

Activación térmica de la mordenita del yacimiento de Los Murcianos (Almería)

Thermal activation of the mordenite from Los Murcianos deposit (Almería)

M. Suárez¹, E. García-Romero² y E.M. Manchado¹

- 1 Área de Cristalografía y Mineralogía, Facultad de Ciencias, Universidad de Salamanca. Plaza de la Merced s/n. 37008 Salamanca. msuarez@usal.es y a87578@usal.es
- 2 Departamento de Cristalografía y Mineralogía, Facultad de Ciencias Geológicas, UCM. Ciudad Universitaria. 28040 Madrid. mromero@geo.ucm.es

Resumen: En este trabajo se estudian las propiedades de superficie de mordenita procedente del yacimiento de Los Murcianos (Cabo de Gata, Almería) y se realiza su activación térmica con el fin de mejorar dichas propiedades de superficie. Las muestras estudiadas se caracterizan por tener valores bajos de superficie específica, debido a la escasa microporosidad accesible al N₂. Para mejorar la accesibilidad de las moléculas de N₂ a los canales zeolíticos se realizó un tratamiento térmico que incrementó la superficie hasta en un 500%. Las diferencias encontradas entre las distintas muestras, tanto en las muestras naturales como en las activadas, pueden estar relacionadas con diferencias en el tamaño de partícula, cristalinidad y/o la presencia de impurezas (esmectitas y sílice amorfa).

Palabras clave: Mordenita, Zeolita, Superficie específica, Activación térmica.

Abstract: This work studied the specific surface area of mordenite coming from Los Murcianos deposit (Cabo de Gata, Almería). Samples studied were characterized by low values of specific surface area due to non penetration of N₂ into the zeolitic channels. A thermal treatment was carried out with the aim to improve the surface properties improving N₂ accessibility into the zeolitic channels increasing the surface 500%. Both natural and treated samples were studied and the differences founded, could be related to differences in particle size, crystallinity and/or the presence of impurities (smectites and amorphous silica).

Key words: Mordenite, Zeolite, Specific surface area, Thermal activation.

INTRODUCCIÓN

La mordenita es una zeolita con una alta relación Si/Al y tamaño de poro grande, según la clasificación de la IZA (International Zeolite Association). Se caracteriza por la presencia de dos tipos de canales unidimensionales, en la dirección [001], definidos respectivamente por anillos tetraédricos de 12 y 8 miembros (Meier, 1961). Las dimensiones de estos canales, en el plano (001), son de 0.67 x 0.70 nm y 0.26 x 0.57 nm (Fig. 1). Existe un tercer tipo de canales sinusoidales formados por anillos de 8 miembros, en la dirección [010] por lo que, si bien el sistema poroso es fundamentalmente unidimensional, algunos autores lo consideran bidimensional ya que estos canales están interconectados (Hernández *et al.*, 2000-a).

Las zeolitas en general, y la mordenita en particular, tienen una gran importancia en el sector de los minerales absorbentes y adsorbentes, y se utilizan fundamentalmente en la industria petroquímica, si bien recientemente se ha ampliado su uso como soporte de materiales semiconductores o sensores químicos entre otras aplicaciones (Baowang *et al.*, 2007). Estas aplicaciones están basadas en la elevada superficie específica, debido a la red de canales intracristalinos, así como a la capacidad de cambio de cationes. Las zeolitas naturales tienen pequeña área superficial pero ésta se

incrementa notablemente al ser sometida a tratamientos de diversa naturaleza: alcalinos, térmicos y, fundamentalmente ácidos, ya que se movilizan los cationes y moléculas de agua que se encuentran alojados en los canales, favoreciendo el acceso del adsorbente. La mordenita, en su uso como tamiz molecular, permite el paso de moléculas menores de 0.42 nm una vez que sus canales son accesibles, al menos parcialmente (Hernández *et al.*, 2000-a).

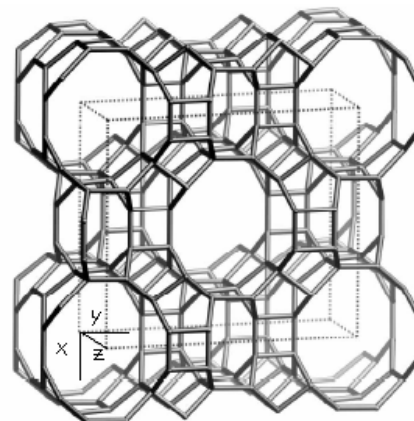


FIGURA 1. "Armadura" estructural de la mordenita en el que destacan los canales paralelos a [001]. (Tomado de: <http://www.iza-structure.org>).

En este trabajo se estudian las propiedades de superficie de mordenita procedente del yacimiento de Los Murcianos, situado en la provincia de Almería cerca de la localidad de San José (Cabo de Gata) y se realiza su activación térmica con el fin de mejorar dichas propiedades de superficie.

MATERIALES Y MÉTODOS

Se han estudiado 6 muestras representativas del yacimiento, constituidas mayoritariamente por mordenita (denominadas ZP-10, ZP-14, ZP-15, ZP-16, ZP-23 y ZP-26). La composición mineralógica de las muestras se ha estudiado mediante difracción de RX, utilizando un equipo Siemens D500, con monocromador de grafito. Los difractogramas de las muestras pulverizadas en mortero manual de ágata fueron obtenidos con velocidad de barrido de 0.05°/s en la región entre 2 y 65° de 2 theta.

El estudio de la superficie específica y porosidad de las muestras se realizó a partir de los datos de las isotermas de adsorción-desorción de N₂ obtenidas en un equipo automático Micromeritics ASAP 2010. Las muestras fueron desgasificadas en el propio aparato hasta una presión residual $\leq 7 \mu\text{m}$ de Hg. Las condiciones de desgasificación de las muestras de partida fueron las utilizadas habitualmente para sólidos microporosos: calentamiento a 110°C bajo vacío durante 4 h. La muestra ZP-16 fue seleccionada para comprobar la influencia de las condiciones de desgasificación. Se realizaron isotermas de adsorción-desorción de dicha muestra tras desgasificación sin calentar, sólo en vacío durante 24 h, tras calentamiento a 200 °C y 300 °C durante 24 h y a 300 °C durante 72 h. Una vez seleccionadas la temperatura de 300°C y el tiempo de 24h como las condiciones idóneas de desgasificación se compararon las muestras ZP-14, ZP-16 y ZP-23. Por último se realizó un tratamiento térmico en horno, manteniendo la muestra ZP-14 durante 5h a 500°C y desgasificando posteriormente en el equipo en condiciones estándar (4h a 110°C).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las muestras estudiadas, tras ser sometidas a desgasificación en condiciones estándar, ofrecen resultados muy parecidos tanto de superficie BET, como de superficie externa y de microporos (en adelante S_{BET} , S_{EXT} y S_{MIC} , respectivamente) como puede comprobarse en la Tabla I. Todas ellas se caracterizan por tener valores bajos de superficie específica, debido a la escasa microporosidad accesible al N₂, manifestado tanto por el valor de la S_{MIC} (obtenido a partir de la recta-t) como por el volumen de microporos (V_{MIC}). Tan sólo la muestra ZP-14 presenta valores superiores a 10 m²/g de microporos. Estos datos están de acuerdo con los obtenidos por Korkuna *et al.*, (2006) para la mordenita de Ucrania ($S_{\text{BET}} = 19 \text{ m}^2/\text{g}$, $S_{\text{MIC}} = 4 \text{ m}^2/\text{g}$ y $V_{\text{MIC}} = 0.001$) analizada también en condiciones naturales, es decir sin ningún pre-tratamiento que elimine cationes y/o realice una “limpieza” profunda de los canales. La necesidad de eliminar los cationes alojados en los

canales formados por anillos de 8 miembros para poder alcanzar elevados valores de adsorción de N₂ debido a una mayor accesibilidad de las moléculas del gas, ha sido puesta de manifiesto por Hernández *et al.*, (2000-b).

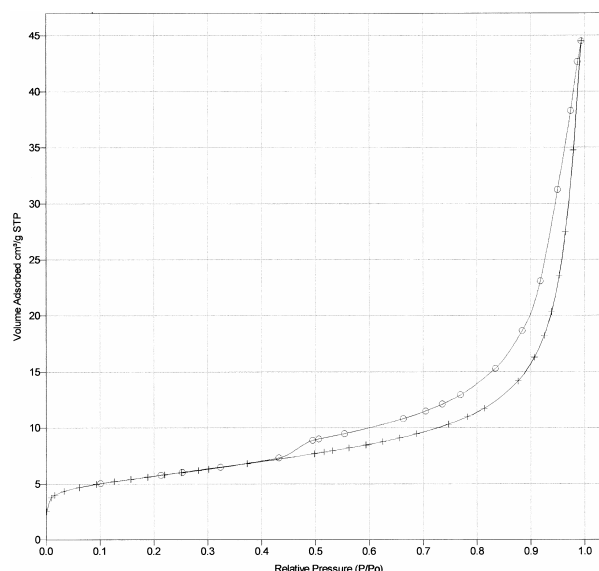


FIGURA 2. Isoterma de adsorción (+)- desorción (o) de N₂ de la muestra ZP-10. En abscisas volumen adsorbido (cm³/g) y en ordenadas P/P₀.

Las diferencias encontradas entre las distintas muestras estudiadas pueden estar relacionadas con diferencias en el tamaño de partícula, cristalinidad o la presencia de impurezas. En el yacimiento de “Los Murcianos” hay cantidades variables de esmectitas y sílice amorfa (García-Romero *et al.*, 2006) que son difíciles de detectar mediante DRX si se encuentran en pequeñas proporciones ya que se solapan con picos de la mordenita.

MUESTRA	S _{BET}	S _{EXT}	S _{MIC}	V _{MIC}
ZP-10	27	24	3	0.013
ZP-14	45	34	11	0.021
ZP-15	36	27	9	0.017
ZP-16	28	20	8	0.014
ZP-23	27	19	8	0.014
ZP-26	20	15	5	0.010

TABLA I. S_{BET} = Superficie específica BET (m²/g), S_{EXT} Superficie externa (m²/g), S_{MIC} = Superficie de microporos (m²/g) y V_{MIC} = Volumen de microporos (cm³/g) de muestras naturales.

Las isotermas obtenidas para estas muestras son todas similares pudiéndose clasificar como del Tipo IV de la clasificación de la IUPAC que se caracteriza por no presentar adsorción límite en presiones relativas próximas a la unidad debido a la presencia de mesoporos (Fig. 2). Este tipo de isotermas también han sido obtenidas para otras mordenitas naturales

(Hernández *et al.*, 2000-a y Korkuna *et al.*, 2006). Todas las isotermas presentan también un amplio ciclo de histéresis que es característico de sólidos mesoporosos.

Para mejorar la accesibilidad de las moléculas de N₂ a los canales zeolíticos se realizó un tratamiento térmico en el propio equipo de adsorción, aumentando la temperatura hasta los 300°C y el tiempo de evacuación hasta 3 días, todo ello en vacío. La influencia de la temperatura se puede comprobar en la Tabla II; cuanto mayor es la temperatura y el tiempo al que está sometida la muestra al calentamiento bajo vacío, mayor es la superficie específica.

T ^a (°C)	t (h)	S _{BET}	S _{EXT}	S _{MIC}	V _{MIC}
RT	24	22	20	2	0.011
110	4	28	20	8	0.014
200	24	104	20	84	0.051
300	24	186	52	134	0.070
300	72	186	22	146	0.086

TABLA II. Comparación de los resultados de superficie para la muestra ZP-16 dependiendo del tratamiento de desgasificación (T^a = temperatura y t = tiempo). S_{BET} = Superficie específica BET (m²/g), S_{EXT} Superficie externa (m²/g), S_{MIC} = Superficie de microporos (m²/g) y V_{MIC} = Volumen de microporos (cm³/g).

En la Tabla II se puede comprobar cómo a medida que se aumentan la temperatura y el tiempo de desgasificación la microporosidad, tanto S_{MIC} como V_{MIC} aumentan progresivamente desde 2 m²/g hasta 146 m²/g y desde 0.011 cm³/g hasta 0.086 cm³/g, respectivamente. Estos valores de microporosidad son inferiores al teórico de 0.14 cm³/g de volumen de microporos calculado por Vasylechko *et al.*, (1990).

El aumento de superficie específica debido al incremento de superficie de microporos está en relación con la deshidratación de la mordenita. Si se considera que la accesibilidad a los canales intracrystalinos no sólo está limitada por la presencia de agua, sino también por los cationes cambiables, la accesibilidad obtenida tras el tratamiento térmico más intenso, próxima al 60% del volumen de microporos teórico, indica que se ha debido evacuar la mayor parte del agua adsorbida en los canales. En la Figura 3 está representada la distribución del tamaño de poro para la muestra ZP-16 sometida a los distintos tratamientos. En las cuatro curvas se puede observar que el volumen de mesoporos de ~500Å es el mismo independientemente del tratamiento, mientras que los microporos aumentan a medida que la temperatura es mayor. Esta mesoporosidad es textural, debida al ordenamiento de los cristales prismáticos de mordenita como puede observarse en la Figura 4. En el rango de los microporos se definen poros de 10, 15 y 30 Å de diámetro equivalente, siendo especialmente abundantes los más pequeños en las muestras con mayor

activación térmica indicando una mayor accesibilidad del adsorbente al interior de los canales estructurales.

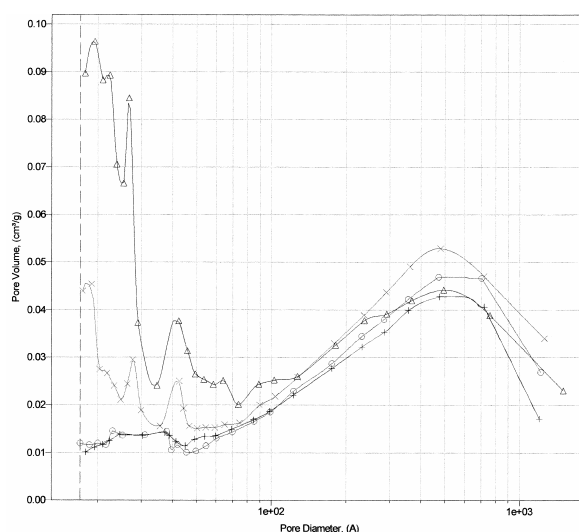


FIGURA 3. Volumen de poros (cm³/g) frente a diámetro de poro (Å) de la muestra ZP-16 desgasificada a temperatura ambiente (o), calentada a 110°C (+), a 200°C (x) y a 300°C (Δ).

El efecto del tratamiento térmico es completamente reversible, ya que si se deja rehidratar la muestra los valores obtenidos son los mismos que para la muestra de partida. Los parámetros texturales obtenidos para la muestra ZP-14 calentada a 500°C durante 5 horas en un horno (sin vacío) fueron los mismos que para la muestra sin tratar indicando la rapidez de la rehidratación de la mordenita.

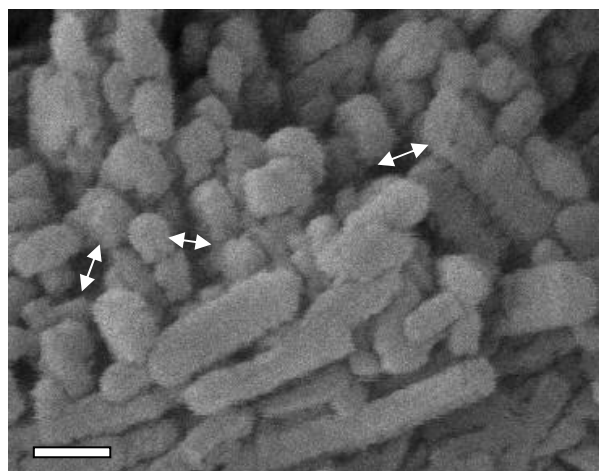


FIGURA 4. Incremento del volumen de microporos (cm³/g) de las muestras ZP-14, 16 y 23 con la activación térmica. Barra 100nm.

Una de las razones por las que las zeolitas naturales son sustituidas industrialmente por las equivalentes sintéticas es la elevada variabilidad de las propiedades en el yacimiento, en relación con la presencia de impurezas o con variaciones cristalocímicas del mineral propiamente dicho, como variaciones de los cationes de cambio que ocupan los canales intracrystalinos. Por ello se seleccionaron otras dos muestras para realizar la activación térmica en las

condiciones anteriormente determinadas y comparar la activación de la superficie. La Figura 5 recoge los resultados de microporosidad (V_{MIC}) obtenidos para las tres muestras naturales y tras activación térmica. Como puede observarse, las tres muestras han sufrido un importante incremento de microporosidad accesible al N_2 , si bien en distinta medida. De acuerdo con lo anteriormente expuesto, probablemente está relacionado con la presencia de pequeñas cantidades de esmectita y sílice amorfa como impurezas, así como a la variabilidad en la composición de la mordenita. La muestra ZP-14 que ha sufrido la activación más intensa ~500% presenta una mayor relación Si/Al y contenido Ca+Na+K que las otras dos muestras tratadas.

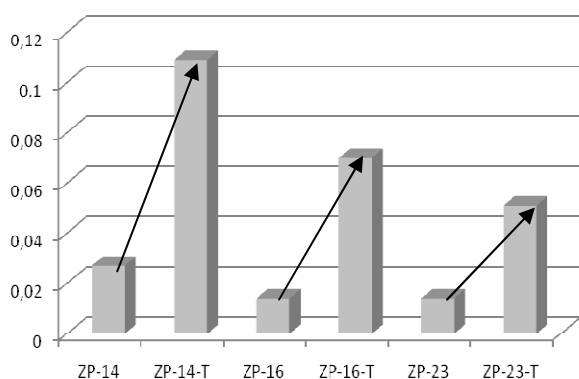


FIGURA 5. Incremento del volumen de microporos (cm^3/g) de las muestras ZP-14,16 y 23 con la activación térmica.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado por el proyecto SICOAN, nº 2005061 del IGME.

REFERENCIAS

- Baowang, L., Takahide, K, Yasunori, O. and Tsuneji, S. (2007): Aluminium distribution in high-silica mordenite. *Journal of Porous Materials*, 14: 89-96.
- García-Romero, E., Suárez, M., López-Acevedo, M.V., Lozano, R., Oyarzun, R., López-García, J.A. y M. Regueiro. (2006): Caracterización mineralógica y textural del yacimiento de zeolitas de "Los Murcianos" (Cabo de Gata, Almería). Resultados preliminares. *Macla*, 6: 205-208.
- Hernández, M. A., Corona, L. and Rojas, F. (2000-a): Adsorption characteristics of natural erionite, clinoptilolite and mordenite zeolites from México. *Adsorption*, 6: 33-35.
- Hernández, M. A., Rojas, F. and Lara, V. H. (2000-b): Nitrogen-sorption characterization of the microporous structure of clinoptilolite-type zeolites. *Journal of Porous Materials*, 7: 443-454.
- Korkuna, O., Leboda, R., SKubiszewska-Zieba, J., Vrubleus'ka, T., Gun'ko, V.M. and Ryczkowski, J.(2006): Structural and physicochemical properties of natural zeolites: clinoptilolite and mordenite. *Microporous and Mesoporous Materials*, 87: 245-254.
- Meier, W.M. (1961) The crystal structure of mordenite (ptilolite) *Zeitschrift für Kristallographie*, 115, 439-450.