apartado Postal 6414, Playa, Ciudad de La Habana, Cuba.

Recibido: 19 de septiembre de 2001. Aceptado: 15 de enero de 2002.

Palabras clave: adsorción, amoníaco, zeolita natural, formas catiónicas, yacimiento Tasajera.
Key words: adsorption, ammonia, natural zeolite, cationic forms, Tasajera deposit.

RESUMEN. Se obtuvieron las isothermas de adsorción de amoníaco en las diferentes formas catiónicas (CMTH, CMTNa, CMTK, CMTMg y CMTCa) de la zeolita natural del yacimiento Tasajera (CMT). Las isothermas experimentales fueron ajustadas por la ecuación de dos términos de Dubinin-Radushkevich para obtener la adsorción máxima (N_i), el volumen de microporos (V_i) y la energía característica de adsorción (E_i). El orden de las N_i fue: CMTNa > CMTH > CMTMg > CMTK > CMTCa; este orden estuvo determinado por el radio de los cationes y sus posiciones en los canales zeolíticos.

ABSTRACT. The adsorption isotherms of ammonia were obtained for different cationic forms (CMTH, CMTNa, CMTK, CMTMg, CMTCa) of natural zeolite from Tasajera (CMT) deposit. The experimental isotherms were fitted with the two terms equation of Dubinin-Radushkevich, in order to obtain the maximal adsorption (N_i), micropore volume (V_i) and the characteristic adsorption energy (E_i). The order of N_i was: CMTNa > CMTH > CMTMg > CMTK > CMTCa; this order was determined for the radius of cations and his positions in the zeolitic channels.

INTRODUCCION

La adsorción de NH_3 es muy utilizada para la determinación de las características ácidas de las zeolitas. La mayoría de los trabajos que se conocen están relacionados con determinaciones calorimétricas de este adsorbato en zeolitas sintéticas¹⁻⁵ y en pocos casos en zeolitas naturales,⁶⁻⁸ pues las zeolitas sintéticas son más utilizadas por presentar indiscutibles ventajas en comparación con las naturales para la mayoría de las aplicaciones industriales. Sin embargo, en las aplicaciones masivas, como mejoramiento de suelos⁹⁻¹² y descontaminación de residuos industriales, las zeolitas naturales pueden ser más ventajosas debido a su menor costo.

El objetivo del presente trabajo consistió en caracterizar las diferentes formas catiónicas de la zeolita del yacimiento Tasajera como adsorbente de NH_3 .

MATERIALES Y METODOS

La muestra estudiada fue la fracción de 0,25 a 0,5 mm de mineral zeolítico del yacimiento Tasajera (CMT) con un contenido aproximado de 40 % de mordenita, 40 % de clinoptilolita y 20 % de otros minerales acompañantes. Los procedimientos utilizados para obtener las diferentes formas catiónicas y las isothermas de adsorción de NH_3 a 273 K después de activar el sólido a 673 K, fueron publicados anteriormente.^{13,14}

A las isothermas de adsorción experimentales se les aplicó la teoría del llenado volumétrico de microporo-

ros (TLIVM) o modelo de Dubinin,^{15,16} de donde se obtuvieron los parámetros necesarios para la caracterización del adsorbente (la adsorción máxima N_m y la energía característica E_c).

La TLIVM de Dubinin, que se aplicó inicialmente al estudio de los carbones activados microporosos^{15,16} también ha mostrado su utilidad práctica, en los estudios de los sólidos microporosos en general como son las arcillas, zeolitas etc., por lo que se recomienda su uso para la determinación de los volúmenes de microporos de los sólidos en general.¹⁷

RESULTADOS Y DISCUSION

En todos los casos las isothermas experimentales fueron del Tipo II de la clasificación de Brunauer¹⁷ (Figuras 1 a 5), típicas de adsorbentes que poseen micro y mesoporos. Al representar las isothermas en coordenadas de Dubinin estas mostraron dos regiones lineales (Figuras 6 y 7), por lo cual, se pudo aplicar el modelo de Dubinin-Radushkevich (DR) de dos términos que permitió describir correctamente la adsorción de NH_3 con las ecuaciones de la 1 a la 5:

La ecuación de dos términos de DR fue utilizada para explicar las

$$\text{CMTH} \quad 4,8 \exp(-(444/24534 \text{ Pe})^2) + 0,8 \exp(-(444/3592 \text{ Pe})^2) \quad (1)$$

$$\text{CMTNa} \quad 5,31 \exp(-(444/20258 \text{ Pe})^2) + 0,6 \exp(-(444/4414 \text{ Pe})^2) \quad (2)$$

$$\text{CMTK} \quad 3,57 \exp(-(444/26662 \text{ Pe})^2) + 1,0 \exp(-(444/4935 \text{ Pe})^2) \quad (3)$$

$$\text{CMTMg} \quad 4,66 \exp(-(444/28357 \text{ Pe})^2) + 0,68 \exp(-(444/4681 \text{ Pe})^2) \quad (4)$$

$$\text{CMTCa} \quad 2,87 \exp(-(444/19745 \text{ Pe})^2) + 1,64 \exp(-(444/4049 \text{ Pe})^2) \quad (5)$$

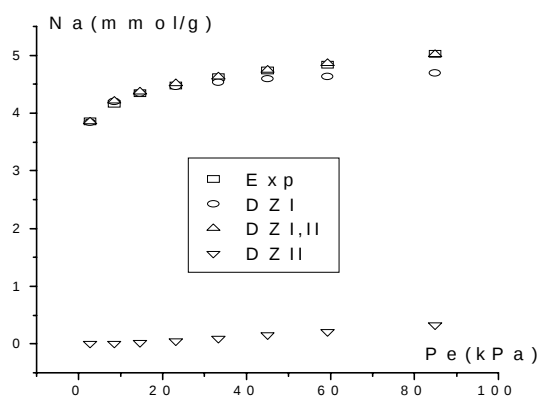


Fig. 1. Isotermas de adsorción a 273 K de NH_3 en CMTH, experimental y ajustadas por el modelo de Dubinin, de dos términos. Exp. Isoterma experimental, DZI primera zona de Dubinin, DZII segunda zona de Dubinin, DZI, II suma de las dos zonas de Dubinin.

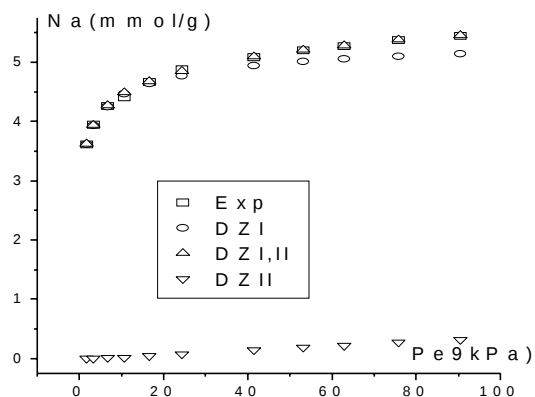


Fig. 2. Isotermas de adsorción a 273 K de NH_3 en CMTNa, experimental y ajustadas por el modelo de Dubinin.

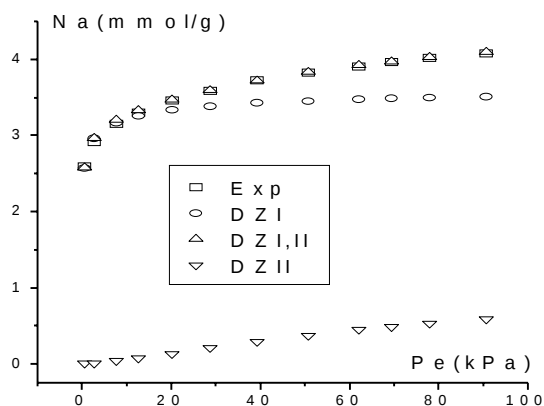


Fig. 3. Isotermas de adsorción a 273 K de NH_3 en CMTK, experimental y ajustadas por el modelo de Dubinin.

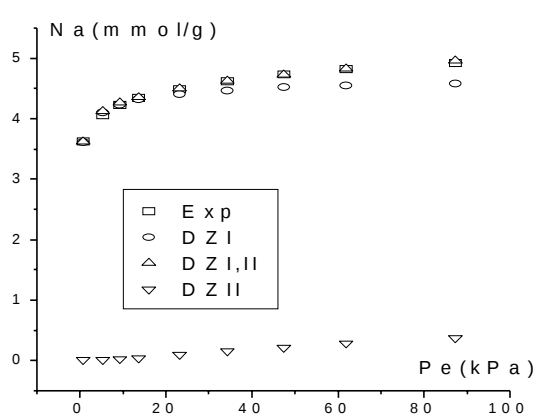


Fig. 4. Isotermas de adsorción a 273 K de NH_3 en CMTMg, experimental y ajustadas por el modelo de Dubinin.

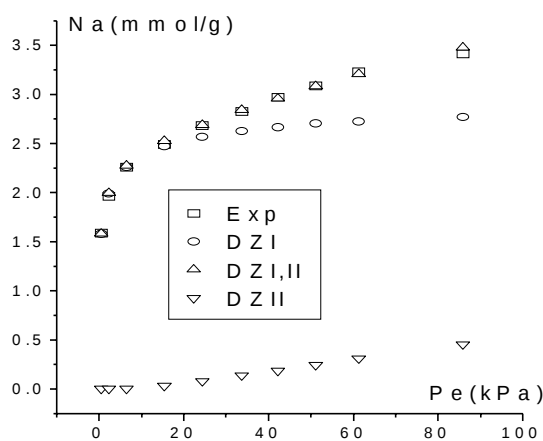


Fig. 5. Isotermas de adsorción a 273 K de NH_3 en CMTCa, experimental y ajustadas por el modelo de Dubinin.

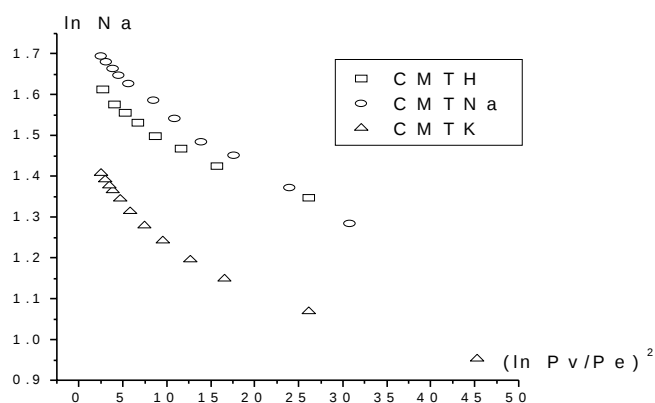


Fig. 6. Isotermas de adsorción de NH_3 a 273 K en zeolita CMT con cationes monovalentes, en coordenadas de Dubinin.

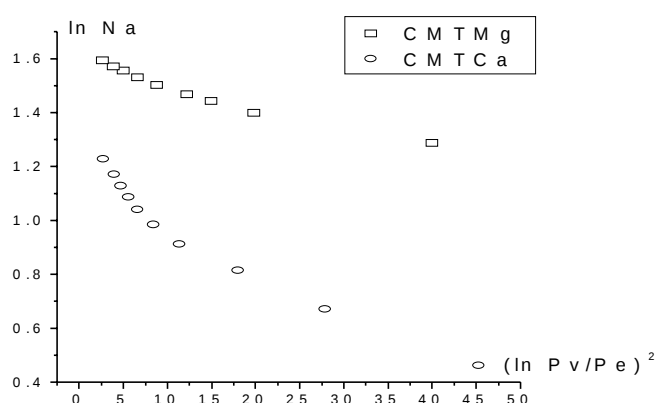


Fig. 7. Isotermas de adsorción de NH_3 a 273 K en zeolita CMT con cationes divalentes, en coordenadas de Dubinin.

estructuras porosas heterogéneas de los carbones activados que poseen micro y mesoporos, pues en estos adsorbentes la energía de interacción adsorbato-adsorbente E guarda una relación inversa con el radio de los poros presentes en el sólido ($E \sim 1/R$), por eso a una distribución heterogénea de radios de poros le corresponde una distribución heterogénea de energías.¹⁸ En el caso de las zeolitas no existen distribuciones de radios de poros, pues estas son adsorbentes cristalinos con radios de poros bien definidos y cationes compensadores que originan los campos y gradientes de campos internos, que determinan en gran medida la heterogeneidad energética durante la adsorción. Durante la adsorción del NH_3 en las zeolitas las primeras moléculas se adsorben en los sitios ácidos mas fuertes,¹⁸ lo que determina que los primeros calores de adsorción sean superiores a los 100 kJ/mol (quimisorción), lo que también ocurre con la adsorción del H_2O debido al elevado calor de hidratación de los cationes,^{19,20} posteriormente las interacciones disminuyen predominando las que ocurren con los complejos formados anteriormente (NH_3 -sitio ácido o H_2O -catión según el caso) y con la red cristalina.

En el sistema de adsorción volumétrico de trabajo, al primer valor de presión medido en cada caso correspondió un número de milimoles adsorbidos superior a la mitad de la adsorción máxima (Figuras 1 a 5 y Tabla 1) y por eso las interacciones iniciales mas intensas no se pudieron apreciar. Además debido a los bajos valores del intervalo de presiones relativas experimentales utilizado (0,011 a 0,225) la condensación capilar queda descartada. Todo lo anterior indica que las dos zonas que

aparecen en coordenadas de Dubinin deben corresponder: la primera zona a la suma de las interacciones de las moléculas de NH_3 con los complejos antes mencionados, ubicados dentro de los canales del sólido, más las interacciones con las paredes de dichos canales. La segunda, de menor energía característica, debe corresponder a la adsorción en la porosidad secundaria (debido a los minerales acompañantes y que contribuyen al aglutinamiento del mineral^{19,20}) que posee radios mayores y por lo tanto con interacciones adsorbato-adsorbente más débiles. Obsérvese que la curva del primer término de cada isoterma experimental corresponde a una isoterma del Tipo I (típica de adsorbentes microporosos) de la clasificación de Brunauer, mientras la curva del segundo término corresponde a la parte inicial de una isoterma del Tipo III o V (Figuras 1 a 5).

Por el orden de los radios catiónicos la CMTH debía tener la mayor adsorción máxima, con el mayor volumen de microporos, pero el tratamiento con HCl siempre afecta algo la estructura, sobre todo, a la clinoptilolita presente en la mezcla, la cual no es de las zeolitas más resistentes al ácido. Los menores valores

de N_1 y V_1 de la CMTK son debidos al mayor radio catiónico del potasio que se coloca en posiciones que bloquea totalmente el acceso al canal "c" de la clinoptilolita y disminuye el acceso a los canales pequeños de la morde-nita.

Es de destacar también el caso de la CMTCa (Tabla 1) que presentó la menor capacidad de adsorción en los microporos (primera zona), y la mayor capacidad en la porosidad secundaria (segunda zona). Esto fue motivado por la baja estabilidad térmica de la clinoptilolita cálcica,²¹ debido a lo cual, se destruyó parte de la estructura cristalina del mineral a la temperatura de activación, lo que originó el aumento de la porosidad secundaria a costa de parte de la microporosidad.

Por último, al evaluar las posibilidades de cada forma catiónica para su uso en la adsorción del NH_3 , se puede observar que la CMTNa posee la mayor adsorción máxima y una energía característica de las más bajas por lo que debe ser la más ventajosa, pero en caso de bajas concentraciones la CMTMg debe ser superior debido a su elevado valor de energía característica.

Tabla 1. Adsorciones máximas (N_1 y N_2) en mmol/g, energías características (E_1 y E_2) en J/mol, Volúmenes de microporos (V_1 y V_2) en cm^3/g y adsorción total ($N_1 + N_2$) en mmol/g, del NH_3 a 273 K en las diferentes formas catiónicas de la zeolita Tasajera.

Muestra	N_1	N_2	E_1	E_2	V_1	V_2	Nt
CMTH	4,8	0,8	24 534	3 592	0,13	0,02	5,6
CMTNa	5,3	0,6	20 258	4 414	0,14	0,02	5,9
CMTK	3,6	1,0	26 662	4 935	0,09	0,03	4,6
CMTMg	4,7	0,7	28 357	4 681	0,13	0,02	5,4
CMTCa	2,9	1,6	19 745	4 049	0,08	0,03	4,5

CONCLUSIONES

La adsorción de NH_3 a 273 K en la zeolita del yacimiento Tasajera se puede describir con buena aproximación por la ecuación de dos términos de Dubinin-Radushkevich.

La baja estabilidad térmica de la clinoptilolita cálcica determina la disminución de la microporosidad y el aumento de la porosidad secundaria.

Para la eliminación de NH_3 en pequeñas concentraciones se debe utilizar la CMTMg, y para concentraciones mayores la CMTNa.

BIBLIOGRAFIA

1. Becker K.A., Kowalak S. **J. Chem. Soc. Faraday Trans.**, **82**, 2151-2154, 1986.
2. Spiewak B.E., Handy B.E., Sharma S. B., Dumesic J.A. **Catalysis Let.**, **23**, 207-213, 1994.
3. Stach H., Janchen J. **Zeolites**, **12** 152-154, 1992.
4. Janchen J., Peeters M. P. J., van Wolput J.H.M.C., Wolthuizen J. P., van Hooff J. H.C. **J. Chem. Soc. Faraday Trans.**, **90**, 1033-1039, 1994.
5. Martin A., Berndt H., Wolf U., Lucke B. **Catalysis Letters**, **14**, 359-371, 1992.
6. Jvoshcheev S.S., Zvieriev A.V. **Izv. Akad. Nauk SSSR**, **10**, 2187-2190, 1986.
7. Zvieriev A.V., Jvoshcheev S.S. **Izv. Akad. Nauk SSSR**, **10**, 2190-2194, 1986.
8. Dubinin M.M., Dzhinchardze A.A., Isirikian A.A. **Izv. Akad. Nauk SSSR**, **2**, 455-457, 1977.
9. Guerra Gómez A., López Labarta P. Uso de la Zeolita como Potenciador del Potasio en el Suelo Arrocero. V Simposio Nacional de Zeolitas, XIII Seminario Científico del Centro Nacional de Investigaciones Científicas, La Habana, 27 al 30 de junio de 2000.
10. Gandarilla J.E., Pérez D., Guerra A., Vento M. La Zeolita como Mejorador de Organopónicos. V Simposio Nacional de Zeolitas, XIII Seminario Científico del Centro Nacional de Investigaciones Científicas, La Habana, 27 al 30 de junio de 2000.
11. López Santa Cruz N., Arias Márquez E., Guerrero A. La Zeolita como Componente Mineral en Substratos para Plantas Ornamentales. V Simposio Nacional de Zeolitas. XIII Seminario Científico del Centro Nacional de Investigaciones Científicas, La Habana, 27 al 30 de junio de 2000.
12. Febles J.A., Soca M., Arias E. El Fertilisador en los Fertilizantes Químicos y su Respuesta en Diferentes Cultivos en México. V Simposio Nacional de Zeolitas. XIII Seminario Científico del Centro Nacional de Investigaciones Científicas, La Habana, 27 al 30 de junio de 2000.
13. Autie M.A., Villegas R. **Revista CENIC Ciencias Químicas**, **28**, 9-13, 1997.
14. Villegas R., Autie M.A. **Revista CENIC Ciencias Químicas**, **28**, 135-138, 1997.
15. Dubinin M.M., Radushkevich L.B. **DAN. SSSR**, **55**, 331, 1947.
16. Bering B.P., Dubinin M.M., Serpinsky V.V. **J. Coll. Int. Science**, **21**, 378-393, 1966.
17. Keltsev N. M. Osnovi Adsorbtsionnoi Tiejniki. Izd. Jimia, Moskva Cap. 2, 1984.
18. Dubinin M.M. Poristaia Structura y Adsorbtsionnaia Svoitsva Aktivnij Uglei. Izd. Boiennaia Akademia Jimichiskoi Zashchita, Moskva, 1965.
19. Autie M.A., **Revista CENIC Ciencias Químicas**, **29**, 153-154, 1998.
20. Autie M.A., **Revista CENIC Ciencias Químicas**, **32**, 23-25, 2001.
21. Tsitsishvili G.V., Dubinin M.M. Sintez Tseolitov es Raznozariadnimi Kationami. Izd. Metsnereba, Tbilisi Georgia, 1986.



RESULTADOS CIENTIFICOS DESTACADOS
MINISTERIO DE EDUCACION SUPERIOR DE CUBA

FERRITAS NANOCRISTALINAS TIPO M: UN PROCEDIMIENTO NOVEDOSO Y ECONOMICO PARA OBTENER UN MATERIAL DE AMPLIAS PERSPECTIVAS TECNOLOGICAS

Instituto de Materiales y Reactivos, Universidad de la Habana.

El desarrollo de sistemas magnéticos nanocristalinos es una tendencia actual por sus aplicaciones presentes y futuras dentro de las nanotecnologías. Nuevas terapias médicas, como la liberación sostenida de medicamentos localmente controlados y las imágenes de resonancia magnética con contraste aumentado, son algunas de esas posibles aplicaciones. A partir de materiales conocidos se busca desarrollar métodos de obtención que brinden de acuerdo con sus resultados, sistemas a escala nanométrica, donde las características microestructurales estén controladas. Los óxidos magnéticos como las ferritas, son potenciales candidatos para estos fines.

Al utilizar métodos novedosos de síntesis a baja y ultrabaja temperatura, se lograron sintetizar sistemas nanocristalinos de ferritas tipo M en los que se controla la distribución del tamaño de partícula, entre un mínimo de 7 nm (de celdas unidad) y 150 nm máximo. El nanomaterial obtenido está libre de fases secundarias que degradan las propiedades magnéticas y las partículas de hexaferritas que lo forman poseen una elevada perfección cristalina. Estas características hacen del nuevo material obtenido, un candidato para aplicaciones de punta en nanotecnología y hacen de los métodos de síntesis, una alternativa económica en esta rama de constante competencia.

El estudio y comprobación de los resultados se realizó utilizando técnicas de difracción de Rayos X, espectroscopia infrarroja, análisis térmico diferencial, microscopia electrónica de barrido con sistemas de microanálisis y mediciones magnéticas.

Los resultados se encuentran respaldados por una patente de invención concedida por la Oficina Cubana de la Propiedad Industrial en el 2002.