

CALORIMETRIA DE ADSORCION DE AGUA EN FORMAS Li^+ , Na^+ y K^+ DE UNA MORDENITA NATURAL

M. Autié Pérez y C. de las Pozas del Río.

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

Recibido: 12 de diciembre de 1995.

RESUMEN. Se determinaron los calores de adsorción de agua en una mordenita natural procedente del yacimiento Palmarito después de modificarla por intercambio catiónico con LiCl, NaCl y KCl. Los termogramas revelaron las diferentes interacciones de las moléculas de agua con los cationes, lo que se expresa a través de los diferentes valores de los calores diferenciales de adsorción. Los calores diferenciales dependen del tipo de catión presente 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. The mordenite was modified by cationic exchange with LiCl, NaCl and KCl. Thermograms showed interactions between water molecules and the cations. The interactions were shown by the values of differential adsorption heats which were shown to be different for each cation and for each of its positions in the solid structure.

INTRODUCCION

Una de las aplicaciones más importantes de las zeolitas, naturales o sintéticas, es su uso como desecante.¹⁻³ Por eso, son de interés las investigaciones que brindan información sobre la capacidad de adsorción, volumen de poros y calores de adsorción de los diferentes adsorbatos en estos sólidos. Sin embargo, son pocos los trabajos que se conocen sobre calores isostéricos y diferenciales de agua en zeolitas.

La mordenita es una de las zeolitas naturales más abundantes y posee dos sistemas de canales: los principales con dimensiones de 0,67 por 0,7 nm y los laterales o "nichos" con 0,29 por 0,57 nm. Cuba cuenta con yacimientos de este mineral que han sido objeto de diversas investigaciones.⁴⁻⁷

El objetivo del presente trabajo fue estudiar la influencia de los cationes Li^+ , Na^+ y K^+ sobre los calores diferenciales de adsorción del agua en la mordenita natural del yacimiento Palmarito, después de modificarla mediante intercambio catiónico.

MATERIALES Y METODOS

La muestra estudiada es una mordenita natural procedente del yacimiento Palmarito de Santiago de Cuba con composiciones química y de fases conocidas.⁴⁻⁷

La muestra se molió y tamizó, siendo seleccionada la fracción 0,8-0,4 mm, que fue sometida a intercambio catiónico con soluciones 1 mol/L de LiCl, NaCl y KCl, según metodologías establecidas en el laboratorio,⁷ lo que permitió obtener las formas monocatiónicas LiMP, NaMP y KMP respectivamente. Antes de efectuar las mediciones calorimétricas cada muestra fue activada a 673 K y $5 \cdot 10^{-3}$ mm Hg durante 12h.

Los calores diferenciales de adsorción (Q_d), se midieron en una celda calorimétrica acoplada a un sistema de adsorción líquido-volumétrico construido al efecto.^{8,9}

Los datos calorimétricos se procesaron mediante el programa Origin, obteniéndose las gráficas de Q_d vs. número de moléculas adsorbidas por celda elemental (NMA/CE).

RESULTADOS Y DISCUSION

Las tres formas catiónicas presentaron altos valores iniciales de Q_d (que disminuyen fuertemente después de las primeras moléculas adsorbidas) (Figuras 1, 2 y 3), los cuales son originados por la heterogeneidad energética de la red alrededor de los cationes, pues es conocido que el campo local debido a los cationes y la red, varía considerablemente a distancias de dimensiones moleculares.⁹

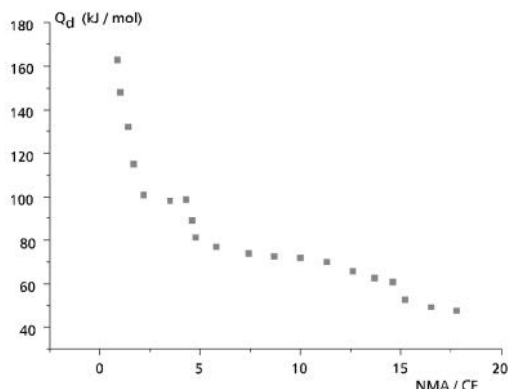


Fig. 1. Calores diferenciales de adsorción de agua en NaMP.

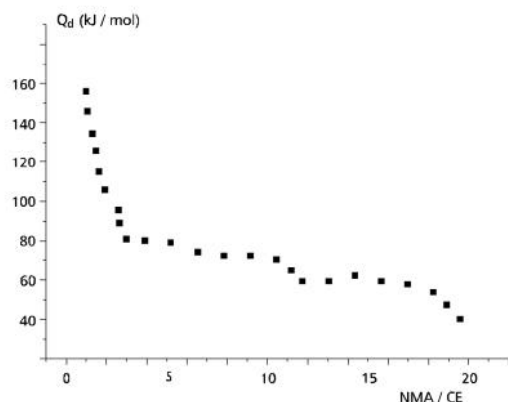


Fig. 2. Calores diferenciales de adsorción de agua en LiMP.

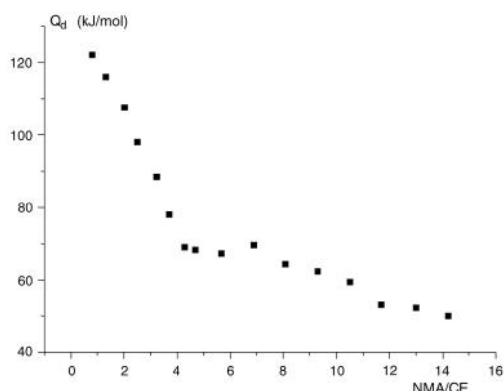


Fig. 3. Calores diferenciales de adsorción de agua en LiMP.

Es conocido que los canales laterales o "nichos" no son equivalentes desde el punto de vista energético, pues una parte de ellos contiene cationes sólo en los anillos internos de ocho miembros, otra sólo en los anillos que los comunican con los canales principales, otra en ambas posiciones, mientras que otros permanecen vacíos.¹⁰

Las pequeñas moléculas polares de agua deben adsorberse primero en los "nichos", al igual que el amoníaco,¹¹ en los espacios donde el campo es más intenso, ocupando posiciones de energía mínima. Esto fue confirmado por el orden de los Q_d iniciales (para 0,8 NMA/CE); 175, 163 y 122 kJ/mol para las LiMP, NaMP y KMP respectivamente, que están en orden inverso de los radios de estos cationes (0,068; 0,097 y 0,133 nm).¹²

La gráfica de la forma NaMP presentó dos platós, uno en los 100 kJ/mol y el otro en los 70 kJ/mol, los que debieron corresponder a la interacción de las moléculas de H_2O con los cationes Na^+ .

Es conocido que estos cationes ocupan las posiciones siguientes: cuatro en los sitios A dentro de los canales laterales, tres en los sitios D alae ntrada de los canales laterales y uno en los sitios E en los canales principales¹⁰⁻¹² y que por su radio catiónico no bloquean significativamente la entrada del agua.

El primer plató representa la interacción del agua (a partir de 2 MA/CE) con los cationes que ocupan los sitios A. El segundo plató que comienza alrededor de las 10M A/CE, aproximadamente 1 molécula/catión, debe representar la interacción de las moléculas de H_2O con los cationes que ocupan las posiciones D y E.

La posterior disminución de Q_d correspondió a la interacción del agua con los átomos de oxígenos ubicados en los diferentes sitios de la red cristalina y los complejos H_2O -catión, acercándose por último, al calor de condensación del H_2O .¹¹

La posición de los cationes Li^+ no fue conocida, pero en la gráfica de la forma LiMP aparecen dos platós indicando que al menos existen dos posiciones del Li^+ bien diferenciadas, posiblemente parecidas a las del Na^+ , pero con valores menores de Q_d debido a que el Li^+ por su pequeño radio, es en parte apantallado por los átomos de oxígeno de la red,

disminuyendo esto último, su interacción con el agua después de las primeras moléculas adsorbidas.

En la forma KMP al igual que en la forma NaMP, la posición de los cationes también fue conocida: 3,3 se ubican en el extremo dentro de los canales laterales, 3 alae ntrada de dichos canales, posiblemente de forma alternada para reducir la repulsión electrostática entre cationes y otros en un sitio de los canales principales.^{13,14} Sin embargo, en la gráfica de esta forma catiónica sólo aparece un plató en los 65-70 kJ/mol, indicando que el K^+ con su gran radio puede bloquear parcialmente la entrada a los "nichos" y hacer energéticamente más heterogéneo su interior. Por todo lo anterior, el plató debe reflejar fundamentalmente la interacción del agua con los cationes que están en los canales principales y alae ntrada de los "nichos". Para la parte final de la LiMP y la KMP son válidos los mismos argumentos que para la NaMP.

CONCLUSIONES

La calorimetría de adsorción de agua en la mordenita suministra información sobre las diferencias entre las heterogeneidades energéticas de las diferentes formas catiónicas estudiadas.

Los platós de calores diferenciales en las gráficas obtenidas experimentalmente corresponden a las interacciones del H_2O con los cationes según las posiciones que éstos ocupan en los canales y cavidades.

BIBLIOGRAFIA

1. Union Carbide Molecular Sieves for Selective Adsorption, BDH Laboratory Chemical Division, Poole, England, 1967.
2. Mirsalinov A.M., Muminov S.Z. and Aripov E.A. Proceedings of the Symposium on the Problems of Clinoptilolite Studies and Application, Editorial Metsniereba, Tbilisi, 155, 1974.
3. Malkin L.Sh., Paviashvili, V.M., Tsitsishvili V.M. and Andronikashvili T. G. Proceedings of the Soviet-Bulgarian Symposium on the Studies of Physico-Chemical Properties of Natural Zeolites. Editorial Metsniereba, Tbilisi, 315, 1979.
4. Roque R., Picart A., Autié M., Sosa J.A. y Hernández M. **KINAM**, 6, 101, 1984.
5. Autié M. y Roque R. **Revista CENIC de Ciencias Químicas**, 16, Número Especial, 129, 1985.
6. Autié M. y Roque R. **Revista Tecnológica**, XVII, 2, 3, 1987.
7. Autié M. **Revista Tecnológica**, XIX, 3, 13, 1989.
8. Villegas R. Efecto de la presencia de agua en la adsorción de CO_2 en una mordenita natural cubana. Trabajo de Diploma, Centro Nacional de Investigaciones Científicas, 1995.
9. Barrer R.M. Inclusion Compounds I., Academic Press, London, Cap. 6, 1984.
10. Mortier W.J. Compilation of extra framework sites in zeolites. Louven, Belgium, 1982.
11. Khvoshchev S.S. i Zverev A.V. Izv. Akad. Nauk, URSS, **Ser. Khim.**, 10, 2187, 1986.
12. Karapetians M.J. i Drakin S.I. Estructura de la sustancia, Editorial Mir, Moscú, Cap. 11, 1974.
13. Sefcik M.D., Schefer J. and Steja E. ACS Symposium Series, No. 40, Molecular Sieves-II, 344, 1977.
14. Mortier W.J. Proc. Conf. Nat. Zeolites, Tuscon, USA, 1976.