

---

## Efectos del tratamiento mecano-químico con $\text{CuCl}_2$ sobre la porosidad de una mordenita natural cubana

Miguel A. Autie-Pérez<sup>1, 2\*</sup>, Francisco J. Mondelo-García<sup>1</sup>, Rafael López-Cordero<sup>3</sup>, Daniel Díaz-Batista<sup>1</sup>, Rafael Collazo-Cancellor<sup>1</sup>, Urbano Ordoñez-Hernández<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Facultad de Ingeniería Mecánica. Dpto. de Tecnología de Construcción de Maquinarias - TCM. Universidad Tecnológica de La Habana UTLH-CUJAE, La Habana, Cuba

<sup>2</sup>Proyecto: 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.

<sup>3</sup> Centro de Investigaciones del Petróleo (CEINPET), La Habana, Cuba.

Artículo recibido 27 de marzo de 2020 y aceptado 10 de abril de 2020

---

*Effects of the mechanical-chemical treatment with  $\text{CuCl}_2$  on the porosity of a natural Cuban Mordenite.*

### Abstract

The porosity characteristics and  $\text{CuCl}_2$  retention of a natural Cuban Mordenite of Palmarito deposit were determined by being treated with different proportions of  $\text{CuCl}_2$ . The amounts of  $\text{CuCl}_2$  retained by the solid were calculated by measuring the concentration of the  $\text{CuCl}_2$  solutions by visible UV photo-colorimetry with a wavelength of 600 nm. The studies of the mineral pore volume variations were determined by calculating the pore volume of each sample by the adsorption isotherms of  $\text{N}_2$  at 77 K by the Dubinin Filling Micropore Volume Theory method. From the experimental results it could be concluded that: The amount of  $\text{CuCl}_2$  retained by the MPCu0,1-04 compound increased linearly as the amount of  $\text{CuCl}_2$  added to the natural Mordenite increased. After the mechano-chemical treatment, part of the  $\text{CuCl}_2$  is retained with such force in the mineral that it can withstand the extraction with  $\text{H}_2\text{O}$ . The pore volume value of the natural Mordenite treated with mechano-chemistry without  $\text{CuCl}_2$ , was approximately four times the pore volume of the natural Mordenite not treated with mechano-chemistry. The mean pore dimensions of the Mordenite originated during the mechano-chemical process were larger compared to those of the natural Mordenite. The pore volume value of the mechano-chemical treated natural Mordenite with  $\text{CuCl}_2$  were in all cases more than twice that of the natural Mordenite, but less than the pore volume value of the mechano-chemical treated natural Mordenite without  $\text{CuCl}_2$ . In general, with the mechano-chemical treatment, the pore volumes and pore dimensions of the natural Mordenite can be varied.

*Key words:* mordenite, natural zeolite, mechano-chemical, porosity,  $\text{CuCl}_2$  retention.

### Resumen

Se determinaron las características superficiales y la retención de  $\text{CuCl}_2$  de una mordenita natural cubana, después de tratarse con diferentes proporciones de  $\text{CuCl}_2$ . Las cantidades de  $\text{CuCl}_2$  retenidas por el sólido se calcularon midiendo la concentración de las disoluciones de  $\text{CuCl}_2$  por foto-colorimetría UV-visible con una longitud de onda de 600 nm. Los estudios de las variaciones de la porosidad se determinaron calculando los volúmenes de poro de cada muestra mediante las isotermas de adsorción de  $\text{N}_2$  a 77 K utilizando la Teoría del Llenado Volumétrico de Microporos de Dubinin. De los resultados experimentales se pudo concluir que: La cantidad de  $\text{CuCl}_2$  retenidas por el compuesto MPCu01-04, aumentó linealmente al aumentar la cantidad de  $\text{CuCl}_2$  añadida a la mordenita natural. Después del tratamiento mecano-químico, parte del  $\text{CuCl}_2$  se retiene

---

\*Autor de correspondencia

Email: aautie@gmail.com

ISSN 2594-0384 (Electrónica)

DOI: <https://doi.org.1033154/rln.2020.01.03>

con tal fuerza en el mineral que él mismo puede resistir la extracción con el H<sub>2</sub>O. El valor del volumen de poros de la mordenita natural tratada con mecano-química sin CuCl<sub>2</sub>, fue aproximadamente cuatro veces el volumen de poros de la mordenita natural sin tratar. Las dimensiones medias de los poros de la mordenita natural originados durante el proceso mecano-químico fueron mayores en comparación con los de la no tratada. El valor de volumen de poro de la mordenita natural tratada con mecano-química con CuCl<sub>2</sub> fue en todos los casos más del doble que la mordenita natural, pero menor que el valor de volumen de poro de la mordenita natural tratada con mecano-química sin CuCl<sub>2</sub>. En general con el tratamiento mecano-químico se pueden variar las dimensiones y volúmenes de los poros de la mordenita natural.

*Palabras claves:* mordenita, zeolita natural, mecano-química, porosidad, retención de CuCl<sub>2</sub>.

## Introducción

En Cuba existen numerosos yacimientos de minerales no metálicos como vidrio volcánico, tobas vítreas, paligorskita, bentonita etc. (Batista-González *et al.*, 2001), de los cuales los dos primeros, recientemente se han estudiado en trabajos relacionados con la eliminación de contaminantes de las aguas como metales pesados y colorantes (Blanco-Flores *et al.*, 2009; Blanco-Flores *et al.*, 2011; Garrudo-Guirado, 2015; Blanco-Flores *et al.*, 2014; Fernández-Echevarría *et al.*, 2017). También existen yacimientos de zeolitas, fundamentalmente clinoptilolita y mordenita o mezcla de ambas que se comenzaron a estudiar desde las décadas de los 70 del siglo pasado (Autie y Díaz, 1978), y actualmente se continúan investigando sus posibles aplicaciones.

La mordenita y clinoptilolita naturales cubanas y sus modificaciones han sido estudiadas como adsorbentes o separadores de gases de CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub>, así como en la reducción catalítica selectiva de óxido nítrico en presencia de amoníaco (Autié-Castro *et al.*, 2008; García-Basabe *et al.*, 2010; Rivera *et al.*, 2011; Rivera *et al.*, 2013; Labadie *et al.*, 2015). Se conoce también el efecto del tratamiento mecano-químico sobre la superficie de una muestra de mordenita natural (Autie *et al.*, 2019), pero no se conocen publicaciones relacionadas con la influencia del tratamiento mecano-químico con compuestos metálicos sobre la retención de dichos compuestos y las características porosas del mineral modificado.

Por todo lo anterior, el objetivo del presente trabajo fue estudiar la retención y características porosas de la mordenita del yacimiento Palmarito (MPNat), después de modificada por tratamiento mecano-químico con diferentes proporciones de CuCl<sub>2</sub>, para posibles aplicaciones futuras; y aunque se conocen

las características de esa zeolita como catalizadores y como adsorbentes al modificarla con algunos metales por intercambio catiónico (Moreno-Tost *et al.*, 2004; Moreno-Tost *et al.*, 2005), debido a la diversidad de los minerales, incluso dentro de un mismo yacimiento, se requiere una caracterización adecuada de cada lote para su utilización para un fin determinado

## Materiales y Métodos

La muestra estudiada fue un mineral procedente del yacimiento Palmarito (MP), de la provincia Santiago de Cuba cuyo contenido en peso de mordenita, determinado por un conjunto de métodos establecidos en el laboratorio fue de  $85 \pm 10$  % de carbonatos, vidrio volcánico, cuarzo etc. (Moreno-Tost *et al.*, 2004). El mineral en trozos se molió y se seleccionó la fracción 0.25-0.63 mm, la que se denominó MPNat. De la MPNat se tomaron 7 porciones de 3g cada una, una de esas porciones se mantuvo sin modificar (MPNat), una segunda porción se sometió a tratamiento mecano químico sin CuCl<sub>2</sub> (MPNatMQ), y las cinco restantes se mezclaron con relación de 0.1, 0.2, 0.3, 0.4 y 0.5 g de CuCl<sub>2</sub> 2H<sub>2</sub>O por cada gramo de mineral (MP 0.1CuCl<sub>2</sub>--0.5 CuCl<sub>2</sub> respetivamente), después de lo cual cada una se molió manualmente durante 10 minutos con adición de agua para obtener una mezcla homogénea.

Las mezclas así obtenidas se depositaron en cápsulas de vidrio y se secaron en estufa toda la noche a 378 K. Posteriormente, las muestras aglutinadas debido al tratamiento y secado, fueron molidas y tamizadas para nuevamente seleccionar la fracción entre 0.25 y 0.63 mm de cada una. Por último, se tomaron porciones de MPNat, MPNatMQ y MP 0.1CuCl<sub>2</sub>--0.5 CuCl<sub>2</sub> de 3 gramos cada una, se le añadió agua a cada muestra, se agitó cada

porción durante 10 min, se dejó reposar 1 hora a temperatura ambiente (298 K), se filtró y a la solución obtenida se le determinó la concentración por foto-colorimetría en la región visible del espectro para lo cual se utilizó la longitud de onda de 600nm.

El procedimiento de extracción se repitió tres veces consecutivas a cada muestra. La cantidad de moles extraídos (Me) de  $\text{CuCl}_2$  obtenidas en cada extracción se determinó mediante la expresión.

$$Me = C \times V / m \quad (1)$$

Donde C es la concentración en M/L determinada por foto-colorimetría, V es el volumen de la disolución en litros y m es el peso de zeolita. El total de moles/g extraídos se determinó sumando las tres cantidades extraídas y la cantidad retenida fue la diferencia entre los moles añadidos al sólido inicialmente y la suma de las tres extracciones, referidos a un gramo de mineral previamente corregido.

Para la determinación de C en (1) el fotocolorímetro se calibró previamente mediante la preparación de disoluciones de 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5 M/L de  $\text{CuCl}_2$ , a cada una de ellas se le midió la absorbancia después de lo cual se representó gráficamente la concentración en función de la absorbancia. Para los cálculos de los moles de  $\text{CuCl}_2$  añadidos y retenidos se realizaron las correcciones del contenido de  $\text{H}_2\text{O}$  al  $\text{CuCl}_2$  y a la MPNat y esta última se consideró con un 85 % de mordenita y un 15 % de  $\text{H}_2\text{O}$ . Al final se representó en un gráfico la cantidad de moles de  $\text{CuCl}_2$  retenida en función de la cantidad de moles añadidos inicialmente por gramo de mordenita.

Después de las extracciones el sólido se secó en estufa a 378 K, se dejó enfriar hasta temperatura ambiente, se pesó y se activó a 523 K por 8 horas en un equipo de adsorción Micromeritics ASAP 2020, en el que se obtuvieron las isothermas de  $\text{N}_2$  a 77 K. Para analizar los efectos del  $\text{CuCl}_2$  cobre sobre el valor de las porosidades se aplicó la (TLIVMD), a las isothermas obtenidas de  $\text{N}_2$  a 77 K a las muestras de MPNat y MPNatMQ, con diferentes contenidos de  $\text{CuCl}_2$ . Como es conocido la (TLIVMD) se aplicó inicialmente al estudio de los carbones activados micro-porosos (Dubinin *et al.*, 1947), y también ha mostrado su utilidad práctica, en los estudios de otros sólidos porosos y micro-porosos como son las arcillas, zeolitas y carbones (Bering *et*

*al.*, 1966).

La Teoría del Llenado Volumétrico de Microporos de Dubinin (TLIVMD), también ha sido utilizada por nosotros en los estudios de la evaluación de hexaciano-ferrato de cadmio como material microporoso, en la determinación de la naturaleza microporosa de los nitroprusiatos en los metales de transición y en el comportamiento de los ferricianuros de los metales de transición como materiales microporosos (Balmaseda, 2002; 2003; 2006). Aunque se le hacen algunos señalamientos, es la más utilizada para la determinación de los volúmenes de microporos de los adsorbentes en general. Dicha teoría, que empleó elementos de la Teoría del Potencial de Polany, tiene un fundamento termodinámico y su ecuación fundamental se puede expresar como:

$$Na = Nm \exp [-(A/\beta Ec)^n] \quad (2)$$

En (2):

$$A = RT \ln (Pv / Pe) \quad (3)$$

Esta expresa la variación de energía libre de Gibbs con signo menos, tomando como estado de referencia el del líquido que se encuentra a la temperatura T en equilibrio con su vapor saturado a una presión Pv. Na es el número de moles adsorbidos para cada presión de equilibrio Pe y Nm es la adsorción máxima a la temperatura del experimento.

Los parámetros de la ecuación (2) son la adsorción máxima Nm, la energía característica de adsorción del vapor estándar Eo, que es frecuentemente el benceno;  $\beta$  es el coeficiente de semejanza, determinado al igual que Pv por la naturaleza del vapor que se adsorbe, y el índice de heterogeneidad n. Si n es diferente de dos entonces (2) se convierte en la ecuación de Dubinin-Astajov de aplicación más general (Behring *et al.*, 1966).

Cuando  $n = 2$  se tiene la ecuación de Dubinin-Radushkievich (DR), que queda como un caso particular y que fue la primera que se publicó y aplicó a los carbones activados (Dubinin *et al.*, 1947). Cuando (2) se representa gráficamente en coordenadas de Dubinin con  $n=2$  [ $\ln Na$  vs.  $(\ln Pv/Pe)^2$ ] se obtendrá una recta (si la teoría es aplicable). Del intercepto y la pendiente de dicha recta se determinan la adsorción máxima Nm y la energía característica Ec respectivamente.

Considerando la fase adsorbida como un líquido con volumen molar  $v^*$  ( $\text{cm}^3/\text{mmol}$ ) a la temperatura absoluta  $T$  y multiplicando ambos miembros de la ecuación (2) por  $v^*$  se obtiene la expresión

$$W = W_0 \exp [-(A/\beta Ec)^n] \quad (4)$$

(4) es otra forma de expresar (2), donde  $W$  ( $\text{cm}^3/\text{g}$ ) es el volumen de micro-poros llenado a la temperatura  $T$ ,  $Pr = Pe / Pv$  y  $W_0$  ( $\text{cm}^3/\text{g}$ ) es el volumen total de micro-poros del adsorbente.

## Resultados y discusión

### Retención de $\text{CuCl}_2$ .

Las mediciones de las disoluciones preparadas para la calibración del colorímetro mostraron que en el intervalo de concentraciones utilizado la dependencia de la concentración ( $C$ ) respecto de la Absorbancia ( $Abs$ ) se ajustó a una recta con regresión  $R = 0.998$  (Figura 1).

Su ecuación fue:

$$C = 7.72 \times 10^{-3} + 1.73 \times Abs \quad (5)$$

A partir de (5) se determinaron las concentraciones de  $\text{CuCl}_2$  de las disoluciones extraídas del sólido.

Los resultados de las extracciones mostraron que con el proceso mecano-químico aumentó la cantidad de  $\text{CuCl}_2$  retenida al aumentar la relación  $\text{CuCl}_2$ -Mineral, y aunque en por cientos las retenciones disminuyeron, la relación entre lo añadido inicialmente y lo retenido después de tres extracciones aumentó linealmente hasta la adición de 0.4 g. El punto 0.5 g se desvió algo de la linealidad, debido posiblemente al comienzo de la saturación de la superficie del sólido con lo retenido. Además, al añadir 0.5 g de  $\text{CuCl}_2$  la cantidad retenida aumentó en más de tres veces en comparación con lo retenido al añadir 0.1 g de  $\text{CuCl}_2$  (Tabla 1, Figura 2).

Si se lograra extraer el total del  $\text{CuCl}_2$  añadido en los tres gramos de MPCu0.5 con solo 10 ml de  $\text{H}_2\text{O}$  de la primera extracción se hubiera tenido una disolución con una concentración de 1.23 M/L que es muy inferior al valor de la solubilidad de esa sal (5.70 M/L) en  $\text{H}_2\text{O}$  a 298 K (Karapetians y Draking, 1974). Sin embargo, después de realizadas tres

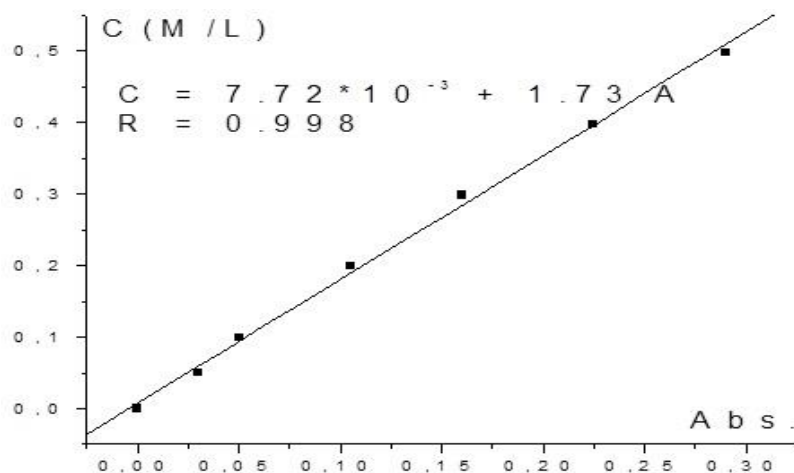
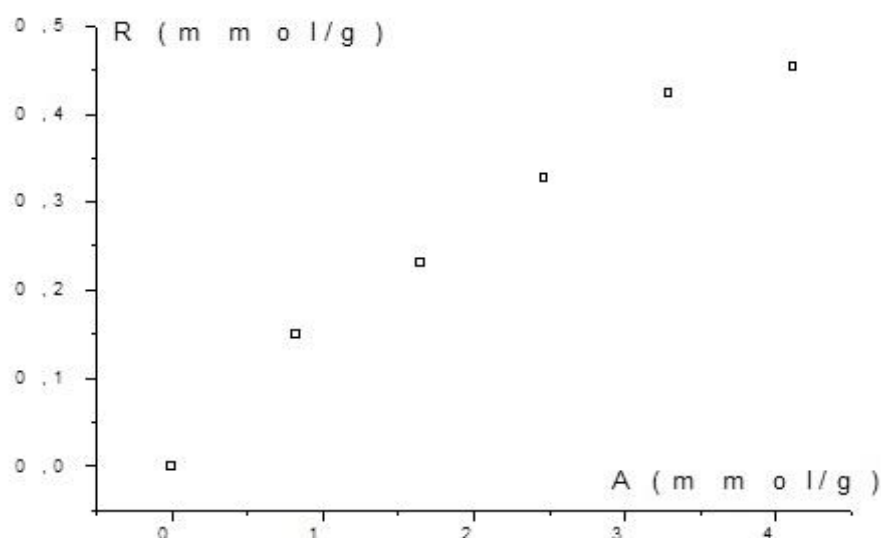


Figura 1.-Curva de calibración: Concentración del  $\text{CuCl}_2$  ( $C$ ) en función de la absorbancia ( $Abs$ ).

Tabla 1.- ( $G_1$ ), gramos de  $\text{CuCl}_2+2\text{H}_2\text{O}$  añadidos a un gramo de MPNat; ( $M_1$ ), moles de  $\text{CuCl}_2$  añadidos por gramo de mordenita; ( $M_2$ ) moles retenidos por gramo de mordenita después de las tres extracciones.

$G_1$	$M_1 \times 10^{-3}$	$M_2 \times 10^{-3}$
0.1	0.822	0.149
0.2	1.646	0.231
0.3	2.468	0.327
0.4	3.291	0.424
0.5	4.113	0.454



**Figura 2.-Milimoles de  $\text{CuCl}_2$  retenidos (R) por las MPNat después de tres extracciones, en función de los moles de  $\text{CuCl}_2$  añadidos inicialmente (A).**

extracciones aun quedó sal retenida, lo que fue una prueba de que la interacción de una parte del  $\text{CuCl}_2$  con el mineral fue tan fuerte que este último fue capaz de retener al primero y competir con el agua en los procesos de extracción.

#### *Adsorción de nitrógeno.*

Las isothermas de adsorción de las muestras MPNat y MPNatMQ se diferenciaron bastante. La de la MPNat mostró un codo inicial algo cerrado seguido de una pendiente casi lineal hasta  $\text{Pr} \approx 0.6$  y por último una elevación brusca, típica de la condensación capilar. En cambio, el codo de la MPNatMQ fue mucho más abierto, la zona de linealidad presentó una pendiente mayor hasta  $\text{Pr} \approx 0.8$ . A partir de aquí se elevó suavemente sin presentar la subida tan pronunciada de MPNat (Figura 3).

Debido a lo anterior, esas isothermas se pudieron considerar como una combinación de los tipos I y II de la clasificación de IUPAQC (IUPAQC, 1985). Cuando se representaron en coordenadas de Dubinin, en ambos casos solo algunos de los primeros puntos pudieron ajustarse linealmente por la ecuación de DR. A partir de ellos se obtuvieron los valores de  $\text{Ec}$  y  $\text{Vp}$  correspondientes. El resto de los puntos posiblemente formaron parte de la región de condensación capilar (Figura 4).

Según Dubinin *et al.* (1977), el volumen de

microporos de la mordenita natural estuvo alrededor de  $0.16 \text{ cm}^3/\text{g}$  lo que correspondió a una capacidad de adsorción de  $\text{N}_2$  de  $4.57 \text{ mmol/g}$  a  $77 \text{ K}$ , que estuvo cercano al valor de  $4.93 \text{ mmol/g}$  publicado por Breck para la NaZeolón (Breck, 1974). Cuando se comparó el valor del volumen de microporos de la MPNat obtenido por adsorción de  $\text{N}_2$  a  $77 \text{ K}$  en este trabajo (Tabla 2), con los publicado por Dubinin o Breck se encontró que el de la MPNat fue menor que el 13 % de los otros dos, esto fue un indicio de que la adsorción de nitrógeno en la MPNat ocurrió principalmente en la porosidad secundaria de mayor radio de poros originada por los minerales acompañantes de la zeolita, debido a las conocidas limitaciones de la adsorción del  $\text{N}_2$  a  $77 \text{ K}$  en los micro-poros (Universidad de Alicante, 1994), lo que implicó que se determinaron solo las porosidades exteriores a los microporos. Esto se comprobó, pues para un valor alto de la presión relativa el valor aumentó 3 veces (Tabla 2).

Esta baja capacidad de adsorción del  $\text{N}_2$  a  $77 \text{ K}$  de la MPNat se correspondió con las de otras mordenitas naturales como la de Nueva Escocia que según Breck (Breck, 1974), a esa temperatura no adsorbió  $\text{N}_2$  y la mordenita natural de Magdalena (Oaxaca), para la cual Hernández, Corona y Rojas obtuvieron, mediante la aplicación de la ecuación de Dubinin-Radushkevich, un volumen de microporos de  $0.0318 \text{ cm}^3/\text{g}$  para el nitrógeno a  $77 \text{ K}$  (menos

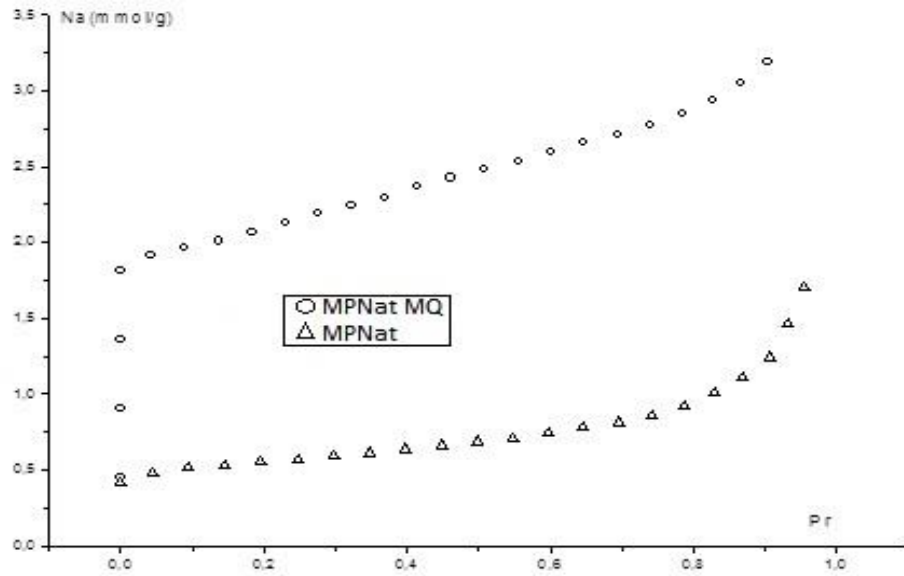


Figura 3.-Isotermas de adsorción de N<sub>2</sub> a 77 K antes (MPNat), y después (MPNatMQ) de ser sometida a tratamiento mecano-químico.

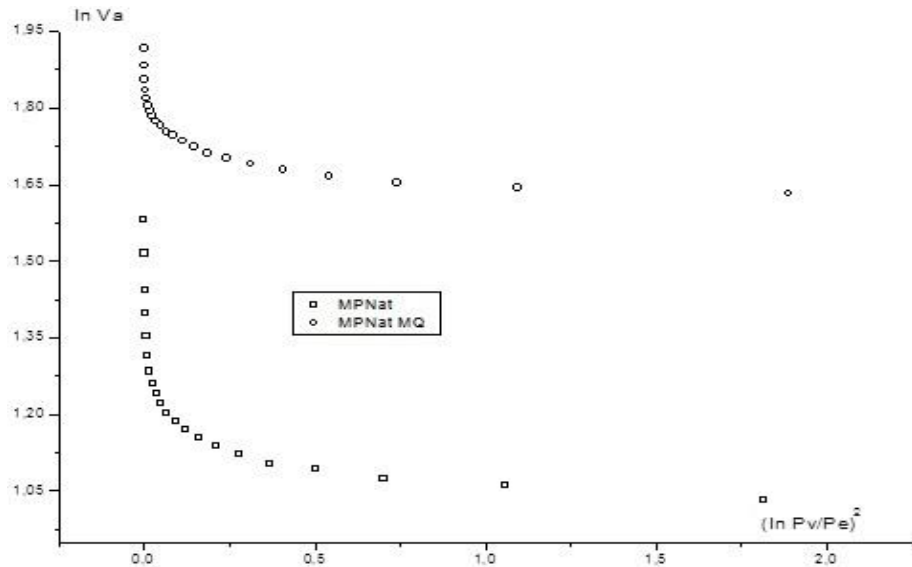


Figura 4.-Isotermas de adsorción de N<sub>2</sub> a 77 K, antes (MPNat), y después (MPNatMQ) de ser sometidas a tratamiento mecano-químico, en coordenadas de Dubinin.

del 20% del valor de Dubinin) (Hernández *et al.*, 2000).

El valor de Vp de la MPNatMQ mostró que el tratamiento mecano-químico aumentó aproximadamente cuatro veces el volumen de poros de la MPNat accesible al N<sub>2</sub> (Tabla 2), bien creando

una nueva porosidad en los minerales acompañantes, debido a fracturas originadas mecánicamente, o bien exponiendo, al fraccionar el mineral, parte de la porosidad secundaria que estaba bloqueada debido a la aglomeración originada por la naturaleza durante los procesos de formación y

**Tabla 2.- Valores de: Adsorciones Máximas en mmol/g (Nm), Volúmenes de los poros de menor radio en cm<sup>3</sup>/g (Vp), Energías Características en J/mol (Ec ) para los poros de menor radio, volúmenes de poros total en cm<sup>3</sup>/g (Vp<sub>0.95</sub>) y diferencias entre el volumen total de poros y el volumen de los poros de menor radio en cm<sup>3</sup>/g (ΔVp) en Mordenita natural (MPNat), Mordenita natural sometida a tratamiento mecano-químico sin CuCl<sub>2</sub> (MPNatMQ), Mordenita sometida a tratamiento mecano-químico con diferentes proporciones de CuCl<sub>2</sub> después de las extracciones (MP0.1Ext-MP0.5Ext); obtenidos, parten de isotermas de adsorción de N<sub>2</sub> a 77 K.**

Muestra	Nm	Vp	Ec	Vp <sub>0.95</sub>	ΔVp
MPNat	0.575	0.020	3066	0.060	0.040
MPNatMQ	2.30	0.081	2206	0.129	0.048
MP0.1E	1.29	0.045	3475	0.082	0.037
MP0.2E	1.82	0.064	3554	0.121	0.057
MP0.3E	2.05	0.072	3422	0.131	0.059
MP0.4E	1.60	0.056	2477	0.100	0.044
MP0.5E	1.57	0.055	2476	0.101	0.046

permanencia en el yacimiento de la MPNat. Por otra parte, el menor valor de Ec de la MPNatMQ (Tabla 2), indicó una menor interacción del N<sub>2</sub> con la nueva porosidad accesible, por lo que se pudo inferir que las dimensiones medias de los poros originados en esta última durante el proceso mecano-químico fueron mayores en comparación con los de la MPNat, pues es conocido que:  $Ec \sim 1 / R_p$ , donde R<sub>p</sub> es el radio del poro. Todo lo anterior confirmó que, además de los conocidos efectos que limitan la difusión del N<sub>2</sub> a 77 K al interior de la porosidad estrecha de los materiales microporosos, con el tratamiento mecano-químico solo se alteró la porosidad secundaria, pues si el aumento de Vp de la MPNatMQ hubiera sido originado por el mayor acceso del nitrógeno a la microporosidad interna de la mordenita, el valor de la Ec de la MPNatMQ debió ser igual o superior al de la Ec de la MPNat (Tabla 2).

Cuando se representaron las isotermas de las MPECu0.1E y MPECu0.3E con la MPNat en el mismo gráfico las primeras se ubicaron por encima de esta última sin interceptarse con ella (Figura 5). Al igual que en las muestras anteriores sus isotermas se clasificaron como combinación de los Tipo I y II de la IUPAC y solo los primeros puntos cercanos al codo pudieron ser ajustados por el modelo de Dubinin (Figura 6).

Los Vp de las MPMQ0.1-0.5 fueron en todos los casos más de dos veces superiores al de la MPNat, pero inferiores al Vp de la MPNatMQ (Tabla 2). Al extraer parte del CuCl<sub>2</sub> en las MPE0.1-MPE0.3 se liberó parte de la meso-porosidad bloqueada con lo que aumentó Vp. Para las MP0.4E y MP0.5E los tres procesos de extracción no fueron suficientes para continuar el proceso de liberación de la porosidad lo que hizo disminuir Vp, aunque se

mantuvieron superiores al de MPNat.

Los valores cercanos de las Ec de las MPE0.1-MPE0.3 y la MPNat sugirieron dimensiones cercanas de sus poros, mientras que la menor Ec de las MP0.4 y MP0.5 indicaron la existencia de poros de mayores dimensiones (Tabla 2), debido a la presencia de una mayor cantidad de CuCl<sub>2</sub> después de las extracciones que deben mantener bloqueados los poros más estrechos.

Por último, el hecho de que los volúmenes de poros de la porosidad más estrecha (Vp) en las MPNatMQ y las MPMQ 0.1-0.5 son más del doble del Vp de la MPNat, mientras que los ΔVp correspondientes se diferencian en menos del 25 % confirmó claramente que los tratamientos mecano-químicos con y sin CuCl<sub>2</sub> modificaron en mayor medida la porosidad más estrecha.

En cambio, en las MPE0.1-0.3 aumentaron tanto el Vp como la Ec lo que indicó que con la extracción en esas muestras se liberaron los poros más estrechos, a diferencia de las MPE0.4-0.5 en las que las disminuciones de Vp y de Ec indicaron la permanencia de CuCl<sub>2</sub> en parte de los poros más estrechos, lo que posiblemente origino el aumento de sus diámetros.

Es de destacar que el resultado de la tabla 2 para la MPNat ratifica lo expresado en la Introducción sobre la diversidad de los productos naturales, pues el valor de la adsorción fue más de 10 veces mayor que el dado por Hernández, Corona y Rojas en su trabajo del año 2000 (Hernández *et al.*, 2000).

## Conclusiones

La cantidad de CuCl<sub>2</sub> retenidas por las MPCu0.1-04 aumentó linealmente al aumentar la cantidad de CuCl<sub>2</sub> añadida a la MPNat.

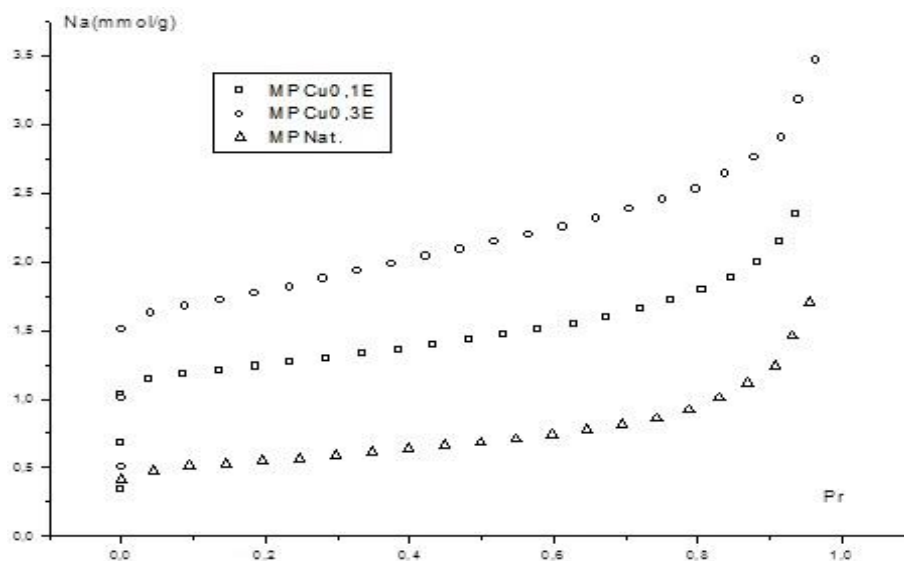


Figura 5.- Isothermas de adsorción de N<sub>2</sub> a 77 K en MPNat, MPCu 0.1E y MPCu 0.3E.

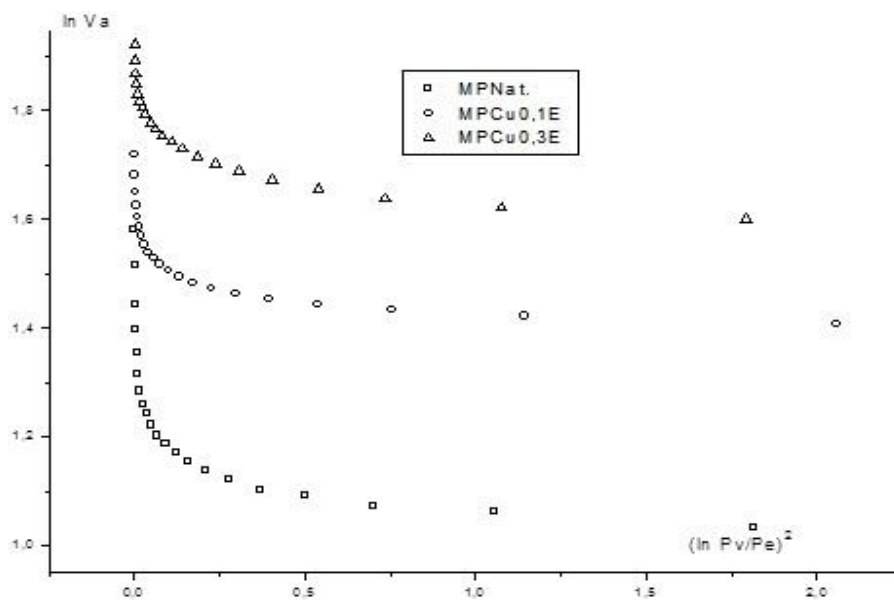


Figura 6.- Isothermas de adsorción de N<sub>2</sub> a 77 K en MPNat, MPCu 0.1E y MPCu 0.3E, en coordenadas de Dubinin.

Después del tratamiento mecano-químico parte del CuCl<sub>2</sub> se retiene con tal fuerza en el mineral que puede resistir la extracción con el H<sub>2</sub>O.

El valor de Vp de la MPNatMQ fue cuatro veces el volumen de poros de la MPNat.

Las dimensiones medias de los poros de la

MPNatMQ originados durante el proceso mecano-químico fueron mayores en comparación con los de la MPNat.

Los Vp de las MPCu<sub>2</sub>0.1, 0.2, 0.3 fueron en todos los casos más de dos veces superiores al de la MPNat, pero menores que el Vp de la MPNatMQ.



En general con el tratamiento mecano-químico se pueden variar los volúmenes de poros y las dimensiones de los poros de la MPNat.

En un futuro habrá que probar los efectos del material retenido en los casos en que la MP con cobre es utilizada como catalizador.

## Referencias

- Autié, M., Díaz, A. (1978). Descripción del Comportamiento de Zeolitas Naturales Cubanas Modificadas para su Utilización como Tamices Moleculares. *Informaciones Técnicas*, 5: 3-9.
- 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., Mondelo-García, F., López-Cordero, R. (2019). Efecto del tratamiento mecano-químico sobre la superficie de una mordenita natural cubana. *Rev. Latamer. Rec. Nat.* 15:(1) 24-27.
- Batista-González, R., González-Castellanos, D., Torres-Zafra, J.L. (2001). Valoración del potencial de las Rocas y Minerales industriales para el desarrollo municipal de la República de Cuba, en: *In. Paleontología Id Gy*, editor. La Habana, Cuba.
- Balmaseda, J., Reguera, E., Gómez, A., Díaz, B., Autié, M. (2002). Evaluation of Cadmium Hexacyanoferrate (III) as a Microporous Material. *Microporous Mesoporous Mater.* 54: 285.
- Balmaseda, J., Reguera, E., Gómez, A., Roque, J., Vazquez, C., Autié, M. (2003). On the Microporous Nature of Transition Metal Nitroprusside. *J. Phys. Chem. B* 107:11360-11369.
- Balmaseda, J., Reguera, E., Rodríguez-Hernández, J., Reguera, L., Autié, M. (2006). Behavior of transition metals ferricyanides as microporous materials. *Microporous Mesoporous Mater.* 96: 222-236.
- Bering, B.P., Dubinin, M.M., Serpinsky, V.V. (1966). Theory of volume filling for vapor adsorption. *Journal Colloids Interface Sci.* 21: 378-393.
- Blanco-Flores, A., Autié-Castro, G., Rodríguez, D., Paez, S.R., López-Cordero, R., Autié-Pérez, M. (2009). Características Superficiales de un Vidrio Volcánico Cubano y Remoción de Cu<sup>2+</sup> desde Disoluciones Acuáticas. *Rev. Latamer. Rec. Nat.* 5(3): 238-252.
- Blanco-Flores, A. (2011). Características Superficiales del Vidrio Volcánico Cubano y sus Posibilidades en la Remoción de Cu<sup>2+</sup> y Pb<sup>2+</sup>. Tesis en Opción al grado de Master en Ciencias. Instituto de Ciencia y Tecnología de Materiales (IMRE). Universidad de la Habana.
- Blanco-Flores, A., Ortega-Hernández, L.I., Dueñas-Moreno, J., Batista-González, R., Serafín-Páez, R., Autié-Pérez, M.A. (2014). Remoción de plomo (II) en vidrio volcánico y propuesta de adsorbedor por etapas. *Rev. Int. de Contaminación Ambiental* 30(2): 167-175.
- Breck, D.W. (1974). *Zeolite Molecular Sieves*. A Wiley Interscience Publication, New York.
- Dubinin, M.M., Lozhkova, B.A., Onusaitis, B.A. (1977). *Clinoptilolite* Izd. Miedt. Tbilisi, Georgia, 5-8 (En Ruso).
- Dubinin, M.M., Zaverina, E.D., Radushkievich, L.V. (1947). Sorbtzia y estructura aktivnix uglei. I. Issledovanie adsorbtsii organicheskix parov. *Zh. Fiz. Khim.* XXI: 1351-1362 (En ruso).
- Fernández-Echevarría, 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.C., Llewellyn, P., Maurin, G., Lewis, D.W., Binions, R., Autié, M.A., Ruiz-Salvador, R. (2010). *Microporous and Mesoporous Materials*. 135: 187-196.
- Garrudo-Guirado, M.I. (2013). "Utilización de una Toba Vítea Cubana Modificada para la Disminución de la Concentración de Cobre (II) en Aguas Residuales". Trabajo de Diploma para optar por el Título de Ingeniero Químico. Universidad Tecnológica de la Habana José Antonio Echevarría. La Habana.
- Garrudo-Guirado, M.I. (2015). "Descontaminación de Residuales con Colorantes Empleando un Adsorbente Natural Cubano". Memoria escrita para optar por el título de Máster en Ingeniería Ambiental. Universidad Tecnológica de la Habana José Antonio Echevarría. Facultad de Ingeniería Química. La Habana, Cuba.
- Hernández, M.A., Corona, L., Rojas, F. (2000). Adsorption 6, 33-45.
- Int. Crit. Tables, 4, 222. *UPAQC* (1985). Definitions, Pure and app. *Chem.* 57(4): 603-619.
- Karapetians, M.J., Drakin, S.I. (1974). Estructura de la Sustancia. Editorial MIR. Moscú, Pp. 108-122.
- Labadie-Suarez, J.M., Contreras-Larios, J.L., Rodríguez-Castellón, E., Autié-Pérez, M.A. (2015). Comportamiento de la Adsorción de Amoníaco en una Mordenita Natural Cubana en Presencia de Agua Adsorbida. Publicado en el CD del VII Seminario Internacional de Metalurgia y Materiales "METALMATER'15". Moa, Cuba. ISBN 796-959-16-2982-1.
- 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.
- Rivera, A., Farias, T., de Menorval, L.C., 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.C., Autié-Pérez, M., López, A. (2013). Natural and Sodium Clinoptilolites Submitted to Acid Treatments: Experimental and Theoretical Studies. *J. Phys. Chem.* 117: 4079-4088.
- Universidad de Alicante, España. Departamento de Química Inorgánica. Science and Technology of Activated Carbon (Short Course). Alicante, 2-7. Octubre, 1994.