

Comunicación corta

DETERMINACIÓN DEL CALOR DIFERENCIAL DE ADSORCIÓN EN ZEOLITAS HOMOIÓNICAS. PARTE I: MORDENITAS SÓDICAS Y CÁLCICAS

C. de las Pozas, L.A.López Colado, Roque Malherbe y V.Zelenenko. Centro Nacional de investigaciones Científicas, Habana, Cuba

El Na y el Ca son los cationes de más probable localización en las mordenitas naturales, por lo que el conocimiento de su rol en la adsorción, tiene gran importancia fundamental y práctica, ya que permite hacer inferencias sobre la posición de estos cationes en la estructura; además desde el punto de vista práctico, es de interés conocer la energética del proceso de adsorción. En este trabajo se estudia la dependencia del calor diferencial de adsorción con el recubrimiento en mordenitas naturales cubanas MP, MC4 (tabla 1) en forma Na y Ca (NaMP, CaMP, NaMC4 y CaMC4); estas formas sódicas y cálcicas se obtuvieron de las zeolitas naturales intercambiándolas 5 veces a 100C y reflujo, con soluciones 3 Molar de NaNO_3 y $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$.

Los calores diferenciales de adsorción se obtuvieron por el método descrito anteriormente (1), o sea, el de medir el efecto térmico con termopares introducidos en la zeolita (en este experimento se dispusieron 5 termopares) y así obtener la dependencia ΔT (diferencia de temperatura entre el termos-

tato y la muestra) contra el tiempo y calcular el calor integral de acuerdo con la ecuación (2)

$$\Delta q_{\text{int}} = K \int_0^{t_0} \Delta T dt$$

donde k se determina con zeolitas sintéticas cuyos valores integrales están reportados (3).

El calor integral Δq_{int} se refiere a una cantidad adsorbida medida volumétricamente en el experimento (4). El calor diferencial de adsorción, se define como (5)

$$q_{\text{dif}} = \left[\frac{\Delta q_{\text{int}}}{\Delta n_a} \right]$$

y se reporta contra el recubrimiento $\theta = \frac{a}{a_0}$ donde a es la cantidad adsorbida y a_0 es la adsorción máxima determinadas a través de la ecuación de Dubinin (6)

$$\frac{a}{a_0} = \exp \left[- \frac{RT}{E} \ln \frac{P_0}{P} \right]^n$$

donde E es la energía característica de adsorción, P_0 la presión de vapor del adsorbato líquido a la temperatura del experimento y n una constante empírica. (n=1 en nuestro caso).

La mordenita tiene un sistema bidimensional de canales para la adsorción: uno de 12 miembros paralelo al eje cristalográfico c y de $6,95 \times 5,81 \text{ \AA}^2$ de apertura y otro de ocho miembros, paralelo al eje b y de $4,72 \times 3,87 \text{ \AA}^2$ de apertura que intercomunica a los canales de 12 miembros (7). El Na y el Ca se encuentran en la mordenita en 3 posiciones fundamentales: una bloqueando los canales de 8 miembros en la mitad del paso entre dos canales de 12 miembros (sitio I), otra en la ventana del canal de 8 miembros que da al canal de 12 miembros (sitio IV), y otra en el canal de 12 miembros (sitio VI) (8). La ocupación de estos sitios es para el Na^+ : 43% de los cationes en el sitio I, 36% en el sitio IV y 21% en el sitio VI (8). Para el Ca^{2+} , que tiene debido a su carga la mitad de cationes que tiene el Na^+ en la estructura, la ocupación es: 49% en el sitio I, 13% en el sitio IV y 19% en el sitio VI (el Ca puede ocupar otra posición que no

ocupa el Na y que tiene un 19% de ocupación (8)).

Los datos experimentales obtenidos se reportan en las figuras 1 y 2, donde se muestran los calores diferenciales de adsorción del NH_3 a 300K en las muestras NaMP, CaMP y NaMC4, CaMC4 respectivamente. Estos resultados indican que la interacción del Na con la molécula de NH_3 es mayor que la del Ca, lo cual se debe a la mayor cantidad de cationes de Na (= 8 por celda para el Na contra 4 por celda para el Ca como máximo) ya que las posiciones ocupadas y el % de ocupación es similar para ambos cationes.

La dependencia de q_{dif} con θ indica una zona de interacción muy fuerte al principio seguida de otra zona de interacción media que se estabiliza, finalizando en una caída. La zona de interacción fuerte debe de estar relacionada con la formación de algunos sitios ácidos de Broensted en la Zeolita; la zona de interacción media estabilizada es la interacción con los sitios catiónicos propiamente, siendo la caída provocada por la ocupación de sitios alejados de las posiciones catiónicas donde comienzan a predominar las interacciones entre las moléculas del adsorbato.

Tabla 1.

Composición elemental de las muestras naturales.

	MP	MC4
SiO_2	64.9	70.0
Al_2O_3	11.3	9
Fe_2O_3	2.7	3.7
CaO	4.2	5.1
MgO	0.7	0.3
Na_2O	1.7	0.8
K_2O	-	2.1
H_2O	15.5	16.0

Composición de fases

	Morde- nita	Clinopti- lolita	Otros
MP	75	10	15
MC4	85	-	15

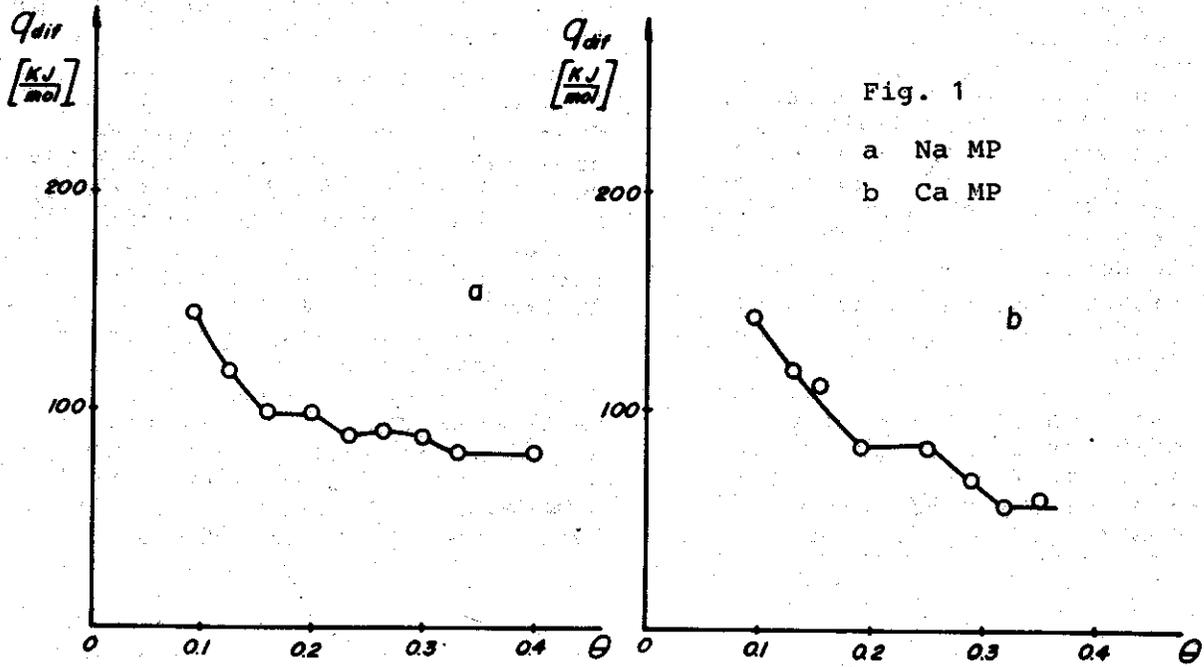


Fig. 1

a Na MP

b Ca MP

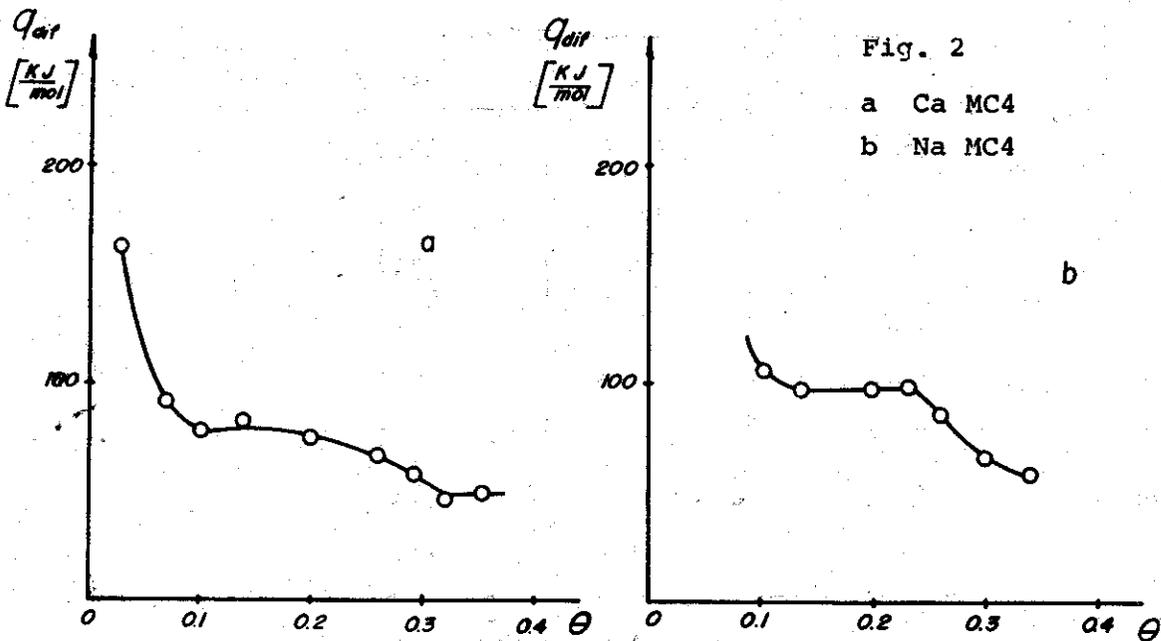


Fig. 2

a Ca MC4

b Na MC4

