
Efecto del tratamiento mecano-químico sobre la superficie de una mordenita natural cubana

Miguel-Armando Autié-Pérez^{1,2*}, Francisco-Jesús Mondelo-García¹, Rafael López-Cordero³.

¹Facultad de Ingeniería Mecánica. Dpto. Tecnología de Construcción de Maquinarias-TCM. Universidad Tecnológica de la Habana "José Antonio Echeverría". MES, la Habana, Cuba. ²Proyecto Caracterización Fundamental de Materiales Nacionales: Eliminación de Contaminantes Inorgánicos y Orgánicos de los Residuales. Universidad Tecnológica de la Habana "José Antonio Echeverría". MES, la Habana, Cuba. ³Centro de Investigaciones del Petróleo (CEINPET) Habana, Cuba.

Artículo recibido el 19 de agosto de 2019 y aceptado el 1 de octubre de 2019

Effect of the mechanochemical treatment on the surface of a natural Cuban mordenite

Abstract

A mordenite from the Palmarito deposit in the eastern region of the country underwent mecano-chemical treatment and the specific surface was determined by adsorption from N₂ to 77 K. To determine the effects of treatment, isotherm was obtained at 77 K from a sample under the same conditions, but without being treated. Calculations showed that the specific surface in the treated sample increased, relative to the untreated, by more than double. It is concluded that mecano-chemical treatment of the mineral may be desirable before undergoing further modifications.

Key words: Mordenite, Natural Zeolite, Mecano-chemical, Specific Surface.

Resumen

Una mordenita del yacimiento Palmarito de la región oriental del país fue sometida a tratamiento mecano-químico y se le determinó la superficie específica por adsorción de N₂ a 77 K. Para determinar los efectos del tratamiento se obtuvo la isoterma a 77 K de una muestra en las mismas condiciones, pero sin ser sometida al tratamiento. Los cálculos mostraron que la superficie específica en la muestra tratada aumentó, respecto a la no tratada, en más del doble. Se concluyó que puede ser conveniente el tratamiento mecano-químico del mineral antes de ser sometido a otras modificaciones.

Palabras claves: Mordenita, Zeolita Natural, Mecano-química, Superficie Específica.

Introducción

Como es conocido las zeolitas naturales son recursos naturales no renovables que pertenecen al grupo de los minerales no metálicos. Entre los minerales no metálicos de Cuba hay numerosos yacimientos de zeolitas con grandes cantidades de mordenitas y clinoptilolitas que han sido objeto de diferentes estudios desde fines del siglo pasado (Autie y Diaz, 1978; Roque *et al.*, 1983; Roque *et al.*, 1984; Autié *et al.*, 1984; Autié y Roque, 1984) y que en el presente siglo aún se continúan

investigando con gran interés (Moreno-Tost *et al.*, 2004; Moreno-Tost *et al.*, 2005; Autié-Castro *et al.*, 2008; Garcia-Basabe *et al.*, 2010; Rivera *et al.*, 2011; Rivera *et al.*, 2013). Además, también existen numerosos yacimientos de vidrios volcánicos que actualmente se están estudiando para diversas aplicaciones como la purificación de las aguas contaminadas con metales pesados y colorantes, y también para la separación de las parafinas ligeras del petróleo (Blanco-Flores *et al.*, 2014; Ortega-Hernández *et al.*, 2016; Fernández-Hechevarría *et al.*, 2017; Autié-Pérez *et al.*, 2018;

*Autor de correspondencia.

E-mail: aautie@gmail.com

ISSN 2594-0384 (Electrónica)

Cecilia *et al.*, 2018).

En los trabajos consultados se encontró que para la modificación de las características de las zeolitas naturales los procedimientos más utilizados son el intercambio catiónico y el tratamiento con ácido. Pero en la revisión bibliográfica realizada no se han encontrado referencias relacionadas con los efectos del tratamiento mecano-químico sobre las características superficiales de la clinoptilolita y la mordenita natural cubana. Por eso, en el presente trabajo se hizo un estudio inicial por medio de la adsorción de N₂ a 77 K de los efectos antes mencionados al tratar la mordenita natural cubana por el método mecano-químico, ya que puede ser un método relativamente barato y sencillo para variar o mejorar las características antes mencionadas.

Materiales y métodos

La muestra estudiada fue un mineral en trozos procedente del yacimiento Palmarito (MPNat) de la provincia Santiago de Cuba cuya composición de facés y contenido en peso de mordenita, determinado por un conjunto de métodos establecidos en el laboratorio, fue de 85 ± 10 % (Moreno-Tost *et al.*, 2004). El mineral se molió para tomar la fracción 0.25-0.643 mm. El tratamiento mecano-químico se efectuó a una porción de esa fracción de MPNat antes mencionada. Posteriormente el mineral se molió de forma manual con un mortero durante 10 minutos adicionando agua hasta obtener una mezcla homogénea. La muestra así obtenida (denominada MPNatMQ) se depositó en una cápsula de vidrio y se secó en estufa toda la noche a 378 K. Posteriormente la muestra aglutinada debido al tratamiento se molió y tamizó nuevamente separándose en dos fracciones: una entre 0.25 y 0.63 mm, y la otra menor que 0.25 mm. A continuación, se tomaron 3 gramos de la muestra de fracción 0.25-0.63 mm para los estudios y comparaciones posteriores. Por último, el mineral se pesó y activó a 573 K por 8 horas en un equipo de adsorción Micromeritics ASAP 2020 en el que se obtuvieron las isotermas de N₂ a 77 K. Para apreciar los efectos del tratamiento sobre la superficie del mineral natural (MPNat) se obtuvieron las isotermas de N₂ a 77 K a la fracción 0.25-0.63 mm del mismo sin someterlo a tratamiento mecano-químico. Las isotermas

experimentales se ajustaron por el modelo de BET con cuyos resultados se pudieron deducir conclusiones de interés sobre las variaciones de las características superficiales del mineral debido al tratamiento mecano-químico.

Resultados y discusión.

La isoterma de adsorción de la MPNat inicialmente no presentó un codo perceptible por lo que, al eliminar el primer punto, se consideró como del Tipo III de la clasificación de la IUPAC (IUPAC 1986).

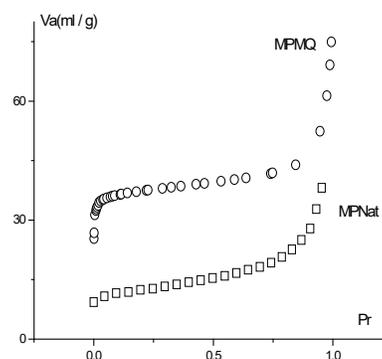


Figura 1. Isotermas de adsorción de N₂ a 77 K en MPNat y MNatMQ.

En cambio, la isoterma de adsorción de la MPNatMQ mostró un codo inicial muy bien definido seguido por una elevación suave continua, por lo que se estimó que perteneció al Tipo II de la misma clasificación.

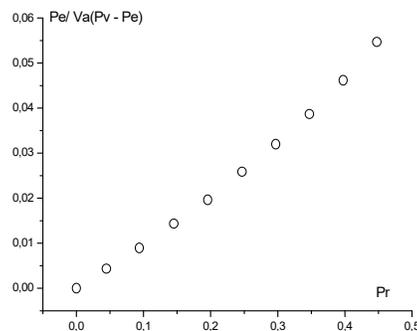


Figura 2. Isoterma de adsorción de N₂ a 77 K en MPNat en coordenadas de BET.

Lo anterior se observó muy bien en la figura 1, donde además quedó claro que los valores de las cantidades adsorbidas para cada valor de la presión de equilibrio fueron siempre mayores para la MPNatMQ.

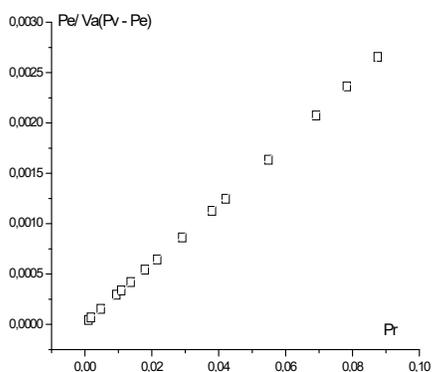


Figura 3. Isoterma de adsorción de N₂ a 77 K en MPNatMQ en coordenadas de BET.

Cuando las isotermas experimentales se representaron en coordenadas de BET (Figuras 2 y 3) sus gráficos fueron líneas rectas con R=0.99057 y R=0.99976 y las superficies específicas determinadas a partir de los parámetros de las rectas correspondientes fueron 37.5 y 92.4 m²/g para la MPNat y MPNatMQ respectivamente (Tabla 1).

Tabla 1.- Volumen de la mono-capa (Vm) en cm³/g, superficie específica (Se) en m²/g, y coeficiente de regresión (R), de las rectas obtenidas por el modelo de BET para las MPNat y MPNatMQ obtenidas por adsorción de N₂ a 77 K.

Muestra	Vm	Se	R
MPNat	8.57	37.5	0.99057
MPMQ	33.36	92.4	0.99976

Aquí hay que considerar:

1. Que son conocidas las dificultades que presentan para el N₂ a 77 K, el acceso al interior de los micro-poros de los sólidos micro-porosos como las zeolitas (Rodríguez-Reinoso, 1991).
2. Entonces es de suponer que los valores obtenidos corresponden solo a las “superficies externas, o superficies exteriores” a los micro poros de las muestras.
3. Por lo anterior, para determinar los volúmenes

de micro-poros del mineral se tendrán que obtener las isotermas de adsorción de otro vapor en condiciones experimentales adecuadas, por ejemplo, la adsorción de CO₂ a 273 K (Rodríguez-Reinoso, 1991).

Pero es de destacar que solamente con el tratamiento mecano-químico la superficie específica aumentó en casi 2,5 veces (Tabla 1). Esto puso de manifiesto que con el tratamiento se abrió el acceso del N₂ a 77 K a sitios que en el mineral original fueron bloqueados posiblemente debido al aglutinamiento sufrido por el mineral durante su proceso de formación y permanencia en el yacimiento y la presencia de las impurezas acompañantes.

Lo anterior indicó que resultaría ventajoso el tratamiento mecano-químico del mineral antes de someterlo a otra modificación, por ejemplo, el intercambio catiónico.

Conclusiones

El tratamiento mecano-químico abrió el acceso del N₂ a 77 K a sitios que en el mineral sin tratamiento mecano-químico estaban bloqueados.

Con el tratamiento mecano-químico la superficie específica aumentó en casi 2,5 veces respecto a la del mineral sin tratamiento.

Por las dos conclusiones anteriores se deduce que puede ser conveniente el tratamiento mecano-químico del mineral antes de ser sometido a otra modificación.

Referencias

Autié, M.; Díaz, A. (1978). Descripción del Comportamiento de Zeolitas Naturales Cubanas Modificadas para su Utilización como Tamices Moleculares. Inform. Técnicas, 5, 3-9.

Autié, M.; de las Pozas, A.; Lesmes, L. (1984). Estudio de la Adsorción del H₂S y H₂O en la Zeolita del Yacimiento Tasajera. Serie Geológica, 4, 81-96.

Autié, M.; Roque, R. (1984). Evaluación de una Zeolita Natural Cubana como Adsorbente para la Eliminación del CO₂ y el Vapor de Agua. Serie Geológica, 4, 97-108.

Autié-Castro, G.; Guerra-Echegarrúa, M.; Autié-Pérez, M.; Moreno-Tost, R.; Rodríguez-Castellón, E.; Jiménez-López, A. (2008). Adsorption Properties of natural and Cu(II), Zn(II), Ag(I) exchanged Cuban mordenites. Microporous and Mesoporous Materials 108: 325-332.

Autié-Pérez, M.; Infantes-Molina, A.; Cecilia, J. A.; Labadie-

- Suárez, J. M.; Rodríguez-Castellón, E. (2018). Separation of Light Liquid Paraffin C₅-C₉ with Cuban Volcanic Glass Previously Used in Copper Elimination from Water Solutions. *Appl. Sci.* 8: 295.
- Blanco-Flores, A.; Ortega-Hernández, Luis I.; Dueñas-Moreno, J.; Batista-González, R.; Páez, R.S.; Autié-Pérez, M.A. (2014). Remoción de plomo (II) en vidrio volcánico y propuesta de adsorbedor por etapas. *Rev. Int. Cont. Ambiental.* 30 (2) 167-175.
- Cecilia, J.A.; Autié-Pérez, M.A.; Labadie-Suarez, J.M.; Rodríguez-Castellón, E.; Infantes-Molina, A. (2018). Volcanic Glass and its Uses as Adsorbents. Chapter 11 of *Vulcanoes*, pp 239-259.
- Fernández-Hechevarría, H.M.; Labadie-Suárez, J.M.; Santamaría-González, J.; Infantes-Molina, A.; Autié-Castro, G.; Cavalcante Jr, C.L.; Rodríguez-Castellón, E.; Autié-Pérez, M. (2015). Adsorption and Separation of propane and propylene by Cuban natural volcanic glass. *Materials Chemistry and Physics.* 168 : 132-137.
- Fernández-Hechevarría, H.; Cecilia, J.A.; Garrudo-Guirado, M.I.; Labadie-Suarez, J.M.; Contreras-Larios, J.L.; Autié-Pérez, M.A.; Rodríguez-Castellón, E. (2017). Characterization and use of a Cuban mineral in elimination of crystal violet from aqueous solution. *International Journal of Animal, Plant and Environmental Science*, 6(2) : 177-187.
- García-Basabe, Y.; Rodríguez-Iznaga, I.; de Menorval, L.Ch.; Llewellyn, P.; Maurin, G.; Lewis, D.W.; Binions, R.; Autié, M.A.; Ruiz-Salvador, R. (2010). Step-wise dealumination of natural clinoptilolite: Structural and physicochemical characterization. *Microporous and Mesoporous Materials* 135: 187-196.
- IUPAC. (1985). Definitions, *Pure and app. Chem.*, 57(4): 603-619.
- Moreno-Tost, R.; Santamaría-González, J.; Rodríguez-Castellón, E.; Jiménez-López, A.; Autié, M.; González, E.; Carreras-Glacial, M.; de las Pozas, C. (2004). Selective Catalytic Reduction of nitric oxide by ammonia over Cu-exchanged Cuban Natural Zeolites. *Applied Catalysis B: Environmental*, 50: 279-288.
- Moreno-Tost, R.; Santamaría-González, J.; Rodríguez-Castellón, E.; Jiménez-López, A.; Autié, M.A.; Carreras-Glacial, M.; Autié-Castro, G.; Guerra, M. (2005). Selective Catalytic Reduction of Nitric Oxide by Ammonia over Ag and Zn exchanged Cuban Natural Zeolites. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 631: 2253-2257.
- Ortega-Hernández, L.I.; Fernández-Hechevarría, H.M.; López-Cordero, R.; Autié-Pérez, M.A.; Infantes-Molina, A.; Rodríguez-Castellón, E. (2016). Cu²⁺ Removal from aqueous solutions with a Cuban volcanic glass mineral. *International Journal of Plant, Animal and Environmental Science.* 6(1): 174-183.
- Rivera, A.; Farias, T.; de Menorval, L.Ch.; Autié-Castro, G.; Yee-Madeira, H.; Contreras, J.L.; Autié-Pérez, M. (2011). Acid natural clinoptilolite: Structural properties against adsorption/separation of n-paraffins. *Journal of Colloid and Interface Science* 360: 220-226.
- Rivera, A.; Farias, T.; de Menorval, L.Ch.; Autié-Pérez, M.; Lam, A. (2013). Natural and Sodium Clinoptilolites Submitted to Acid Treatments: Experimental and Theoretical Studies. *J. Phys. Chem. C.* 117: 4079-4088.
- Rodríguez-Reinoso, F. (1991). Controlled gasification of carbon and pore structure development: in *Fundamental Issues in Control of Carbon Gasification Reactivity*, J. Lahaye and P. Ehrburger Editors., Kluwer Academic Publishers. 533-571.
- Roque, R.; Picart, A.; Autié, M. (1983). Corrección a la Ecuación de la Cinética de la Adsorción en Sólidos Microporosos. *Revista Cubana de Física*, III, 147-50.
- Roque, R.; Díaz, C.; Autié, M. (1983). Estudio del Hierro en una Zeolita Natural Cubana por Efecto Moosbauer. *KINAM (México)*, 5: 59-64.
- Roque, R.; Autié, M.; Picart, A. (1984). Isoterma de Adsorción en Sólidos Micro-porosos Cristalinos. *Revista Cubana de Física*, IV, 5-11.