



Adsorción de etileno en una zeolita natural (clinoptilolita Argentina) y zeolitas sintéticas del grupo de las faujasitas (LSX)

Munizza, G.⁽ⁱ⁾; Celeda A.⁽ⁱⁱ⁾; Legnoverde S.⁽ⁱⁱⁱ⁾; Basaldella E.⁽ⁱⁱⁱ⁾; Ruiz de Arechavaleta M.^(iv); Rosso A.^(iv); Eisenberg, P.⁽ⁱ⁾; Fernández, M. R.⁽ⁱ⁾; Ariosti, A.⁽ⁱ⁾

⁽ⁱ⁾ INTI-Plásticos

⁽ⁱⁱ⁾ SEGEMAR

⁽ⁱⁱⁱ⁾ CINDECA

^(iv) INTI-Contaminantes Orgánicos

Introducción

El etileno es una sustancia producida por la gran mayoría de las plantas superiores, a una tasa que varía con respecto al tejido, estado de desarrollo y órgano en cuestión ^[1] y es responsable de la descomposición de los pigmentos clorofílicos, caída de hojas y maduración de los frutos. El etileno es fisiológicamente activo a muy bajas concentraciones (menos de 0,1 ppm en la atmósfera). Una de las formas de controlar la maduración y senescencia de frutas, verduras y flores, es por extracción de etileno del ambiente interior del envase, a través de un material plástico activo con adsorbedor de etileno.

Las zeolitas son aluminosilicatos hidratados, naturales o sintéticos, altamente cristalinos, que al deshidratarse tienen una estructura porosa con diámetros de poro de 3 a 10 Å. Estos sólidos tienen tres usos principales: catálisis, separación de gases e intercambio catiónico ^[2].

Existen alrededor de 40 topologías de zeolitas naturales, con un gran número de variantes de composición química. Durante los últimos 40 años, los trabajos científicos académico-industriales han adicionado algunos cientos de materiales que pueden ser considerados zeolíticos. Entre las zeolitas naturales más importantes por su abundancia y uso comercial podemos citar a la clinoptilolita, la chabazita y la mordenita. La mayoría de estas zeolitas puede reproducirse en el laboratorio acelerando el proceso de cristalización por modificación de determinados parámetros de síntesis, así como existen zeolitas sintéticas que no poseen su equivalente natural.

En particular, la clinoptilolita y la heulandita presentan la misma topología y por ello pertenecen al mismo grupo estructural (HEU). La

serie de la heulandita tiene una relación elemental Si/Al < 4 y la serie de la clinoptilolita tiene una relación elemental Si/Al > 4 ^[3].

Por otra parte, la zeolita sintética conocida como zeolita X pertenece al grupo estructural de la faujasita (FAU). Cuando esta zeolita presenta una relación elemental Si/Al $\leq 1,15$, el material se denomina LSX (zeolita X de bajo tenor de Si).

Las zeolitas son útiles en los procesos de separación de mezclas gaseosas debido a que presentan propiedades de adsorción selectiva. La selectividad y capacidad de adsorción dependen de la composición química de la zeolita, fundamentalmente del catión alcalino o alcalino-térreo que compensa la carga estructural (catión de compensación). Este catión puede intercambiarse por otro más o menos voluminoso. Generalmente, el cambio de catión no altera el tipo de estructura cristalina, pero produce un bloqueo físico de la abertura del poro, modificando de esta forma el comportamiento adsorptivo de la zeolita. Sin embargo, en el caso de la clinoptilolita, se ha demostrado que no es simplemente una relación directa con el radio iónico del catión introducido ^[4].

En la literatura, hay ejemplos de adsorción de etileno por diferentes zeolitas.

Dentro de las zeolitas naturales, según G. Peiser, T.V. Suslow, la clinoptilolita no adsorbe etileno (ni hidratada, ni secada 15 h a 150 °C con vacío); mientras que la mordenita adsorbe etileno luego del tratamiento térmico, y esta capacidad disminuye notablemente con la humedad ambiente (a 48 % de HR, sólo mantiene el 10 % de su capacidad de adsorción) ^[5].

La clinoptilolita es una de las zeolitas naturales más abundantes de la Argentina, y al ser de origen natural, su capacidad de adsorción puede variar según su origen.

La capacidad de adsorción de las zeolitas sintéticas del tipo FAU, se incrementa con el número de átomos de carbono y con el grado de insaturación del adsorbato (metano < etano < etileno)^[6]. En una faujasita del tipo X, la capacidad de adsorción de alcanos y especialmente de alquenos, depende de la naturaleza del catión (reemplazo del Na⁺ por Ca⁺² o Mg⁺²) y del grado de intercambio iónico. Es necesario intercambiar más de un 50 % de cationes Na⁺ para aumentar la capacidad de adsorción^[7]. En una LSX-Na la capacidad de adsorción de etileno es mayor que la de nitrógeno^[8].

El objetivo del presente trabajo fue el desarrollo de una metodología para evaluar la capacidad de adsorción de etileno. Se estudió la capacidad de adsorción de etileno de una clinoptilolita nacional, en su forma natural y modificada con potasio; y de zeolitas sintéticas del grupo LSX, modificadas con diferentes cationes.

Descripción Experimental

Muestras

—Clinoptilolita, origen norte de Mendoza, Argentina (clinop), sin activar y activada 20 h a 150 °C.

—Clinoptilolita sometida a intercambio iónico con KCl activada 4 h a 120 °C (clinop-K-a) y 4 h a 120 °C más 20 h a 150 °C (clinop-K-b).

—Faujasitas: LSX-Ca (con 17% de Ca), LSX-Na, K (con 17 % de Na y 5 % de K) y LSX-Na (con 21% de Na), todas activadas 20 h a 150 °C.

Las activaciones se realizaron en una estufa con circulación de aire.

Metodología de contacto y evaluación de la adsorción

Se colocaron 5 g de muestra en un vial de 100 ml, cerrado con tapa para cromatografía gaseosa (GC) y precinto de aluminio (se verificó la hermeticidad del sistema), con conexiones para entrada y salida de gases^[5]. Se hizo pasar durante 1,5 minutos una corriente de etileno de 14,9 ppm en nitrógeno^[9] a un flujo de 0,2 l/min (medido con un rotámetro), a 20 °C y 0,992 atm. de presión. Se retiraron las conexiones y en función del tiempo se fueron tomando alícuotas con una jeringa (con válvula de cierre) para GC. Las alícuotas se colocaron en viales de 10 ml, para ser analizadas por GC Hewlett-Packard modelo 5890 Serie II con detector de ionización de llama (FID) y acoplado a un muestreador automático de Head-Space Hewlett-Packard modelo 7694.

Como blanco se colocaron 5 g de polietileno en

polvo.

Las muestras, contenidas en viales de 10 ml, se termostataron a 45 °C durante una hora en el horno del Head-Space antes de ser introducidas en el cromatógrafo gaseoso.

El sistema cromatográfico consistió en una columna GSQ (divinilbenceno) de 30 m de longitud y diámetro interno 530 μm utilizando nitrógeno como gas carrier, a una presión de cabeza de columna de 3 psi. La temperatura del horno se mantuvo a 35 °C durante 4 minutos, la temperatura del inyector a 180 °C y la del detector a 250 °C.

La adsorción de etileno fue calculada tomando la diferencia entre la cantidad agregada y la cantidad remanente en el espacio de cabeza. Para minimizar el error por las sucesivas extracciones se corrigió cada medición por la medición del blanco.

Resultados

Se evaluó la capacidad de adsorción de etileno en diferentes zeolitas. La presentación de las curvas a tiempos bajos y altos $t \rightarrow \infty$ (equilibrio), permite visualizar la cinética del proceso de adsorción. La *Figura 1* muestra el porcentaje de etileno adsorbido en función del tiempo para las muestras clinoptilolita sin activar y clinoptilolita activada 20 h a 150 °C.

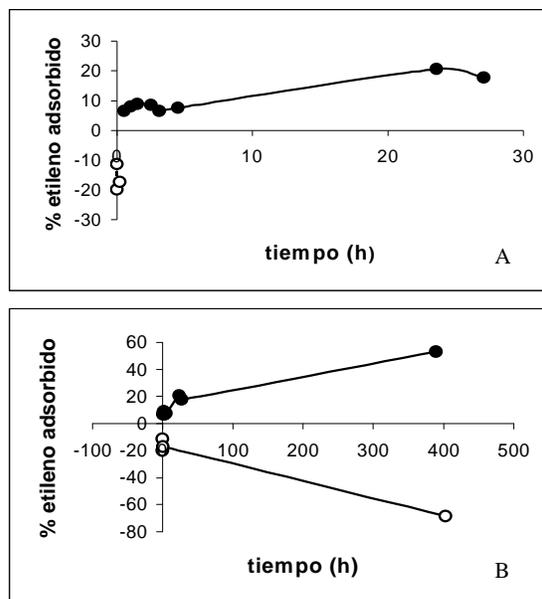


Figura Nº 1: adsorción de etileno de clinoptilolita sin activar (○) y clinoptilolita activada 20 h a 150 °C (●). La figura A muestra las primeras 30 horas de la figura B.

Se observa que la clinoptilolita nacional en su estado natural sin intercambiar, y sin tratamiento térmico, no presenta adsorción de

etileno y que con tratamiento térmico su adsorción es baja.

Adicionalmente, la *Figura 2* muestra el porcentaje de etileno adsorbido en función del tiempo para las clinoptilolitas modificadas con potasio (clinop-K-a (4 h a 120 °C) y clinop-K-b (4 h a 120 °C más 20 h a 150 °C)).

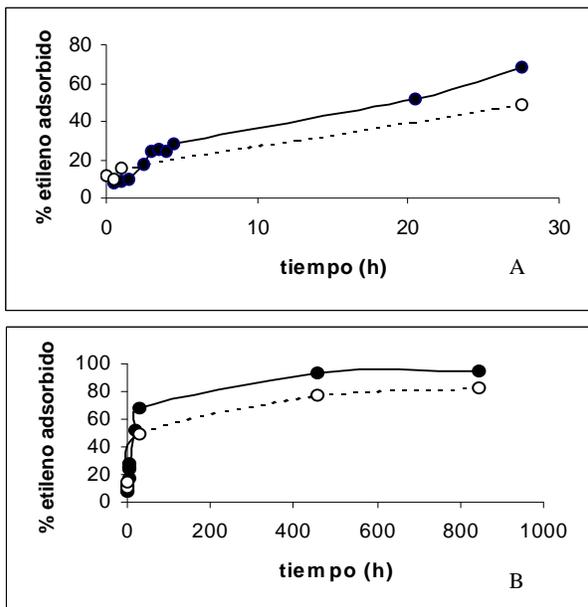


Figura Nº 2: adsorción de etileno de clinop-K-a (○) y clinop-K-b (●). La figura A muestra las primeras 30 horas de la figura B.

De las *Figuras 1* y *2* surge que la clinoptilolita intercambiada con potasio presenta mayor capacidad de adsorción de etileno que la clinoptilolita sin modificar y aumenta, con la misma pendiente, cuando la clinop-K se activa a una temperatura más alta.

La *Figura 3* muestra el porcentaje de etileno adsorbido en función del tiempo para la clinoptilolita modificada con potasio (clinop-K-b), y las tres faujasitas sintéticas LSX-Na, LSX-Ca y LSX-Na,K.

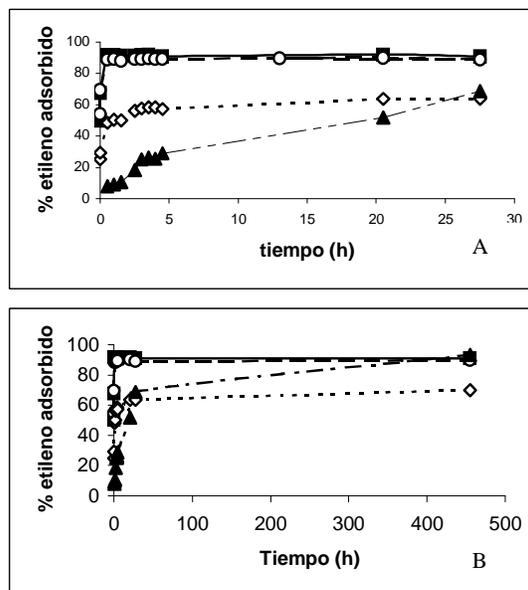


Figura Nº 3: adsorción de etileno de clinop-K-b (▲), LSX-Ca (◇), LSX-Na (○) y LSX-Na,K (■). La figura A muestra las primeras 30 horas de la figura B.

Las LSX presentan una rápida adsorción de etileno, evidenciada por la alta pendiente inicial de las curvas. La LSX-Ca presenta una menor capacidad de adsorción respecto de las LSX-Na y LSX-Na, K, en las cuales se llega al 90 – 95 % de adsorción del etileno agregado. También se observa que, si bien la velocidad de adsorción de la clinoptilolita (clinop-K-b) es menor que la de las zeolitas sintéticas analizadas, con el tiempo su capacidad de adsorción llega al mismo nivel que las faujasitas modificadas.

Conclusiones

En este trabajo se logró desarrollar una metodología para medir la capacidad de adsorción de etileno.

La clinoptilolita nacional en su estado natural sin intercambiar, con tratamiento térmico, presentó baja adsorción de etileno. Según Peiser y Suslow la clinoptilolita no adsorbe etileno, ya sea hidratada o secada 15 h a 150 °C y vacío^[5]. Si bien el tratamiento térmico no fue el mismo, la mayor diferencia puede atribuirse a que al ser un material natural, éste varía de una zona geográfica a otra.

La clinoptilolita intercambiada con potasio presentó mayor capacidad de adsorción de etileno que la clinoptilolita sin modificar^[4].

La adsorción de etileno es baja a tiempos cortos pero en el equilibrio aumenta, tanto en la clinoptilolita sin modificar como en la

clinoptilolita-K. Posiblemente estos resultados se deben a una mayor adsorción de nitrógeno a tiempos cortos, debido a que su coeficiente de difusión es mayor que el del etileno, pero en el equilibrio se evidencia que queda más fuertemente retenido el etileno. Esto concuerda con lo que han encontrado Armenta e Iglesias con una mezcla de nitrógeno y metano, tanto en la clinoptilolita sin modificar como en la clinoptilolita modificada con potasio ^[10].

Las zeolitas sintéticas fueron las que presentaron la más rápida adsorción de etileno. Las muestras con alto contenido de cationes alcalinos presentaron las velocidades de adsorción más altas, llegando a retener el 90 - 95 % del etileno agregado en tiempos \leq a 30 minutos. Si bien la velocidad de adsorción de la clinoptilolita es menor que la de las zeolitas sintéticas analizadas, con el tiempo la clinoptilolita modificada con potasio llega al mismo nivel que las faujasitas modificadas LSX-Na y LSX-Na, K.

Se continuará el estudio variando el tiempo y la temperatura de activación para optimizar la capacidad de adsorción. Se estudiará la capacidad de adsorción de etileno a diferentes humedades relativas, simulando distintas condiciones de humedad relativa utilizadas en un envase activo para frutas y verduras.

Agradecimientos

A Justina Garro de INTI-Ingeniería Ambiental, por su colaboración con el rotámetro.

Referencias

- [1] M. Lieberman, "Biosynthesis and action of ethylene". Plant. Physiol. vol. 30, pp 533-591, 1979.
- [2] Metalurgia de minerales no metálicos, www.monografias.com/trabajos/zeolitas.
- [3] T. Armbruster, M.E. Gunter, "*Crystal structures of natural zeolites*". En: Reviews in Mineralogy and Geochemistry, vol 45: Natural zeolites: occurrence, properties, applications. pp 1-67. Editores: Bish, D.L. y Ming, D.W. Mineralogical Society of America. Geochemical Society, 2001.
- [4] C. Chao, H. Rastelli, "Process for modifying clinoptilolite adsorbent" United States Patent 5116793, 1991.
- [5] G. Peiser, T.V. Suslow, "Factors affecting ethylene adsorption by zeolite: the last word (from us)". Perishables Handling Quarterly vol. 95, pp 17-19, 1998.
- [6] K. Berlier, M. G. Olivier, R. Jadot, "Adsorption of Methane, Ethane, and Ethylene on Zeolite". Journal Chem. Eng. Data vol 40, pp 1206-1208, 1995.
- [7] A. V. Kiselev, "Investigation of the adsorption in zeolites at zero filling". Pure & Appl. Chem. vol 52, pp 2161-2174, 1980.
- [8] F. Tielens, P. Geerlings, "Adsorption energy surfaces in faujasite type zeolites". Chemical Physics Letters vol 354, pp 474-482, 2002.
- [9] S. M. Tukada, C. Sarantópoulos, L. Peres, "Desenvolvimento de sistema de medição de etileno por embalagens plásticas ativas" 6º Congresso Brasileiro de Polímeros / IX International Macromolecular Colloquium, 2001.

[10] G. Aguilar Armenta, M. E. Patiño Iglesias, "Influencia del intercambio iónico de clinoptilolita natural en la cinética de adsorción de CO₂, N₂ y CH₄ a 20°C". Journal of the Mexican Chemical Society, octubre-diciembre, vol 46(4), pp 324-329, 2002.

Para mayor información contactarse con Lic. Gabriela Munizza -muni@inti.gov.ar