



79
20J

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**SELECTIVIDAD CATIONICA
EN ZEOLITAS MINERALES.**

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
INGENIERO QUIMICO
P R E S E N T A :
JOSE ANGEL LLANOS CASTILLO



MEXICO, D. F.

1996

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

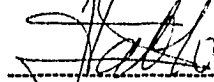
Jurado asignado.

Presidente: Prof: LIBERTO DE PABLO GALAN.
Vocal: Profra: LILIANA SALDIVAR OSORIO.
Secretario: Prof: HUGO TORRENS MIQUEL.
1er suplente: Prof. PLINIO JESUS SOSA FERNANDEZ.
2do suplente: Prof: JOSE DE JESUS GARCIA VALDES.

Sitio donde se desarrolló el tema:

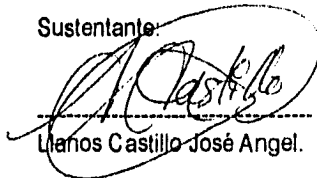
INSTITUTO DE GEOLOGIA.

Asesor del tema:



Dr. Liberto de Pablo Galán.

Sustentante:



Llanos Castillo José Angel.

Dedicatoria:

Está tesis la dedico con especial cariño y agradecimiento
a mi madre:

Castillo Hernández María Luisa.

Gracias por el apoyo incondicional que he recibido.

Navego sólo por el confín del desierto
de un mar fragoso de gigantes ondas,
con cielo gris, sin entrevisto puerto,
sin playas de oro, con brumosas frondas.

Lucha mi nave con vaivén incierto;
sólo y sin rumbo entre tinieblas hondas...
más el pavor de mi horizonte muerto
lo alumbra un astro de fulgentes blondas.

! Mi mar: el mundo de maldad cubierto;
mi vida: el barco en sus furiosas ondas ¡
el astro aquel, que entre la bruma advierto,

siendo mi guía, en las tinieblas hondas
! quien si no tú, que en mi cerebro yerto
brillas cual sol entre rojizas blondas ¡

Jorge Escobar Uribe.

Agradecimientos:

La presente tesis, se desarrolló dentro del Proyecto IN106994 "Mineralogía, geoquímica y génesis de zeolitas y su evaluación para la recuperación de contaminantes", del Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación Tecnológica, de la Dirección General de Asuntos del Personal Académico. El autor agradece el apoyo económico recibido.

Agradecimientos:

Dr. Liberto de Pablo Galán.

Gracias: Dr Liberto de Pablo Galán por su invaluable ayuda y atención

Deseo expresar mi agradecimiento a todas las personas que, de alguna forma contribuyeron a la realización de este trabajo.

Indice.

1.0 Objetivos.	1
2.0 Introducción.	2
2.1 ¿Qué es una zeolita?.	2
2.2 Teoría de Intercambio Iónico	3
2.3 Importancia de las Zeolitas Naturales.	8
2.3.1 Usos.	9
2.3.1.1 Zeolitas Naturales como Intercambiadores Iónicos absorbedores y purificadores de gases.	9
2.3.1.2 Zeolitas Naturales en el campo de la Energía y Con- taminación.	10
2.3.1.3 Zeolitas Naturales y Fermentación.	11
3.0 Interacción de los iones metálicos y el Medio Ambiente.	12
4.0 Métodos Instrumentales de Análisis.	14
4.1.1 Espectrometría de Absorción Atómica.	15
4.1.2 Espectrometría de Emisión de Flama.	16
5.0 Determinación de la Capacidad Total de Intercambio Iónico.	18
5.1 Procedimiento.	18
5.2 Resultados.	20
6.0 Capacidad de Intercambio Iónico de la Zeolita.	21
6.1 Descripción de la técnica experimental utilizada.	21

Indice.

1.0 Objetivos.	1
2.0 Introducción.	2
2.1 ¿Qué es una zeolita?.	2
2.2 Teoría de Intercambio Iónico	3
2.3 Importancia de las Zeolitas Naturales.	8
2.3.1 Usos.	9
2.3.1.1 Zeolitas Naturales como Intercambiadores Iónicos absorbedores y purificadores de gases.	9
2.3.1.2 Zeolitas Naturales en el campo de la Energía y Con- taminación.	10
2.3.1.3 Zeolitas Naturales y Fermentación.	11
3.0 Interacción de los iones metálicos y el Medio Ambiente.	12
4.0 Métodos Instrumentales de Análisis.	14
4.1.1 Espectrometría de Absorción Atómica.	15
4.1.2 Espectrometría de Emisión de Flama.	16
5.0 Determinación de la Capacidad Total de Intercambio Iónico.	18
5.1 Procedimiento.	18
5.2 Resultados.	20
6.0 Capacidad de Intercambio Iónico de la Zeolita.	21
6.1 Descripción de la técnica experimental utilizada.	21

6.1.1 Trabajo experimental.	21
6.2 Fundamentos Teóricos.	22
6.3 Método Experimental.	24
6.3.1 Método de saturación de amonio.	24
6.3.2 Reactivos y su preparación.	24
6.3.3 Procedimiento.	28
6.3.4 Método de Ventilación.	30
6.3.5 Reactivos y su preparación.	30
6.3.6 Descripción del "Diagrama esquemático del equipo de ventilación".	33
6.3.7 Tabla No 3 "Capacidad Total de Intercambio en muestras de zeolitas y toba zeolítica.	37
6.3.8 Algoritmo de calculo.	38
7.0 Selectividad Cationica de la Toba Zeolítica.	40
7.1 Fundamentos Teóricos.	40
7.2 Reactivos y su preparación.	41
7.3 Preparación de Estándares.	43
7.4 Preparación de Estándares para la "Espectrometría de Emisión de Flama.	43
7.5 Preparación de Estándares para la "Espectrometría de Absorción Atómica.	48
7.3 Procedimiento experimental.	50

7.4 Resultados.	52
7.4.1 Resultados"Espectrometría de Emisión de Flama, ion calcio.	52
7.4.2 Resultados"Fracción en solución y en toba, ion calcio.	53
7.5 Algoritmo de cálculo "Fracción en solución, ion calcio".	54
7.6 Algoritmo de cálculo "Fracción en toba, ion calcio".	55
7.7 Resultados.	57
7.7.1 Resultados"Espectrometría de Emisión de Flama, ion zinc.	57
7.7.2 Resultados"Fracción en solución y en toba, ion zinc.	58
7.8 Algoritmo de cálculo "Fracción en solución, ion zinc".	59
7.9 Algoritmo de cálculo "Fracción en toba, ion zinc".	60
8.0 Análisis de resultados.	62
8.1 Análisis de resultados para la Isoterma de Intercambio Iónico, ion calcio.	62
8.2 Análisis de resultados para la Isoterma de Intercambio Iónico, ion zinc.	63
8.3 Interferencias.	64
8.3.1 Interferencias inherentes en la realización del análisis.	64
8.3.1.1 Errores determinados.	64
8.3.1.2 Errores indeterminados.	64
8.3.2 Interferencias espectrométricas.	66

8.3.2.1 Absorción de fondo.	66
8.3.2.2 Interferencias espectrales.	67
8.3.2.3 Interferencias de vaporización.	67
8.3.2.4 Interferencias por efectos de ionización.	69
8.3.2.5 Interferencias por las propiedades físicas de la solución.	70
9.0 Conclusiones.	71
10.0 Bibliografía.	73

Indice de curvas.

Curva No.1 Espectrometría de Emisión de Flama. "Curva de calibración, ion calcio.	45
Curva No.2 Espectrometría de Emisión de Flama. "Curva de calibración, ion potasio".	46
Curva No.3 Espectrometría de Emisión de Flama. "Curva de calibración, ion sodio".	47
Curva No.4 Espectrometría de Absorción Atómica. "Curva de calibración, ion zinc".	49
Curva No. 5 Intercambio Iónico, ión calcio.	56
Curva No. 6 Intercambio Iónico, ión zinc.	61

Indice de Figuras.

Figura No. 1 "Tipos de Isotermas de Intercambio Iónico".	5
Figura No.2 Diagrama esquemático "Espectrometría de absorción atómica.	17
Figura No.3 Diagrama esquemático "Espectrometría de Emisión de Flama.	17
Figura No.4 Diagrama esquemático "Equipo de ventilación".	36

1.0 Objetivos.

El siguiente trabajo de tesis se desarrolló en el Instituto de Geología y tiene como objetivos:

- a). Construir a partir de datos experimentales las curvas de intercambio iónico para la toba zeolítica y conocer la selectividad cationica del mineral.

- b). Desarrollar una técnica experimental, que nos permita conocer cuantitativamente la capacidad de intercambio iónico que presenta la toba zeolítica.

2.0 Introducción.

2.1 ¿Qué es una Zeolita?

Una zeolita es un mineral, de la familia de los Aluminio-Silicatos, calcicos o alcalinos que en su composición contienen moléculas de agua, las cuales pueden evaporarse de su estructura al someter, a la zeolita a temperaturas mayores a 200 °C, sin afectarla. Normalmente los cationes que están presentes en su constitución son calcio, potasio, sodio y bario.

Las zeolitas presentan propiedades de intercambio, debido a los iones débilmente unidos a su estructura.

Las zeolitas, se encuentran principalmente en lagos salinos y en el fondo del océano. También se encuentran incluidas en rocas volcánicas(1,2,3).

Las variedades son muy numerosas:

- a). Zeolitas fibrosas, tipo natrolita.
 $\text{Na}_2(\text{Si}_3\text{AlO}_{10})2\text{H}_2\text{O}$.
- b). Zeolitas laminares, tipo hehulandita.
 $(\text{CaNa}_2)_2(\text{Si}_7\text{Al}_2\text{O}_{18})6\text{H}_2\text{O}$.
- c). Zeolitas monoclinicas, tipo laumontita.
 $\text{Ca}(\text{Si}_4\text{Al}_2\text{O}_{12})4\text{H}_2\text{O}$.
- d). Zeolitas cúbicas, tipo analcima.
 $\text{Na}(\text{Si}_2\text{AlO}_6)\text{H}_2\text{O}$.

2.2 Teoría de Intercambio Iónico.

La propiedad de intercambio iónico en minerales tipo zeolita, se observó desde hace más de 100 años. Sin embargo esta propiedad se ve afectada por los siguientes factores(4).

- 1.- Estructura de la zeolita.
- 2.- Si la zeolita esta hidratada o no.
- 3.- De la naturaleza química de los iones en solución.
- 4.- Del tamaño y carga de los iones en solución.
- 5.- De la temperatura del sistema de intercambio.
- 6.- Del medio de dispersión. Generalmente el intercambio iónico, se realiza en un medio acuoso, sin embargo también se puede realizar en medios orgánicos.

En las reacciones de intercambio iónico, se ven involucrados los iones débilmente unidos a la estructura cristalina del mineral, los cuales son desplazados por los iones presentes en la fase fluida. En este tipo de reacciones químicas existe un equilibrio entre los iones que la zeolita puede intercambiar y los iones en solución, reflejándose este equilibrio en las curvas de intercambio iónico.

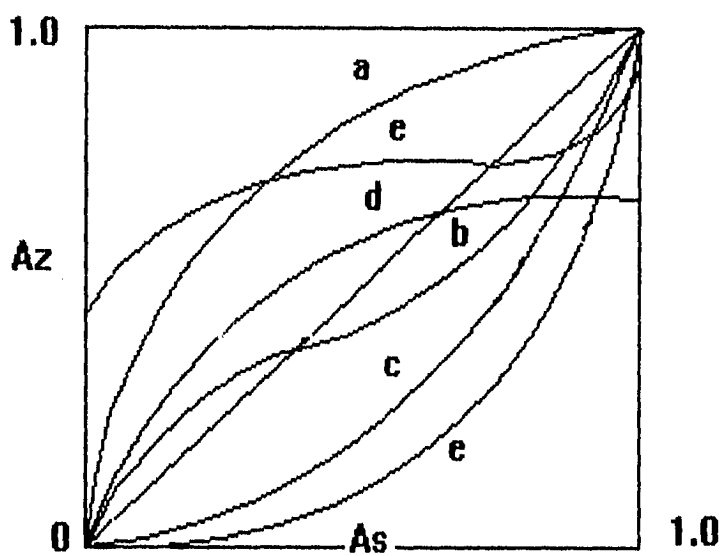
Las isothermas de intercambio para los cationes, en solución frente a una zeolita pueden resultar de los siguientes tipos (ver fig 1):

Curva "a", la zeolita muestra una preferencia por el ion A ($CSZ^1 > 1$), el resultado es la isoterma por encima de la diagonal. En la curva "c", la zeolita no muestra gran selectividad por el ion A ($CSZ < 1$), el resultado es la isoterma por debajo de la diagonal. En muchos casos, la selectividad varía con el grado de intercambio como en la curva "b", en la curva "d" de tipo sinusoidal no se alcanza un intercambio completo. En algunas ocasiones las curvas de intercambio iónico pueden presentar un caso de histéresis, como se observa en la curva "e".

¹ CZS: coeficiente de selectividad de la zeolita.

Figura No 1.

Tipos de isothermas de intercambio iónico.



El proceso de intercambio iónico puede ser representado por la siguiente ecuación(4):



en donde:

Za, Zb son las cargas de los cationes y los subíndices hacen referencia a la zeolita y a la solución.

La fracción equivalente del intercambio iónico en la solución, se calcula con la ecuación:

$$A_s = \frac{\text{mequiv "B" en la solución}}{\text{mequiv "B" en la solución} + \text{mequiv "A" desplazados}} \quad (1)$$

La fracción equivalente del intercambio iónico en la toba, se calcula con la ecuación:

$$A_z = \frac{\text{mequiv "B" en la toba}}{\text{mequiv "B" en la toba} + \text{CTI} - \text{mequiv "A" desplazados}} \quad (2)$$

CTI:CAPACIDAD TOTAL DE INTERCAMBIO IONICO.

Las isotermas de intercambio iónico se construyen al graficar Az en función de As. Es importante señalar las condiciones de presión y temperatura a en las que se trabajo, al utilizar una misma zeolita o toba zeolitica para obtener datos de intercambio iónico.

Al trabajar con diferentes iones es posible calcular un coeficiente de selectividad de la toba zeolítica, con la siguiente ecuación:

$$CSZ = \frac{(FIT)(FINS)}{(FAIT)(FIS)}$$

FIT: fracción mol del ion (A) en la toba zeolítica.

FINS: fracción mol de ion (B) desplazado.

FAIT: fracción mol del ion (B) en la toba zeolítica.

FIS: fracción mol del ion (A) en la solución.

En donde el cociente indica:

$CSZ > 1$, preferencia de la toba zeolita por el ion A.

$CSZ = 1$, el intercambio es ideal y obedece a la ley de acción de masas.

$CSZ < 1$, la toba zeolita tiene poca preferencia por el ion A.

(²) Toba zeolítica: En este caso particular, es una muestra formada por cantidades iguales (en peso), de mineral, cuya capacidad de intercambio iónico es muy semejante en magnitud.

2.3 Importancia de las zeolitas naturales.

De acuerdo a diversas investigaciones desarrolladas, en los principales países consumidores de zeolitas en el mundo, la producción mundial es de 30000 ton / año(1980), la Comunidad Europea junto con Japón encabezan la lista de países consumidores(5).

En la Tabla No.1, se reporta el uso y consumo mundial de las zeolityas.

Tabla No.1

Uso mundial de zeolitas naturales, ton/año.

Pais.	Japón	U.S.A	C. Europea.
Uso.			
Ind Const.	8000	-----	140000
Ind Papel.	57000	-----	-----
Agricultura	10000	-----	-----
Ganaderia.	5-6000	-----	-----
Niquelante.	2.5-5000	2-3000	-----
Membrana			
Inorgánica	15000	-----	-----

2.3.1 Usos.

2.3.1.1 Zeolitas naturales como Intercambiadores iónicos, adsorbedores y purificadores de gases.

Numerosas investigaciones a nivel laboratorio, señalan que aquellas zeolitas con un alto contenido de Clinoptilolita y Filipsita, presentan una alta selectividad por el ion amonio. Por lo tanto, una aplicación que se le ha dado a esta zeolita es, colocarla en contacto con soluciones que contengan un alto contenido de ion amonio (efluentes industriales y municipales), para disminuir la concentración (4,5).

En el caso de isótopos radiactivos, presentes en efluentes industriales es factible realizar mezclas entre zeolitas naturales y zeolitas sintéticas (para abatir en este caso costos), el uso de esta toba zeolítica permite remover los isótopos radiactivos en el agua, una vez retenido el contaminante en la zeolita, se aísla el material para su posterior confinamiento.

2.3.1.2 Zeolitas naturales en el campo de la energía y contaminación.

Numerosas investigaciones apoyan el uso de zeolitas naturales para purificar ciertos gases, como el caso de los gases metano, oxígeno y nitrógeno

El metano producido por la descomposición anaerobia de desechos orgánicos, se coloca en contacto con una membrana (recipiente empacado), formada por la zeolita natural (a el gas se le aplica una presión), obteniendo un gas con una composición aproximada de 65% metano, 35% bióxido de carbono (con algunas impurezas de ácido sulfídrico), actuando en este caso la zeolita natural como una membrana inorgánica.

Para lograr purificar oxígeno se ha utilizado una zeolita sódica, obteniéndose una alta eficiencia en el proceso.

En la adsorción de gases tales como monóxido de carbono, dióxido de carbono y bióxido de azufre presentes en sitios donde la ventilación es escasa, se ha utilizado una toba zeolítica sintética, con contenido mayor de 65% de chabazita en forma de pellets. Una zeolita natural sometida a un tratamiento previo con iones alcalinos presenta una alta eficiencia de adsorción para monóxido de carbono, porque forman compuestos carbonilos.

2.3.1.3 Zeolitas naturales y fermentación.

El uso de zeolitas naturales, para evitar olores desagradables provocados por la fermentación de excremento animal, se logra al mezclar una zeolita natural con el alimento, de esta forma se evitan olores desagradables y además aumenta la capacidad de adsorción de nutrientes.

3.0 Interacción de los iones metálicos y el medio ambiente.

El desarrollo industrial y su creciente complejidad, generan una gran variedad de contaminantes que se arrojan al medio ambiente. Una vía de eliminación son las aguas negras y aguas de desechos industriales. En donde se encuentran presentes iones de metales pesados (Hg^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , As^{3+} , Cr^{3+} y Sr^{2+}), cuya acumulación afecta a las cadenas biológicas, esto trae como resultado la perturbación de la vida microbiana(6).

Muchos iones de metales pesados, afectan a los microorganismos, dependiendo de la concentración, en donde pueden actuar como micronutrientes o agentes tóxicos. La toxicidad de una sustancia además de depender de su concentración, también esta en función de las características fisicoquímicas del medio ambiente. Factores abióticos como pH, temperatura, presión, afectan a la capacidad de los iones metálicos para formar compuestos con varios ligandos.

El destino de un compuesto químico, en el medio ambiente, esta influenciado por la interacción de diversos factores físicos, químicos y biológicos. Sin embargo la presencia de un compuesto esta en función de su biodegradabilidad dependiendo en gran parte de su estructura.

No obstante si el compuesto químico es metabolizado o no, su última transformación se afectara más por los factores ambientales que por la naturaleza del compuesto químico.

Los iones de metales pesados son necesarios para muchos procesos biológicos, en los cuales están involucrados las macromoléculas. Estas frecuentemente contienen iones metálicos sobre el sitio activo (carboxipeptidasas, fosfatasa alcalina, anhidrasa carbonica, citocromo c, ferredoxinas, etc). Los iones de metales pesados de dichas moléculas son intermediarios de un sin número de procesos biológicos, estos iones pueden llegar a ser desplazados de su sitio activo, por lo tanto un sitio activo de una macromolécula es un lugar potencial para la interacción de iones de metales.

4.0 Métodos instrumentales de análisis.

4.1 Fundamentos teóricos.

Los métodos e instrumentos para medir la concentración de metales pesados, en una muestra deben ser cuidadosamente seleccionados, evaluados y normalizados. Los factores que deben ser considerados incluyen:

a) Específico: el método de análisis debe responder solamente al ion a determinar, aun cuando existan presentes otros iones de metales que pudieran interferir en los resultados.

b) Sensibilidad y rango: el método debe ser lo suficientemente sensible, como para cubrir el rango de concentración del ion metálico a cuantificar.

c) Estabilidad: estabilidad de la muestra en el periodo de análisis.

d) Precisión y certidumbre: reproducibilidad de los resultados, los valores obtenidos deben representar la verdadera concentración del ion analizado.

4.1.1 Espectrometría de absorción atómica.

En la espectrometría de absorción atómica, se hace pasar por la flama, la radiación de una fuente de luz externa, que emite las líneas espectrales correspondientes a la energía necesaria para la transición electrónica de un estado normal a un estado excitado. Los gases de la flama se consideran como un medio que contiene átomos libres y no excitados, capaces de absorber radiación de una fuente externa, cuando dicha radiación corresponde a la energía requerida para una transición del elemento investigado. La absorción de la radiación de la fuente de luz depende de la población del estado normal, la cual es proporcional a la concentración de la solución rociada en la flama. La absorción se mide por medio de la diferencia entre las señales transmitidas en presencia y ausencia del elemento(fig No.2).

Instrumentación.

Los dos métodos espectrométricos requieren de los siguientes componentes:

1. Reguladores de presión.
2. Rotamétros para el combustible.
3. Sistema quemador y nebulizador.
4. Sistema óptico y detector(es) fotosensible(s).
5. Amplificador y sistema de lecturas.

Para la absorción atómica, se necesita una fuente de luz apropiada para cada elemento que se determine.

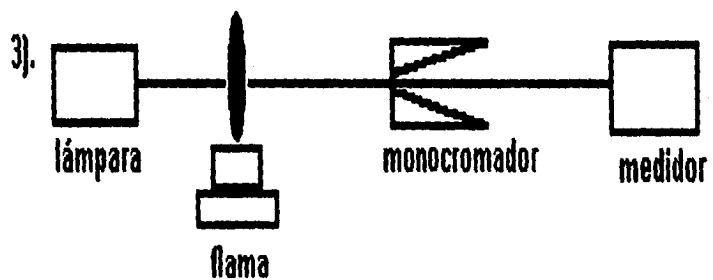
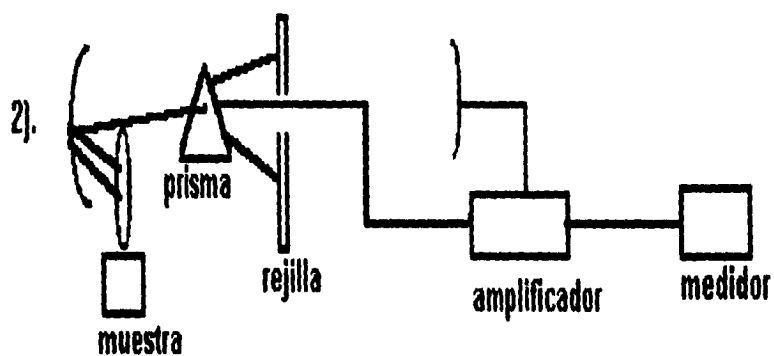
4.1.2 Espectrometría de emisión de flama.

En la espectrometría de emisión de flama, los átomos y las moléculas son elevados a un estado excitado, por medio de colisiones térmicas, con los componentes de los gases quemados de la flama. Al regresar a un estado electrónico de menor energía los átomos y las moléculas excitados emiten la energía en forma de radiaciones características de cada elemento. La emisión resultante pasa a través de un monocromador que aísla la característica espectral deseada. el espectro se detecta en un fotodetector cuya señal de salida se amplifica y mide un registrador(fig No. 3). La correlación entre la intensidad de la emisión y la concentración de la substancia en solución constituye la base para evaluaciones cuantitativas(10).

Diagramas esquemáticos:

Figura No. 2 "Espectrometría de Absorción Atómica".

Figura No. 3 "Espectrometría de Emisión de Flama".



5.0 Determinación de la capacidad total de intercambio, por el método de saturación con sodio.

Para poder conocer la capacidad total de intercambio que la toba zeolítica presenta, se satura la toba con una solución de acetato de sodio, para substituir a los iones que se encuentran débilmente unidos a la estructura de la zeólita por el ion sodio, después se satura con una solución de acetato de amonio, para substituir al ion sodio de la toba. Al realizar el análisis por espectrometría de emisión de flama se determina la cantidad en ppm, de ion sodio que la zeólita es capaz de absorber(7).

5.1 Procedimiento.

1. A 4 g de toba zeolítica seca, agregar 50 ml de la solución de acetato de sodio 1 N, agitar una hora(agitación magnética), y dejar en reposo durante 12 hrs.
2. Filtrar la solución y lavar el sólido con agua destilada, hasta que la solución efluente sea clara.
3. Colocar la muestra(con ayuda de un chorro de agua proveniente de la pisseta), en un vaso de precipitado, acompletar un volumen de 200 ml, agitar 10 minutos y dejar en reposo 50 minutos.

4. Extraer una alícuota para analizarla por espectrometría de emisión de flama, para determinar la cantidad del ion sodio.
5. Repetir este último paso hasta que la cantidad de ion sodio en la solución sea mínima.
6. Secar el sólido con aplicación de vacío y colocarlo en una estufa a 80°C, durante 24 hrs.
7. Colocar la muestra en un vaso de precipitados y lavarla con 50 ml de acetato de amonio, agitar 10 minutos y dejar reposar 50 minutos, extraer una alícuota para analizar por espectrometría de emisión de flama.

5.2 Resultados.

a). Ion sodio en ppm, después de dos lavados:25 ppm.

b). Peso de la muestra después de saturar con sodio:

M1,g	3.2725
M2,g	3.1675
M3,g	3.3450

c). ppm Na⁺,K⁺ y Ca²⁺, después del tercer lavado.

	M1	M2	M3
Na ⁺ ,ppm	263.44	240	130
K ⁺ ,ppm	248.6	220	130
Ca ²⁺ ,ppm	263.44	240	140

Ecuación:

$$(362.44 \text{ mequiv/l})(0.150 \text{ l})$$

$$\text{mequiv} = \frac{\text{-----}}{(22.989 \text{ mol})(3.2725 \text{ g muestra})}$$

$$\text{mequiv} = 0.52546 \text{ mequiv}$$

Tabla No.2
Capacidad total de intercambio iónico.

Muestra	mequiv/g
M1	0.52546
M2	0.51210
M3	0.51387
mequiv prom.	0.51714

6.0 Capacidad de intercambio iónico de la zeolita.

6.1 Descripción de la técnica experimental utilizada.

Antes de describir la técnica experimental que se utilizó, para determinar la capacidad de intercambio iónico del mineral frente al ion calcio y el ion zinc, se realizó el siguiente trabajo experimental.

6.1.1 Trabajo experimental.

Las muestras provenientes del Estado San Luis Potosí, se extrajeron aleatoriamente del yacimiento mineral y se estudiaron por separado, con el objetivo de conocer la uniformidad y calidad del material.

Se determinó la capacidad de intercambio iónico, para cada una de las muestras (tabla No. 3), se observó que los resultados de la capacidad de intercambio iónico no difiere demasiado en magnitud. Por lo tanto se decidió formar dos muestras, para determinar la capacidad de intercambio.

A la primera muestra se le aplicó el procedimiento de saturación de amonio y posteriormente se sometió al método de ventilación, a la segunda muestra se le aplicó el mismo procedimiento con la diferencia, de que fue sometida a un tratamiento térmico (24 hrs a 80 °C), para observar como influye la hidratación de la muestra en el intercambio iónico.

6.2 Fundamentos teóricos.

Las reacciones químicas de intercambio, son reversibles y ocurren entre cationes unidos débilmente a la estructura de la zeolita, los cuales pueden ser desplazados por algunos cationes en solución(7).

La capacidad de intercambio expresada como miliequivalentes por 100 gramos de muestra, se define como la suma de cationes intercambiados en una muestra. Muchos métodos han sido y se continúan proponiendo, para determinar la capacidad de intercambio iónico, todos ellos indican el orden de magnitud de la capacidad de intercambio, obteniéndose diferentes valores dependiendo de la técnica experimental utilizada. Algunas de estas diferencias se deben principalmente a los tipos y cantidades de minerales empleados.

Algunos iones se intercambian más fácilmente que otros, dependiendo de la naturaleza química, la solubilidad de la sal o entidad química utilizada para el intercambio iónico.

Para reportar la magnitud del intercambio iónico, es importante mencionar el método experimental que se utiliza. Existen varios métodos para determinar la capacidad de intercambio iónico.

1. Electrodialisis. En este método se somete al mineral a una electrodiálisis o se coloca en contacto con un ácido fuerte (HCl) y se trata posteriormente con $\text{Ba}(\text{OH})_2$ a un pH de 7.

2. Sitios ácidos de una zeolita. En este método se considera que la capacidad de intercambio iónico, es la suma de los sitios ácidos intercambiables por una especie básica.

3. Sustitución por acetato de amonio. En este método los cationes intercambiables, se sustituyen por acetato de bario, amonio, calcio o sodio.

4. Sustitución por acetato de calcio. Se plantea la existencia de un equilibrio entre el mineral (usualmente prelavado con acetato de calcio), con una dilución de 100 ppm de Ca^{2+}

6.3 Método experimental.

Esta técnica experimental se realiza en dos partes:

a). Método de saturación de amonio.

b). Método de ventilación.

Para conocer la capacidad de absorción de este mineral, se decidió trabajar con estas dos técnicas experimentales. El objetivo del método de saturación de amonio, es que este ion sature a la zeolita y desplace a los iones débilmente unidos a la estructura. El objetivo del método de ventilación, es conocer cuantitativamente la cantidad de iones amonio absorbidos(7).

6.3.1 Método de saturación de amonio.

6.3.2 Reactivos y su preparación.

Reactivo.	Concentración
$\text{CH}_3\text{COONH}_4$	1 N
NH_4Cl	1 N
NH_4Cl	0.25 N
AgNO_3	1 N
Alcohol Isopropílico	99.0 %
$(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	5.0 %

6.3.2 Reactivos y su preparación.

Acetato de amonio, 1N.

Se diluyen 114 ml de ácido acético glacial(99.5%) con agua destilada y se afora a un litro, después se agrega 138 ml de hidróxido de amonio concentrado y agua hasta obtener un volumen aproximado de 1980 ml(se revisa el pH y se ajusta con hidróxido de amonio concentrado, hasta un valor de 7), se completa a un volumen de 2 litros, con agua destilada.

Cloruro de amonio, 1N.

Ecuación:

$$N = \frac{g}{(V)(P \text{ equiv})}$$

$$g \text{ de NH}_4\text{Cl} = (1 \text{ Equiv/l})(1 \text{ l})(53.497 \text{ g/1 Equiv})=53.497 \text{ g}$$

Se pesan 53.497 g de cloruro de amonio y se disuelven en un volumen aproximado de 980 ml con agua destilada, se adiciona hidróxido de amonio concentrado, para ajustar el pH a 7 y se afora a un litro.

Cloruro de amonio, 0.25 N.

$$\text{g de NH}_4\text{Cl} = (0.25 \text{ Equiv/l})(1 \text{ l})(53.497 \text{ g / 1 Equiv}) = 13.3743 \text{ g}$$

Se pesan 13.3743 g de cloruro de amonio y se disuelven en un volumen aproximado de 980 ml con agua destilada, se adiciona hidróxido de amonio concentrado, para ajustar el pH a 7 y se afora a un litro.

Oxalato de amonio, 5%.

$$\text{g de (NH}_4\text{)}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} = (250 \text{ g H}_2\text{O})(5 \text{ g (NH}_4\text{)}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}) / 100 \text{ g H}_2\text{O} = 12.5 \text{ g}$$

Se pesan 12.5 g de oxalato de amonio y se disuelven en 237.5 ml de agua destilada (se considera que la densidad del agua es 1 g/ml).

Solución de NH₄OH al 50%.

Se mide un volumen de 400 ml de hidróxido de amonio concentrado y 400 ml de agua destilada y se mezclan.

Nitrato de plata, 0.1 N.

$\text{g de AgNO}_3 = (0.1 \text{ Equiv/l})(1 \text{ l})(169.88 \text{ g/ 1 equiv}) = 16.988 \text{ g.}$

Se pesan 16.988 g de nitrato de plata y se disuelven con agua destilada.

a) Método de saturación de amonio.

6.3.3 Procedimiento.

1. Colocar 10 g de la muestra, en un matraz erlenmeyer de 500 ml y agregar 250 ml de acetato de amonio, 1N.
2. Agitar y dejar en reposo 18 horas.
3. Filtrar la muestra con la ayuda de una bomba de vacío, utilizar un filtro Bushner(papel watman 40), evitar que la muestra se resquebraje.
4. Lavar la muestra con acetato de amonio con un pH de 7(125 ml), hasta no detectar cualitativamente calcio en la solución efluente.

Determinación cualitativa del ion calcio.

Vertir 2 ó 3 ml de la solución efluente, en un tubo de ensaye, agregar una gotas de cloruro de amonio 1N(10 gotas), junto con unas gotas de oxalato de amonio (10 gotas), más 10 ml de hidróxido de amonio, calentar el tubo de ensaye cerca de ebullición.

La presencia del ion calcio, se indica con un precipitado blanco o turbidez.

5. Guardar en un vaso de precipitado el líquido restante.
6. Lavar la muestra, cuatro veces con cloruro de amonio 1N(100 ml) y una vez con cloruro de amonio 0.25 N(125 ml).
7. Eliminar el ion cloruro con alcohol isopropílico(150-200 ml), hasta no detectar cualitativamente, el ion cloruro en la solución efluente.

Determinación cualitativa de cloruros.

Colocar en un tubo de ensaye 2 ó 3 ml de la solución efluente, agregar unas gotas de nitrato de plata 0.1 N, agitar perfectamente. **La presencia del ion cloruro se detecta por la aparición de un precipitado blanco**

8. Determinar cuantitativamente la cantidad del ion amonio adsorbido por el método de ventilación.

6.3.4 Método de ventilación.

6.3.5 Reactivos y su preparación.

Reactivo.	Concentración.
NaOH	0.1 N.
H ₂ SO ₄	0.1 N.
NaCO ₃	2%.
Rojo de metilo	1%.
Aceite de parafina	

Preparación:

Solución de carbonato de calcio al 2%.

Pesar 20 gramos de carbonato de calcio y disolverlos en 980 mililitros de agua destilada.

Solución de hidróxido de sodio, 0.1 N.

Ecuación:

$$\text{g de NaOH: } (N)(V)(P. \text{Equiv})$$

$$\text{g de NaOH: } (0.1 \text{ Equiv} / \text{l})(3 \text{ l})(40 \text{ g} / \text{Equiv}) =$$

$$\text{g de NaOH} = 12 \text{ g.}$$

Se pesan 12 g de hidróxido de sodio y se disuelven en un volumen de 3 litros de agua destilada.

Estandarización de la solución de hidróxido de sodio con ácido oxálico, utilizando fenolftaleína como indicador.



Pequiv=P.M. "KHC₈H₄O₄"=0.20423 mequiv.

Ecuación de estandarización:

$$N_{\text{NaOH}} = \frac{W_{\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4} (\text{g}_{\text{NaOH}})}{(\text{mequiv}_{\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4}) (\text{ml}_{\text{NaOH}})}$$

Procedimien

to:

Se pesan 0.4 g ácido oxálico, previamente seco a 110 °C, durante 12 horas y se disuelven en 100 ml de agua destilada, se adicionan 3 gotas de fenolftaleína y se titula por cuadruplicado la solución de hidróxido de amonio.

Muestra.	Volumen.
1	21.4 ml
2	21.6 ml
3	22.0 ml
4	21.9 ml

Por lo tanto, la normalidad de la solución de hidróxido de sodio es=

$$N_{\text{NaOH}} = 0.0902 \text{ N.}$$

Acido sulfúrico, 0.1 N.

Densidad=1.84 g/ml.

Pureza=97.1%.

g de H_2SO_4 =(0.1 Equiv/l)(3 l)(98.08 g/2 Equiv)=14.712 g.

ml de H_2SO_4 =14.712 g / (1.84 g / ml)=7.9956 ml.

ml de H_2SO_4 =(7.9956 ml)(100 / 99.7)=8.23 ml.

Procedimiento:

Se diluyen 8.23 ml de ácido sulfúrico en un volumen de agua destilada, aproximado a 1 litro y se afora a 3 litros. Posteriormente se toman 3 alícuotas de 10 ml y se titulan con la solución de hidróxido de sodio. Se utiliza rojo de metilo como indicador al 1%, hasta un viraje de color amarillo.

Muestra.	Volumen.
1	11.0 ml
2	11.0 ml
3	11.0 ml

Por lo tanto la normalidad del ácido sulfúrico se calculó con la siguiente ecuación:

$$N_{H_2SO_4} = (N_{NaOH})(ml_{NaOH}) / (ml_{H_2SO_4})$$

$$N_{H_2SO_4} = (0.0902 N)(11 ml) / (10 ml)$$

$$N_{H_2SO_4} = 0.9992 N.$$

b). Método de ventilación.

6.3.6 Descripción del diagrama esquemático "equipo de ventilación".

Limpieza del aire proveniente de la toma.

Frasco de vidrio vacío "a".

Frasco de vidrio "b", con una solución al 10% de ácido sulfúrico, para atrapar el amoníaco que puede estar en el aire.

Frasco de vidrio vacío "c".

Frasco de vidrio "d", con agua para remover el ácido sulfúrico que puede ser arrastrado por la corriente de aire.

Preparación de las diluciones para los matraces elenmeyer de 500 ml 1, 2, 3, 4 y 5.

-Agregar a cada matraz elenmeyer 75 ml de agua y 75 ml de ácido sulfúrico 0.1 N y tres gotas de indicador rojo de metilo, titular por duplicado (alícuota de 25 ml), con la solución de hidróxido de sodio estandarizado.

Preparación de las soluciones para los matraces elenmeyer de 500 ml 6,7,8,9.

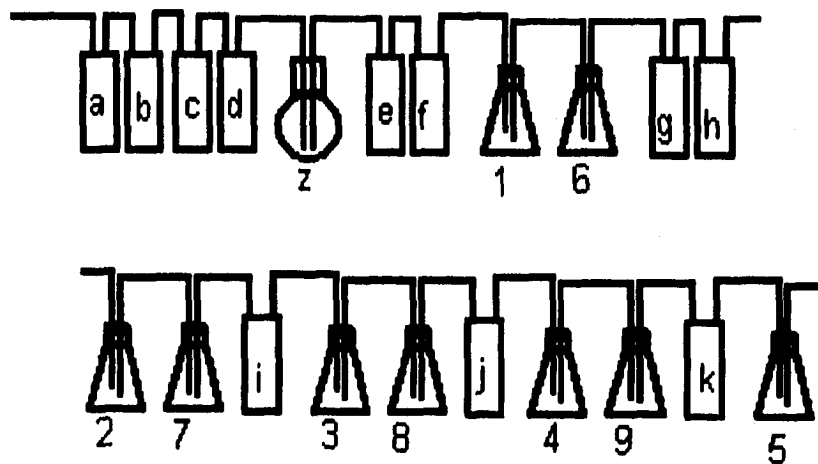
-Agregar a cada matraz elenmeyer agregar 150 ml de la solución de carbonato de sodio al 2%, junto con 30 gotas de aceite, agitar.

1. Conectar en el siguiente orden el dispositivo:
 - a). Frasco de vidrio "a".
 - b). Frasco de vidrio "b".
 - c). Frasco de vidrio "c".
 - d). Frasco de vidrio "d".
2. Agregar en el matraz volumétrico de fondo plano de 500 ml "z", la muestra de la toba zeolítica saturada con amonio y conectar.
3. Frasco de vidrio con pedazos de papel filtro "e".
4. Frasco de vidrio, relleno con fibra de vidrio "f".
5. Matraz elenmeyer de 250 ml, que contiene la solución de ácido sulfúrico "1".
6. Matraz elenmeyer de 250 ml, que contiene la solución de carbonato de calcio y las gotas de aceite "6".
7. Frasco de vidrio, relleno con fibra de vidrio "g".
8. Frasco de vidrio, relleno con fibra de vidrio "h".
9. Matraz elenmeyer de 250 ml, que contiene la solución de ácido sulfúrico "2".
10. Matraz elenmeyer de 250 ml, que contiene la solución de carbonato de calcio y gotas de aceite "7".
11. Frasco de vidrio, relleno de fibra de vidrio "i".
12. Matraz elenmeyer de 250 ml, que contiene la solución de ácido sulfúrico "3".
13. Matraz elenmeyer de 250 ml, que contiene la solución de carbonato de calcio y las gotas de aceite "8".
14. Frasco de vidrio, con pedazos de papel filtro "j".
15. Matraz elenmeyer de 250 ml, que contiene la solución de ácido sulfúrico "4".
16. Matraz elenmeyer de 250 ml, que contiene la solución de carbonato de calcio y las gotas de aceite "9".

17. Matraz elenmeyer de 250 ml, relleno de pedazos de papel filtro "k".
18. Abrir la llave de aire(18 horas) y controlar el flujo manualmente, cuidando que haya burbujeo en el último matraz.
19. Cerrar la llave y separar cada uno de los recipientes.
20. Titular los matraces que contienen la solución de ácido sulfúrico por duplicado (alícuota de 25 ml), con la solución de hidróxido de sodio estandarizado, observar el vire del indicador, desde un color rojo original pasando por un naranja y terminando con un color amarillo en el punto final.
21. Apartir de los valores obtenidos en la titulación y los valores de las soluciones al inicio del procedimiento, calcular el contenido de amonio absorbido en miliequivalentes por cada 100 gramos de muestra.
22. Repetir el procedimiento para cada una de las zeolitas a analizar.

Figura No. 4

Diagrama esquemático "Equipo de ventilación".



6.3.7 Tabla de resultados No.3

Capacidad de intercambio iónico en muestras de zeolitas y toba zeolítica.

Muestra.	mequiv/100 g.
SLP5	0.8360
SLP6	0.6788
SLP7	0.6170
SLP8	0.6151
SLP9	0.7407
SLP10	0.6687
CPSTT	0.6014
CPCTT	0.8164

Al comparar los resultados de la capacidad de intercambio iónico para los composites con tratamiento térmico(CPCTT) y sin tratamiento térmico(CPSTT), se observa la influencia de la hidratación en la toba zeolítica sobre la capacidad de intercambio.

6.3.8 Algoritmo de cálculo.

Muestra SLP5. Peso de la muestra=9.3723 g.

Vol de la alicota=25 ml. [NaOH]=0.0903 N.

Tiempo de saturación=17 hrs.

Temperatura=25 °C

Presión=585 mm Hg.

Matraz	v(NaOH),i.	mequiv,i.	v(NaOH),f.
1	25.0	2.2575	3.3
2	25.0	2.2575	25.4
3	25.0	2.2575	25.0
4	25.0	2.2575	25.0
5	25.0	2.2575	25.0

$\text{mequiv},i=(0.0903 \text{ mequiv/ml})(25 \text{ ml})=2.2575 \text{ mequiv}.$

$\text{mequiv},f=(0.0903 \text{ mequiv/ml})(3.3 \text{ ml})=0.29799 \text{ mequiv}.$

diferencia de mequiv=2,2575 - 0.29799=1.9595 mequiv

$$\text{mequiv inter}=\frac{(1.9595 \text{ mequiv})(4)}{9.3723 \text{ g}} \times 100=$$

mequiv inter=83.6298 mequivX100 g de zeolita.

mequiv X 100 g de zeolita=0.836298 mequiv.

**SELECTIVIDAD CATIONICA
EN
ZEOLITAS MINERALES.**

7.0 SELECTIVIDAD CATIONICA DE LA TOBA ZEOLITICA.

7.1 Fundamentos teóricos.

De acuerdo a los resultados obtenidos (tabla No. 3), muestra que para la zeolita sometida a un tratamiento térmico, durante 24 horas a 100°C (para deshidratarla), mejora la capacidad de intercambio iónico (0.8164 mequiv/100 g de mineral), para obtener una mayor eficiencia del intercambio iónico, se saturó la toba zeolítica con una solución de cloruro de sodio 1N, utilizando como apoyo los resultados experimentales, reportados en la bibliografía(9), en donde trabajaron con dos zeolitas (H modernita), de la misma naturaleza, una de ellas fue saturada con una solución de cloruro de sodio y a la otra muestra no se saturó. Se trabajaron con ambas zeolitas y se observó que presenta un mayor intercambio iónico la zeolita saturada con la solución de cloruro de sodio.

7.2 Reactivos y su preparación.

Cation.	Sal.	Concentración	Volumen.
Na ⁺	NaCl	1 N	1 l
Ca ²⁺	CaCl ₂ ·2H ₂ O	0.01N	1 l
Zn ²⁺	Zn(CH ₃ COO) ₂ ·2H ₂ O	0.01 N	1 l

Preparación de soluciones:

NaCl.

$$\text{g de NaCl} = (1 \text{ equiv / l}) (1 \text{ l}) (58.44 \text{ g / equiv})$$

$$\text{g de NaCl} = 58.44 \text{ g de NaCl.}$$

CaCl₂:

$$\text{CaCl}_2 = (0.01 \text{ equiv / l}) (1 \text{ l}) (110.96 / 2 \text{ equiv}) =$$

$$\text{CaCl}_2 = 0.5548 \text{ g de CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O.}$$

Este cálculo se realizó sin tomar en cuenta la cantidad de agua presente en la molécula de cloruro de calcio dihidratado, por lo tanto la cantidad a pesar fue:

$$\text{g de CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = (0.5548) (147.026) / 110.96 =$$

$$\text{g de CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = 0.73513 \text{ g de g de CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$$

Acetato de zinc, 0.01N.

$$\begin{aligned} \text{g de Zn(CH}_3\text{COO)}_2 &= (0.01 \text{ equiv / l})(1 \text{ l})(183.4574 \text{ g / 2 equiv}) \\ &= 0.9173 \text{ g de Zn(CH}_3\text{COO)}_2 \end{aligned}$$

Este cálculo se realizó sin tomar en cuenta la cantidad de agua que hay presente en la molécula de acetato de zinc, por lo tanto la cantidad de acetato de zinc tomando en cuenta esta consideración es:

$$\text{g de Zn(CH}_3\text{COO)}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = (0.9173)(219.487) / (183.4574) = 1.0974 \text{ g.}$$

Concentración máxima de cationes en solución, ppm.

Na⁺:

NaCl 58.44 g/mol.

Na⁺ 22.989 g de Na⁺ / mol de Na⁺.

$$\text{ppm} = 58.44 / 22.989 = 2.542$$

Ca²⁺

CaCl₂·2H₂O = 147.026 g CaCl₂·2H₂O / mol CaCl₂·2H₂O.

Ca²⁺ = 40.08 g Ca²⁺ / mol de Ca²⁺.

$$\text{ppm} = (0.7451)(40.08) / 147.026 = 200$$

Zn²⁺

g de Zn(CH₃COO)₂ · 2H₂O = 219.487 g de Zn(CH₃COO)₂ · 2H₂O / mol de Zn(CH₃COO)₂ · 2H₂O.

Zn²⁺ = 65.37 g de Zn²⁺ / mol de Zn²⁺.

$$\text{ppm} = (65.37)(1.0974) / (219.487) = 326.8$$

7.3 Preparación de estándares.

7.4 Método de preparación de estándares para la espectrometría de emisión de flama.

La región donde la curva de estandarización se comporta en forma lineal para Na^+ , K^+ , y Ca^{2+} , a partir de una solución mixta de 1000 ppm de Na^+ (a partir de NaCl), K^+ (a partir de KCl), y Ca^{2+} (a partir de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) es 5, 10, 20, 25 y 40 ppm. La solución mixta se preparó de la siguiente forma, se pesó la cantidad correspondiente a un gramo del catión de interés a partir de la sal, se disuelven en agua y se aforan los tres cationes a un litro (los tres cationes en el mismo recipiente), para obtener 100 ppm en solución de Na^+ , K^+ y Ca^{2+} .

Se realizó la dilución de estas 1000 ppm, para obtener un estándar mixto con 100 ppm de Na^+ , K^+ y Ca^{2+} con aproximadamente 100 ppm. El procedimiento fue el siguiente, se tomaron 10 ml de la solución de 1000 ppm y se aforaron a 100 ml. Posteriormente de esta dilución de 100 ppm se prepararon diluciones para obtener 100 ml de 5, 10, 20, 25 y 40 ppm respectivamente.

A estas diluciones fueron analizadas por espectroscopía de emisión de flama, para construir las curvas de calibración de cada elemento de interés.

Antes de aforar la cantidad del líquido en el matraz volumétrico, se agregó 5 ml de CsCl, para evitar la interacción de los iones al tomar las lecturas en el equipo de espectrometría de emisión de flama, como lo recomienda la bibliografía(10).

Cálculos:

Na⁺: 1000 ppm(NaCl), 1 l.

$$\text{g de NaCl} = (58.44) / (22.989) = 2.5422 \text{ g de NaCl.}$$

K⁺: 1000 ppm(KCl), 1 l.

$$\text{g de KCl} = (74.56) / (39.11) = 1.9868 \text{ g de KCl.}$$

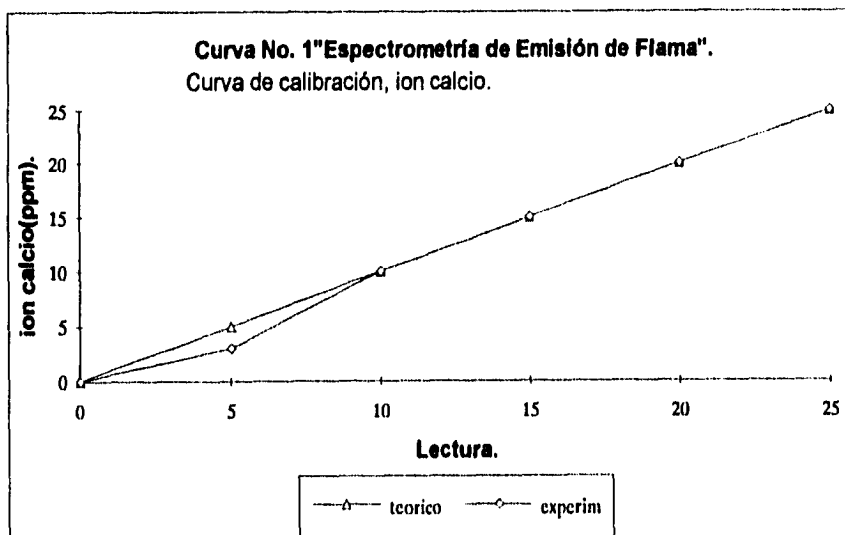
Ca²⁺: 1000 ppm(CaCl₂·2H₂O), 1 l.

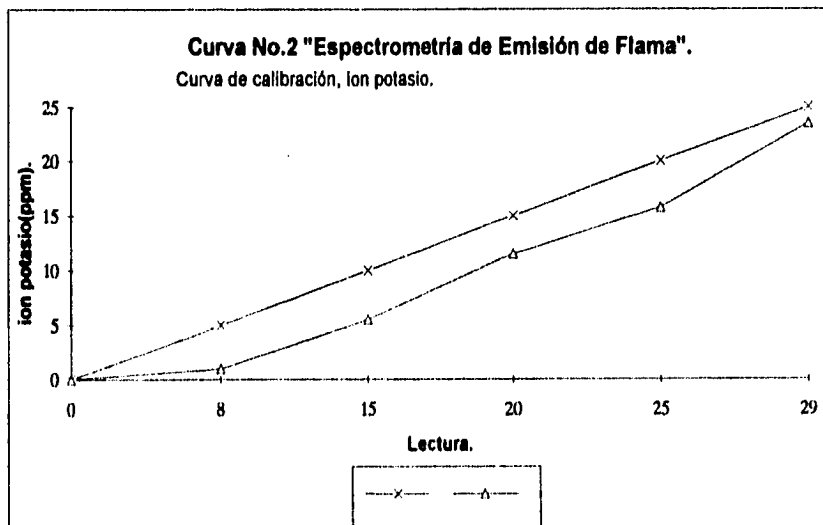
$$\text{g CaCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O} = (147.026) / (40.026) = 3.6683 \text{ g de CaCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O.}$$

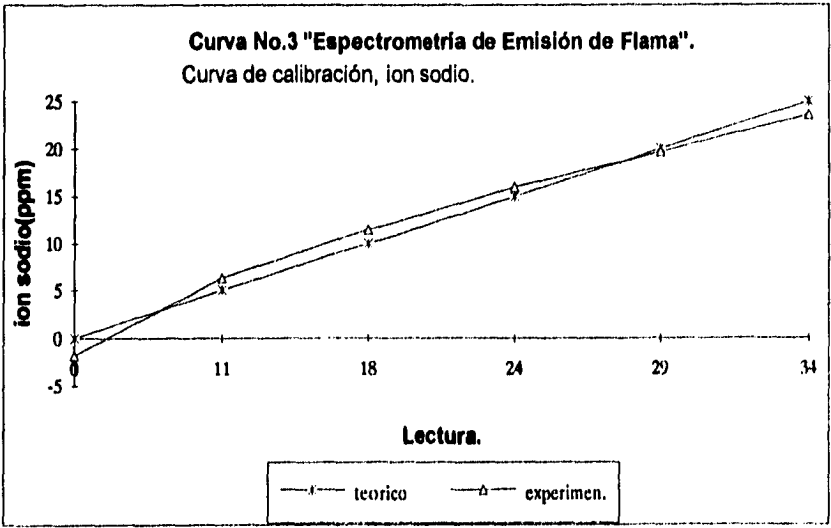
Cs²⁺: 1000 ppm(CsCl), 1 l.

$$\text{g de CsCl} = (168.353) / (132.9) = 0.1862 \text{ g de CsCl.}$$

Curva No. 1 "Espectrometría de Emisión de Flama".
Curva de calibración, ion calcio.







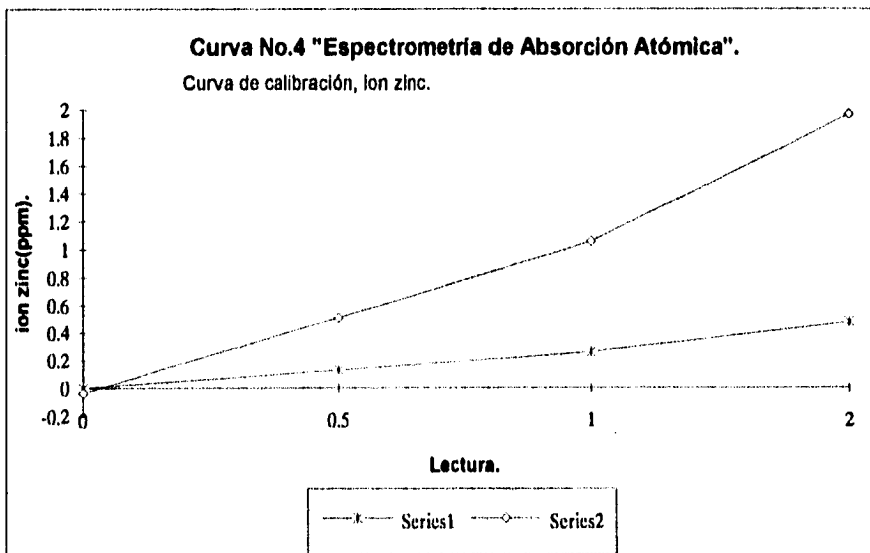
7.5 Preparación de estándares, para la espectrometría de absorción atómica.

La región donde la curva de calibración se comporta en forma lineal para el Zn^{2+} (a partir de $Zn(CH_3COO)_2$), es 0.5, 1, 2, 3 ppm de Zn^{2+} L a solución se preparó de la siguiente forma, se pesó la cantidad correspondiente a un gramo del catión de interés a partir de la sal, se disuelve en agua y se afora a un litro. Se realiza una dilución de 1000 ppm a 100 ppm para cada estándar y de esta dilución se toma 0.5 ml, 1.0 ml, 2 ml, 3 ml y se afora a 100 ml, también se le agrega cloruro de cesio como estabilizador a cada una de los estándares antes de aforar.

Cálculos:

Zn^{2+} : 1000 ppm, 1 l.

g de $Zn(CH_3COO)_2 = (219.504) / (65.37) = 3.3579$



7.3 Procedimiento experimental.

Selectividad de la toba zeolítica.

1. Preparar la toba zeolítica con las muestras 6, 7, 8, 9, 10; pesando cantidades iguales y mezclando perfectamente.
2. Secar la toba zeolítica en la mufla, durante 24 horas a 100°C, extendiéndola en una charola de aluminio, en capas menores a 1 centímetro de espesor.
3. Determinar la capacidad de intercambio a través del método de saturación con sodio y desplazamiento con amonio.
4. Saturar 30 gramos de toba seca, con 50 ml de NaCl 1N, para hacer homoiónica a la toba zeolítica, mezclar manualmente y dejar en reposo durante 6 horas.
5. Filtrar la toba zeolítica y lavarla por triplicado con 0.8 litros de agua destilada.
6. Dejar la toba zeolítica en contacto con 1 litro de agua por 1 hora, dejar sedimentar.
7. Analizar después de cada lavado por espectrometría de emisión de flama la cantidad en ppm del ión sodio, hasta que la cantidad sea mínima en la solución efluente.

8. Secar la toba sodica a 100° C por 12 horas.

9. Pesar 2 gramos de la toba sodica y agregar el ion a intercambiar junto con la cantidad apropiada de agua destilada de acuerdo al siguiente cuadro.

Muestra No.	1	2	3	4	5	6
Toba sodica gramos.	2	2	2	2	2	2
Ion a intercambiar. ml.MxCix	4	6	8	12	14	16
Agua Destilada, ml.	16	14	12	8	6	4

10. Una vez agregados los reactivos, agitar y dejar reposar 6 horas.

11. Una vez transcurrido el tiempo de reacción se succionan 10 mililitros de la solución y vertirlos a un tubo de ensaye, para su posterior análisis por espectrometría de emisión de flama y absorción atómica, para conocer la cantidad de iones en solución.

7.4 Resultados.

7.4.1 Resultados "espectrometría de emisión de flama, ion calcio".

Muestra.	Ca ²⁺ , inicio.	Ca ²⁺ , final.	Na ⁺ , final.	K ⁺ , final.	volumen, ml
1	40	5	66.8	10	20
2	60	5	91.7	10	20
3	80	5	108.4	10	20
4	120	20	133.3	10	20
5	140	25	141.6	10	20
6	170	40	150.0	10	20
7	185	50	158.2	10	20
8	200	60	158.2	10	20
9	200	70	150.0	10	20
10	200	90	133.3	10	30
11	200	100	129.15	10	35
12	200	110	116.7	10	40
13	200	130	91.77	10	60
14	200	140	75.6	10	80
15	200	160	58.55	10	100
16	200	160	50.24	10	120
17	200	160	41.93	10	140

7.4.2 Resultados "Fracción en solución y en toba, ion calcio".

$X_{Ca^{2+}, sol.}$	$X_{Ca^{2+}, toba.}$	$X_{Na^+, sol.}$	$X_{total.}$
0.079055	0.034546	0.9208	0.9654
0.058867	0.56503	0.9411	0.9455
0.050253	0.073756	0.9497	0.9262
0.146842	0.098024	0.8530	0.9019
0.168424	0.111876	0.8315	0.8880
0.234250	0.125531	0.7656	0.8744
0.266133	0.130627	0.7338	0.8693
0.303220	0.134812	0.6967	0.8651
0.348679	0.125531	0.6512	0.8429
0.436468	0.160653	0.5634	0.8394
0.470390	0.172527	0.5294	0.8274
0.519594	0.177699	0.4803	0.8222
0.620854	0.208649	0.3808	0.7912
0.680000	0.236870	0.3186	0.7632
0.758214	0.203823	0.2417	0.7960
0.785117	0.236773	0.2148	0.7631
0.814102	0.263963	0.1858	0.7358

7.5 Algoritmo de cálculo:

Fracción mol en la solución y en toba para el ion calcio.

Fracción mol del ion en solución; $X_{Ca^{2+}}$, sol.

Lectura=5 ppm.

Ecuación:

Número de equiv intercambiados / g de zeolita=NEIZ.

$$NEIZ = \frac{(ppm)(V)}{(P. Equiv)(2 \text{ g de zeolita})}$$

Análisis dimensional:

$$NEIZ = \frac{(mg / l)(l)}{(g \text{ de } Ca^{2+} / 2 \text{ Equiv})(2 \text{ g de zeolita})}$$

NEIZ= mequiv / g de zeolita.

NEIZ=(5)(0.02)/(40.08)(2)=0.0024950 mequiv / g de zeolita.

Lectura=66.8 ppm de Na^+ .

NEIZ=(66.8)(0.02)/(22.989)(2)=0.029057 mequiv / g de zeolita.

con la ecuación (1,) la fracción en la solución del ion calcio:

$$X_{Ca^{2+}} \text{ en la solución} = \frac{0.0024950}{0.0024950 + 0.029057} = 0.079074$$

Fracción de Ca^{2+} en la toba.

$$(\text{lectura ppm de } Ca^{2+} \text{ inicio}) - (\text{lectura ppm de } Ca^{2+} \text{ al final}) = \text{ppm}$$

Ca^{2+} en la toba.

lectura ppm de Ca^{2+} inicio= 40 ppm

lectura ppm de Ca^{2+} al final= 5 ppm

ppm de Ca^{2+} en la toba=35 ppm

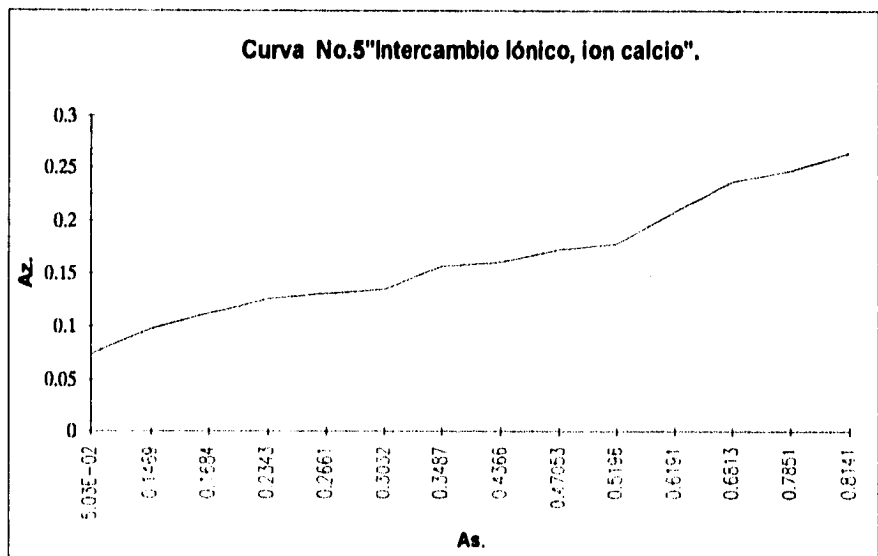
$$NEIZ = \frac{(\text{ppm en la toba})(V)}{(P. Equiv)(2 \text{ g de zeolita})}$$

$$NEIZ = (35)(0.02) / (40.08 / 2)(2) = 0.017465 \text{ mequiv / g de zeolita.}$$

con la ecuación (2), la fracción en la toba para el ion calcio:

$$X_{Ca^{2+}} \text{ en la toba} = \frac{0.017465}{0.017465 + 0.51714 - 0.029057}$$

$X_{Ca^{2+}}$ en la toba=0.034546.



7.7 Resultados.

7.7.1 Resultados "Espectroscopía de absorción atómica, Ion zinc".

Muestra.	Zn ²⁺ ,inicio.	Zn ²⁺ ,final.	Na ⁺ ,final.	K ⁺ ,final.	Ca ²⁺ ,final.	volumen.
1	60.72	0.93	66.9	0	0	20
2	86.87	4.81	83.5	0	0	20
3	116.82	10.21	110.0	0	0	20
4	177.97	20.23	125	0	0	20
5	176.98	36.26	133.3	10	0	20
6	190.08	54.39	141.6	10	0	20
7	231.82	80.12	149.9	10	0	20
8	236.03	95.73	149.9	10	0	20
9	236.03	119.77	125	10	0	25
10	236.03	113.84	116.7	10	0	30
11	236.03	123.14	116.7	10	0	35
12	236.03	135.79	108.4	10	0	40
13	236.03	197.48	58.55	10	0	50
14	236.03	216.51	50.24	10	0	60
15	236.03	222.1	41.93	10	0	70

7.7.2 Resultados "Fracción en solución y en toba, ion zinc".

$X_{Zn^{2+},sol.}$	$X_{Zn^{2+},toba.}$	$X_{Na^+,sol.}$	$X_{total.}$
0.00968312	0.036126	0.9903	0.9638
0.038939	0.049623	0.9610	0.9503
0.061283	0.064985	0.9329	0.9535
0.102198	0.094437	0.8978	0.9055
0.160588	0.085727	0.8394	0.9142
0.212701	0.083519	0.7873	0.9119
0.273214	0.093131	0.7267	0.9068
0.309948	0.086739	0.6900	0.9132
0.402598	0.09007	0.5930	0.8871
0.406919	0.113882	0.5930	0.8871
0.464050	0.120537	0.5739	0.8763
0.703466	0.126684	0.5316	0.8733
0.751930	0.230389	0.2965	0.9589
0.788385	0.03816	0.2480	0.9618

7.8 Algoritmo de cálculo, para Zn^{2+} .

Fracción mol del ion en solución; $X_{Zn^{2+}}$, sol.

Lectura=0.93 ppm.

Ecuación:

Número de equiv intercambiados / g de zeolita=NEIZ.

$$NEIZ = \frac{(ppm)(V)}{(P. Equiv)(2 \text{ g de zeolita})}$$

Análisis dimensional:

$$NEIZ = \frac{(mg/l)(l)}{(g \text{ de } Zn^{2+} / 2 \text{ Equiv})(2 \text{ g de zeolita})}$$

NEIZ= mequiv / g de zeolita.

Lectura=0.93 ppm.

$$NEIZ = (0.93)(0.02) / (65.37 / 2)(2) = 0.00028453 \text{ mequiv / g de zeolita.}$$

Con la ecuación (1), fracción en solución del ion zinc:

$$X_{Zn^{2+}} = \frac{0.00028453}{0.0291 + 0.00028453} = 0.00968312$$

Lectura=66.9 ppm de Na^+ .

$$NEIZ = (66.9)(0.02) / (22.989)(2) = 0.029100 \text{ mequiv / g de zeolita.}$$

Fracción mol de Zn^{2+} en la toba.

(lectura ppm de Zn^{2+} inicio) - (lectura ppm de Zn^{2+} al final) = ppm de Zn^{2+} en la toba.

lectura ppm de Zn^{2+} inicio = 60.72 ppm

lectura ppm de Zn^{2+} al final = 0.93 ppm

ppm de Zn^{2+} en la toba = 59.79 ppm

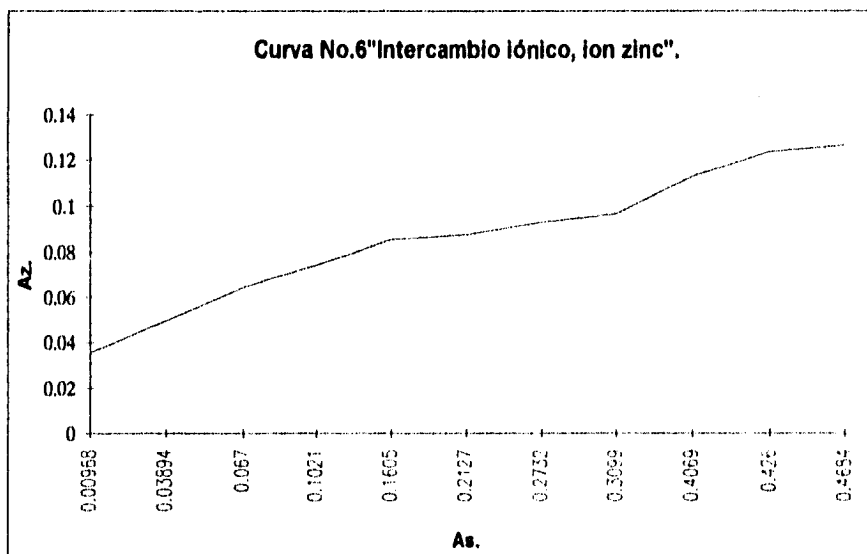
$$NEIZ = \frac{(\text{ppm en la toba})(V)}{(P. \text{Equiv})(2 \text{ g de zeolita})}$$

$$NEIZ = (59.79)(0.02) / (65.37 / 2)(2) = 0.018292 \text{ mequiv / g de zeolita.}$$

con la ecuación (2), la fracción en la toba:

$$X_{Zn^{2+} \text{ en la toba}} = \frac{0.018292}{0.018292 + 0.51714 - 0.0291}$$

$X_{Zn^{2+} \text{ en la toba}} = 0.03554$



8.0 Análisis de resultados.

8.1 Análisis de resultados, para la isoterma de intercambio iónico, ion calcio.

Al construir la isoterma de intercambio iónico, para el ion calcio, se observa una tendencia constante; de la fracción mol del ion calcio en la toba zeolítica a partir de los siguientes datos.

Fracción mol, ion calcio en la solución.	Fracción mol, ion calcio en la toba.
0.620854	0.208649
0.680000	0.236870
0.758214	0.203823
0.785117	0.236773

Estos datos indican que la isoterma de intercambio iónico para el sistema formado por la toba zeolítica y el ion calcio en solución (con una concentración inicial en solución de 200 ppm), alcanzan un máximo de absorción de 0.2368 para la fracción mol del ion calcio en la toba.

8.2 Análisis de resultados, para la isoterma de intercambio iónico, ion zinc.

Al construir la isoterma de intercambio iónico, para el ion zinc, se observa que la fracción mol del ion zinc en la toba presenta una tendencia constante a partir de los resultados:

Fracción mol, ion zinc en la solución.	Fracción mol, ion zinc en la toba.
0.406919	0.113882
0.464050	0.120537
0.468390	0.126684

Estos datos indican que la reacción de intercambio iónico para el sistema formado por la toba zeolita y el ion zinc en solución (con una concentración inicial de 236 ppm en la solución), alcanza un máximo de absorción de 0.126684 para la fracción mol del ion zinc en la toba zeolítica.

Ambas isotermas de intercambio iónico, se caracterizan; por que no alcanzan un intercambio iónico completo (curva tipo "d", fig No. 1), tal y como lo describe la bibliografía (4), además que este tipo de reacciones químicas son reversibles como lo demuestran los resultados; después de alcanzar un máximo de saturación.

8.3 Interferencias.

El término de Interferencia, en esta Tesis experimental, se aplica a todos los tipos de dificultades que afectan al valor del resultado final. Estas incluyen:

- Interferencias inherentes en la realización del análisis (preparación de estándares y diluciones para el análisis por espectrometría de flama y absorción atómica).
- Interferencias espectrométricas.
- Interferencias que surgen de las variaciones en las propiedades físicas de la solución.

8.3.1 Interferencias inherentes en la realización del análisis.

Se pueden clasificar según su origen en dos amplias categorías:

8.3.1.1 Errores determinados.

Son aquellos que pueden calcularse, si no en la realidad por lo menos al principio.

8.3.1.2 Errores indeterminados.

Son debidos a los errores fortuitos que aparecen debido a la extensión de un sistema de medidas, el efecto de error indeterminado sobre una serie de resultados puede a menudo ser reducido a los límites aceptables, pero nunca puede ser enteramente evitado.

8.3.1.1 Errores determinados.

En la técnica experimental utilizada en esta tesis, los resultados no están exentos de un error personal, aunque se trabajó con especial cuidado, debido a las técnicas de análisis utilizadas. Entre los errores más comunes se encuentran:

-Errores personales.

Error en la pesada.

Lectura de volumen.

Lectura del aparato.

Mala transferencia de reactivos a otro recipiente.

-Errores Instrumentales.

Absorción de fondo.

Interferencias espectrales.

Interferencias de vaporización.

Efectos de ionización.

-Errores del método.

Los procedimientos analíticos están también sujetos a limitaciones; estas dan lugar a errores que pueden ser atribuidos al método. Un error del método que se encuentra frecuentemente, es el análisis volumétrico.

Errores indeterminados.

Entre los más comunes:

- Observación de las oscilaciones de la balanza.
- Estimación del nivel del líquido en los instrumentos volumétricos.

8.3.2 Interferencias espectrométricas.

Las interferencias que se presentan en la espectrometría de emisión de flama y en la espectrometría de adsorción atómica son esencialmente las mismas y se deben a causas idénticas sus magnitudes son diferentes. Se pueden agruparse en cuatro categorías: (1) Absorción de fondo, (2) interferencias espectrales, (3) interferencias de vaporización, y (4) efectos de ionización.

8.3.2.1 Absorción de fondo.

La absorción de fondo, se manifiesta en la espectrometría de absorción atómica, como una absorción molecular y como luz parásita en las partículas de la flama. La absorción molecular se verifica cuando las especies de la matriz se evaporan junto con los átomos analíticos y absorben una porción de la línea de resonancia atómica de los átomos analizados. Muchas

moléculas y, en especial, los halogenuros alcalinos, poseen bandas de adsorción comparativamente intensas en las regiones ultravioleta y visible. En cierta forma la adsorción de fondo es un problema más serio en la espectrometría de emisión atómica que en la espectrometría de emisión de flama, debido a que es más factible a que no se note.

8.3.2.2 Interferencias Espectrales.

Las interferencias de líneas espectrales se presentan cuando una línea de interés no puede resolverse y separarse de la línea de otro elemento o de una banda molecular. Las interferencias de este tipo están muy relacionadas con el poder de resolución del monocromador. La interferencia espectral también es muy severa en la espectrometría de emisión atómica. Parte de esta interferencia con cualquier tipo de medición de emisión de flama, será una quimioluminiscencia proveniente de los fragmentos moleculares formados en los gases de la flama.

8.3.2.3 Interferencias de vaporización.

La interferencia de vaporización se presenta, cuando algún componente de la muestra afecta la velocidad de vaporización de las partículas de sales que contienen la especie analítica de interés. Puede provenir de una reacción química que modifique la vaporización del sólido,

bien, puede tener origen en un proceso físico, mediante el que la vaporización de la matriz controla el desprendimiento de los átomos atrapados en dicha matriz. Este tipo de interferencia puede reducirse al mínimo con una selección juiciosa de flamas y nebulizadores.

Las flamas más calientes producen menor interferencia de vaporización. Esta simple razón puede justificarse el uso de la flama de acetileno/óxido nítrico, pues es más adecuada para descomponer los compuestos térmicamente estables de fosfatos, sulfatos, silicatos y aluminatos, que la flama más fría de acetileno/aire el desplazamiento del equilibrio en las reacciones de estas moléculas de alta estabilidad térmica. El desplazamiento que es causado por cambios descontrolados de la temperatura, afecta a la espectrometría de adsorción atómica y es quizá la razón principal por la cual los resultados de la espectrometría de adsorción atómica son aparentemente tan dependientes de la temperatura como los de la espectrometría de emisión de flama.

Los compuestos metálicos en la flama suelen ser moléculas diatómicas simples, tales como CaO , o moléculas triatómicas como CaOH . Los elementos como Na , Cu , Ti , Ag , y Zn están atomizados en la flama casi por completo; no forman compuestos moleculares con elementos de la flama en cantidades apreciables. Una fracción importante de los elementos alcalinotérreos está presente como monóxidos, a menos que se usen flamas ricas en combustibles. Los metales como La , Al y Ti forman óxidos

refractarios muy estables. Como consecuencias las concentraciones de los átomos libres de estos elementos suelen ser despreciables en las flamas de composición estequiométrica y temperaturas moderadas. Sin embargo, en las flamas de acetileno/óxido nitroso ricas en combustible, estos óxidos pueden disociarse lo suficientemente para que estos elementos puedan analizarse ya sea por emisión o absorción.

8.3.2.4 Interferencias por efectos de ionización.

A la temperatura de la flama de acetileno/óxido nitroso, muchos elementos en especial los metales alcalinos, se ionizan en grado apreciable. La ionización produce una disminución de la población de átomos neutros, tanto normales como excitados y reduce la sensibilidad. **Este problema se elimina fácilmente agregando un exceso de algún elemento que se ionice con facilidad como potasio, cesio o estroncio, que actúa como supresor de la ionización de las soluciones de la muestra y el patrón esto debe hacerse en todos los casos para cualquiera de las técnicas de flama, con muestras que contengan cantidades variables de metales alcalinos.**

8.3.2.5 Interferencias que surgen de las propiedades físicas de la solución.

Para evitar las interferencias en la solución se agregó cloruro de cesio a las disoluciones.

De acuerdo a la reproducibilidad de los resultados que se obtienen con esta técnica experimental. En este trabajo de tesis, los errores cometidos son mínimos, debido al especial cuidado con el que se trabajó.

9.0 Conclusiones.

Una de las consecuencias no deseadas del desarrollo industrial hacia el medio ambiente, es la contaminación por la presencia de sustancias tóxicas, que afectan a la vida microbiana.

En este trabajo de tesis experimental, a parte de los objetivos principales, se expone implícitamente la existencia de yacimientos minerales de zeolitas y su viabilidad de uso como una alternativa para disminuir la concentración de los iones tóxicos, en efluentes acuosos.

De acuerdo a los objetivos planteados al inicio de este trabajo de tesis se concluye los siguiente:

Para las isotermas de absorción construidas a partir de los datos experimentales de intercambio iónico de la toba zeolítica frente a los dos iones estudiados, ion calcio y ion zinc, resultaron del tipo "d", cuya característica principal es que no se alcanza un intercambio iónico completo(4).

Con base en los resultados y gráficas experimentales, la toba zeolítica, presenta una mayor selectividad por el ion calcio, bajo las siguientes condiciones experimentales:

temperatura: 23°C.

Presión atmosférica: 585 mm de Hg.

Entre los factores que afectan al intercambio iónico:

a). La pureza de la toba zeolítica, porque en este trabajo experimental, no se aplicó ningún método para eliminar las impurezas que contiene la toba zeolítica.

b). El sistema formado por la toba zeolítica y el ion en solución, fue de tipo estático, ya que en el tiempo de intercambio permaneció en reposo.

Con respecto al segundo objetivo, podemos decir que la técnica experimental, que se utilizó para determinar la capacidad de intercambio iónico de la toba zeolítica, es aceptable porque permite obtener resultados reproducibles bajo las mismas condiciones de experimentación.

10.0 Bibliografía.

- 1.- A. Foucault, J. Fraoult. Diccionario de Geología.
1º reimpresión. México, D.F. 1983.
- 2.- D.G.A. Whitten, J.R.V. Brooks. Diccionario de Geología.
1º edición. De Allanza. España, 1980, pag. 48,181.
- 3.- Robet. L. Bates and Julia A. Jackson. Glossary of Geology. Third Edition.
American Geological Institute. Alexandria. Virginia U.S.A. 1974, pag 747.
- 4.- Donald W. Breck. Zeolite Molecular Sieves. Estructure Chemical and Use.
First Edition. Jonh Wiley and Sons. U.S.A. 1974, pag 529-536.
- 5.- B. Drzaj, S. Hocevar and Application, "Processing, Present and Possible
Applications". S tudies in Surface Science and Catallysis. Vol 24, 1985,
pag 503-513.
- 6.- Ledesma Días María de la Gracia. Análisis de distribución de Metales
Pesados en Sistemas Acuaticos Industriales. Tesis. México. D.F. 1986.
- 7.- Chapman H. D., Pratt, Parker F. Methods of Analysis for Soils, Plants, and
Waters. Div. of Agr. Sci. University of California, Berkeley. 1969.
- 8.- Evaluación de los Niveles de Contaminación por Plomo, Cadmio y Zinc en el
Valle de México. Tesis. México, D.F. 1989.
- 9.- Richard M. Barrer, David A. Harding, Arving Sikand. Zeolite Sorbents.
modification by Impregnation with Salts, J.C.S.
- 10.- Hobart H. Willard, Lynne L. Merritt JR, John A. Dean, Frank A. Sette JR,
Métodos Instrumentales de Análisis. 2º edición. México 1986, pag 162-170.