

00575



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

**CARACTERIZACION, MODIFICACION Y EMPLEO
DE ZEOLITAS MINERALES COMO
MEMBRANAS INORGANICAS.**

TESIS

PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRO EN QUIMICA INORGANICA (CERAMICA)

QUE PRESENTA EL:

Q.I. MISAEL EDUARDO CRUZ SANCHEZ

ASESOR: DR. LIBERTO DE PABLO GALAN



MEXICO, D. F.

MAYO, 1996

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN
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:

Presidentes: Dra. Cira Píña Pérez.

Primer vocal: Dra. Ma. de Lourdes Chávez García.

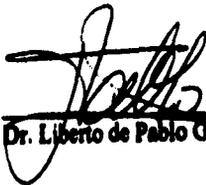
Secretario: Dra. Elizabeth Chavira Martínez.

Primer suplente: Dr. José Manuel Saniger Blesa.

Segundo suplente: M. en C. Ma. Asunción Castellanos Román.

Sitio donde se desarrolló el tema: Instituto de Geología, U.N.A.M.

Asesor de tesis:


Dr. Liberto de Pablo Galán

Sustentante:


Q.I. Miguel Eduardo Cruz Sánchez.

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

Agradecimientos:

Al Dr. Liberto de Pablo Galán, por brindarme la oportunidad de colaborar con él, por su apoyo, amistad y sobre todo por su confianza.

A la Dra. Cira Piña Pérez, por todas sus atenciones, amistad, apoyo y por sus valiosos comentarios respecto de esta tesis.

A la Q. Irma Aguilera y a la Srta. Aurelia Maturano por su colaboración en el trabajo analítico.

A la Sra. Ma. Elena Sánchez León, al Sr. Raymundo Cruz Sánchez y al Sr. Gustavo Sánchez León por todo el apoyo que me han brindado a lo largo de estos años.

A Araceli Santos Almendra y a Mildred Izaskun Cruz Santos, por ser mi principal fuente de motivación.

A mis amigos: Cecilia Salcedo, Julio Olivares, Enrique Carreto, Gustavo Madrigal, Luis Enrique López, Pilar Gutierrez, Lupita Maturano y Sonia Trujillo.

INDICE

INTRODUCCION	1
OBJETIVOS	2
CAPITULO 1: GENERALIDADES.	
1.1. ASPECTOS ESTRUCTURALES.	
1.1.1. Silicatos.	3
1.1.2. Estructura de zeolitas.	5
1.2. INTERCAMBIO IONICO.	
1.2.1. Teoría del intercambio catiónico.	14
1.2.2. Capacidad de intercambio.	17
CAPITULO 2: DESARROLLO EXPERIMENTAL.	
2.1. TECNICAS ANALITICAS.	
2.1.1. En el estudio estructural y morfológico.	
2.1.1.1. Difracción de rayos-x (método de polvos).	18
2.1.1.2. Microscopia electrónica de barrido.	22
2.1.1.3. Espectroscopia infrarroja.	25
2.1.2. En el análisis de las soluciones de intercambio.	
2.1.2.1. Emisión por excitación a la flama.	30
2.1.2.2. Espectroscopia de absorción atómica	33
2.2. PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES.	
2.2.1. En la determinación de la capacidad de intercambio.	
2.2.1.1. Método de saturación de amonio y ventilación.	38
2.2.1.2. Método de saturación de sodio.	41
2.2.2. En el estudio de las isothermas de equilibrio de intercambio catiónico.	42

CAPITULO 3: RESULTADOS Y DISCUSION.

3.1. IDENTIFICACION DE ZEOLITAS.

3.1.1. Difracción de rayos-x. 43

3.1.2. Microscopía electrónica de barrido. 47

3.1.3. Espectroscopía infrarroja. 50

3.2. CAPACIDAD TOTAL DE INTERCAMBIO

3.2.1. Saturación de amonio. 51

3.2.2. Saturación de sodio. 52

3.3. ISOTERMAS DE EQUILIBRIO DE INTERCAMBIO CATIONICO. 53

3.4. MODIFICACION DE LA TOBA ZEOLITICA. 61

3.5. INFLUENCIA DE LA MODIFICACION DE LA TOBA EN LA SELECTIVIDAD
CATIONICA. 67

CONCLUSIONES. 75

BIBLIOGRAFIA. 77

INTRODUCCION

Las zeolitas fueron descritas por primera vez como grupo de minerales por el mineralogista sueco barón Axel Cronsted en 1796. Constituyen un grupo de aproximadamente 35 especies minerales. Su nombre deriva de las palabras griegas "zein" (hervir) y "lithos" (piedra) y proviene de su capacidad para perder agua por calentamiento.

Conocidas mineralógicamente desde hace aproximadamente dos siglos, únicamente se describían las que se presentan como cristales bien formados en cavidades y fracturas en rocas ígneas, especialmente basaltos, siendo minerales secundarios. Sin embargo, hoy en día con el uso generalizado de técnicas analíticas como difracción de rayos-x, microscopía electrónica y termoanálisis ha sido posible la identificación de depósitos de zeolitas en rocas sedimentarias, donde constituyen hasta un 80% de la roca.

Las zeolitas sedimentarias se pueden clasificar (1) en los siguientes grupos :

- I. Formadas a partir de material volcánico, en lagos salinos constituyendo un sistema "cerrado".
- II. Formadas a partir de material volcánico en sistemas "abiertos".
- III. Formadas a partir de material volcánico depositado en ambientes marinos.
- IV. Formadas a partir de material volcánico con bajo grado de metamorfismo.
- V. Depósitos formados por actividad hidrotermal.

La mayoría de los intereses comerciales están dirigidos a los depósitos del tipo I que contienen erionita y chabazita, y a los del tipo II y III que contienen mordenita, heulandita y clinoptilolita, siendo estos últimos abundantes en México.

Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos de esqueleto estructural aniónico rígido, con canales y cavidades bien definidos. Estas cavidades contienen cationes intercambiables pertenecientes a los elementos de los grupos IA y IIA, cuya función es la de neutralizar las cargas negativas del esqueleto estructural. Debido a ello, durante muchos años han sido utilizadas como intercambiadores iónicos y membranas moleculares.

Las propiedades de intercambio en mordenita y clinoptilolita sintéticas, así como el comportamiento termodinámico y cinético ha sido estudiado para algunos iones por Barrer y Townsend (2,3), Fletcher (4) y Golden (5), entre otros. A pesar de ello no se tienen reportes de esta clase de estudio en tobas zeolíticas, aclarando que una toba, además de contener zeolitas, presenta cantidades variables de vidrio de sílice, arcillas, feldspatos, micas y cuarzo.

En el presente trabajo se pretende estudiar el comportamiento de una toba zeolítica de origen nacional frente al intercambio catiónico, así como la modificación necesaria para optimizar el proceso de intercambio catiónico de Ca^{2+} , Sr^{2+} , Fe^{3+} y Cr^{3+} por Na^+ con la finalidad de separarlos de efluentes contaminantes, sin embargo debido a que el intercambio catiónico no es el único mecanismo de separación de cationes también se podría utilizar la propiedad de "tamiz" o "membrana catiónica" para mejorar este proceso.

OBJETIVOS:

1. Identificación y caracterización morfológica y química de zeolitas minerales presentes en una toba zeolítica de San Luis Potosí, México.
2. Determinación de las isotermas de equilibrio de intercambio catiónico de Ca^{2+} , Sr^{2+} , Fe^{3+} y Cr^{3+} por Na^{+} .
3. Activación o modificación de la toba zeolítica para optimizar su selectividad catiónica.
4. Caracterización de la activación o modificación de la toba y su repercusión en la selectividad iónica para los cationes antes mencionados.

CAPITULO I

GENERALIDADES.

1.1. ASPECTOS ESTRUCTURALES.

1.1.1. Silicatos.

El silicio en la mayor parte de sus compuestos estables y en condiciones ordinarias, forma cuatro enlaces adoptando la forma de un tetraedro. El enlace Si-Si se presenta en muy pocas moléculas simples, como en los silanos, siliciuros, etc., mientras que la química de los compuestos complejos de silicio se basa en gran parte en la unión de átomos de Si por medio de átomos de oxígeno, formando tetraedros de SiO_4 . De aquí que las series más amplias corresponden a poliedros unidos.

En los silicatos, usualmente los tetraedros se unen unos a otros mediante sus vértices. Dependiendo de la forma en que se unan estos grupos surge la clasificación de los silicatos (6):

- a) Unidades discretas de $[\text{SiO}_4]^{4-}$ (ortosilicatos) como se presentan en Ca_2SiO_4 y en ZrSiO_4 .
- b) Cuando un átomo de oxígeno de cada $[\text{SiO}_4]^{4-}$ es compartido con otro $[\text{SiO}_4]^{4-}$ se obtiene el ión pirosilicato o disilicato $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$ con estructura insular.
- c) Si dos átomos de oxígeno de cada unidad de $[\text{SiO}_4]^{4-}$ son compartidos con otros $[\text{SiO}_4]^{4-}$ resultan cadenas infinitas, donde la unidad repetitiva es $[\text{SiO}_3]^{2-}$.
- d) Si los tetraedros de $[\text{SiO}_4]^{4-}$ se alternan compartiendo dos y tres átomos de oxígeno, respectivamente, la unidad repetitiva es $[\text{Si}_4\text{O}_{11}]^{6-}$, tal como ocurre en el asbesto.
- e) Cuando todos los tetraedros comparten tres átomos de oxígeno, se obtienen sistemas de composición $[\text{Si}_4\text{O}_{10}]^{4-}$, que pueden ser finitos o infinitos en una, dos o tres dimensiones. ejemplos de esto se tiene en el talco ($\text{Mg}_3(\text{OH})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}$) y en el Caolín ($\text{Al}_2(\text{OH})_4\text{Si}_2\text{O}_5$).
- f) Cuando cada unidad de $[\text{SiO}_4]^{4-}$ comparte dos vértices, puede dar origen a que los tetraedros se unan entre sí para formar anillos, estos tienen la fórmula general $[\text{Si}_3\text{O}_6]^{2-}$.
- g) Si los tetraedros de $[\text{SiO}_4]^{4-}$ comparten los cuatro oxígenos, dan origen a armazones tridimensionales infinitos.

Cuando alguno de los átomos de Si(IV) se sustituyen por átomos de tamaño similar del grupo III A, como el Al(III), la red polianiónica tiene la composición $[(\text{Al}_x\text{Si}_{1-x})\text{O}_2]^{x-}$, de tal

modo que es necesaria la presencia de iones positivos para mantener la electroneutralidad de la estructura. Esto puede representarse por:



En las estructuras de aluminosilicatos la relación O/(Al+Si) es 2. Ejemplos de minerales que tienen estas características lo son los feldespatos; feldespatoides y las zeolitas.

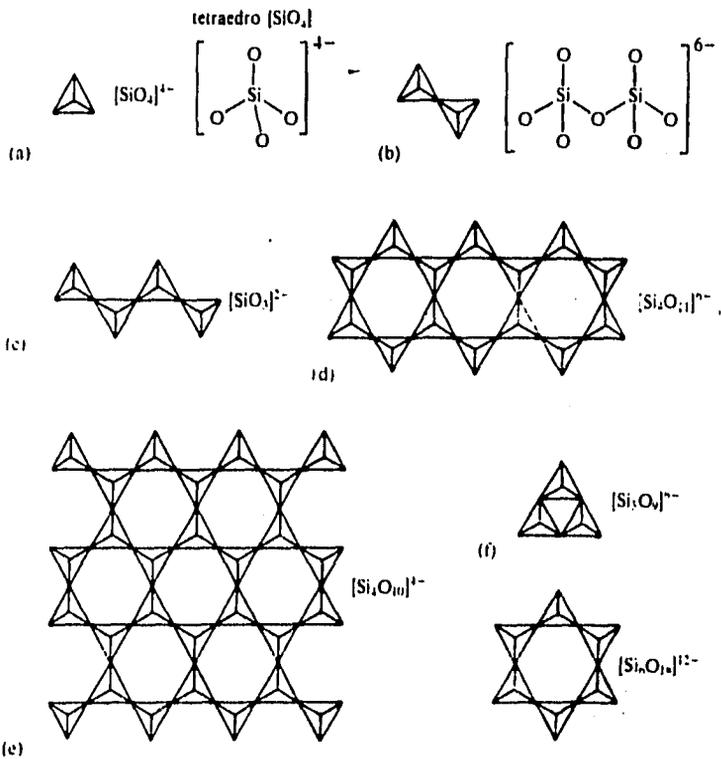
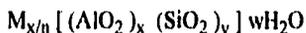


Figura 1.1. Asociaciones posibles de tetraedros $[\text{SiO}_4]^{4-}$

1.1.2. Estructura de zeolitas.

A. Composición estructural.

La fórmula general de la celda unitaria de una zeolita es:



donde los cationes M de valencia n neutralizan las cargas negativas del esqueleto estructural, w es el número de moléculas de agua y la relación y/x adquiere usualmente valores de 1 a 5 dependiendo de la estructura. Cuando la relación y/x es igual a uno, la cantidad de aluminio en la zeolita es máxima y los átomos de Si y Al se alternan a lo largo de esta estructura, de acuerdo a la regla de Loewestein (7), la cual establece que dos tetraedros ocupados por aluminio, cargados negativamente, no pueden estar en posiciones cercanas, es decir, prohíbe la presencia de una unión Al-O-Al en la estructura. La suma (x+y) es el número total de tetraedros en la celda unitaria. La porción entre corchetes representa la composición de la red.

B. Unidades de construcción.

Las unidades de construcción primarias de las zeolitas son los tetraedros $[SiO_4]^{4-}$ y $[AlO_4]^{5-}$ unidos mediante vértices formando puentes de oxígeno no lineales. Los tetraedros silicio-oxígeno son eléctricamente neutros, sin embargo la sustitución de Si(IV) por Al(III) crea un desequilibrio eléctrico, y para preservar la neutralidad eléctrica total es necesario equilibrar cada tetraedro de $[AlO_4]^{5-}$ con una carga positiva. Esta la proporcionan los cationes intercambiables, que se sostienen electrostáticamente dentro de la zeolita. Es evidente que la cantidad de cationes en la zeolita es una función de la relación Si/Al, de modo que al cambiar esta relación, también cambiará el contenido catiónico en la zeolita: cuantos menos átomos de aluminio haya, habrá menos cationes intercambiables presentes.

Los tetraedros pueden unirse compartiendo dos, tres, o los cuatro vértices, formando así una gran variedad de estructuras diferentes. Los tetraedros unidos se ilustran dibujando una línea recta para representar el puente de oxígeno que conecta las unidades tetraédricas (Fig. 1.2).

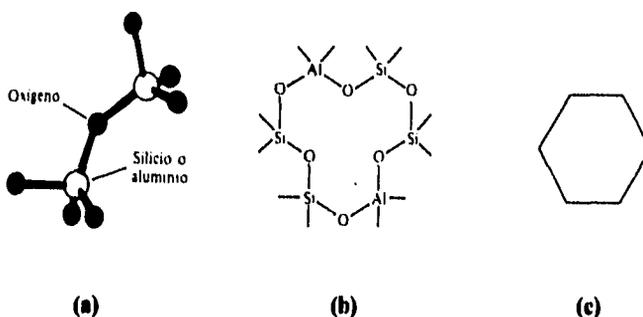


Figura 1.2. (a) Unidades de construcción primaria de las zeolitas; dos tetraedros de $\text{SiO}_4\text{-AlO}_4$ unidos por compartición de vértices. (b) Anillo de 6 que contiene dos átomos de Al y cuatro de Si. (c) versión abreviada del mismo (b).

Las zeolitas comprenden un gran número de aluminosilicatos con diferentes topologías de armazón y un número infinito de posibles combinaciones de ellos. El término topología de armazón se refiere al arreglo geométrico en un espacio tridimensional de la unidad tetraédrica básica. Al respecto Meier y Olson (8) propusieron la existencia de unidades de construcción secundaria o SBU (por sus siglas en inglés), en los cuales los átomos de Si o Al se conocen como átomos-T por ser los átomos centrales en los tetraedros. Los armazones de las zeolitas se pueden pensar que consisten de unidades finitas en arreglos infinitos (cadenas o capas). Las unidades finitas (SBU), que se han encontrado presentes en los armazones tetraédricos se aprecian en la Figura 1.3. Estas unidades contienen hasta 16 átomos-T y se derivan de la suposición de que todo el armazón está hecho de por lo menos un solo tipo de SBU. Por otra parte, una celda unitaria siempre contiene un número entero de SBU.

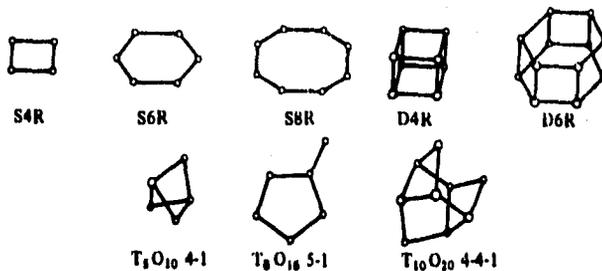


Figura 1.3. Unidades de construcción secundaria (SBU), (9).

En algunos casos, la estructura de la zeolita puede ser considerada en términos de unidades poliédricas, tales como un cubooctaedro truncado, como se observa en la Figura 1.4. Estas unidades (jaulas) se denominan por letras griegas: α, β, γ , etc. La jaula α se refiere a la unidad más grande.

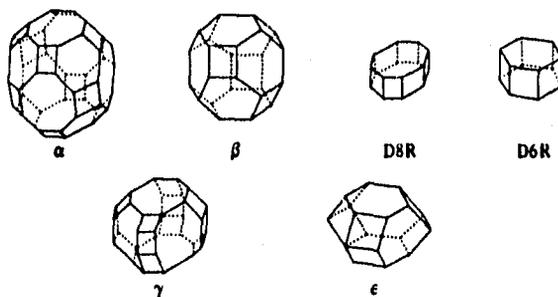


Figura 1.4. Poliedros en estructuras de zeolitas: jaula α (16-edro) o cubooctaedro truncado; β (14-edro) u octaedro truncado; D8R o doble anillo de 8; D6R o doble anillo de 6 (prisma hexagonal); γ o 18-edro y ϵ o 11-edro, (9).

La siguiente clasificación de zeolitas está basada en siete grupos (9), en otras clasificaciones, cada grupo ha sido nombrado después de un miembro representativo, una designación numérica arbitraria es preferible debido a que ningún miembro es más representativo que otro.

Grupo	Unidad de construcción secundaria (SBU)	Poliedro asociado *
1	Anillo de 4 simple, S4R	$\alpha, \beta, \gamma, \delta$
2	Anillo de 6 simple, S6R	ϵ, β
3	Anillo doble de 4, D4R	α, β
4	Anillo doble de 6, D6R	$\alpha, \beta, \gamma, \epsilon$
5	Complejo 4-1 (unidad T-5 O-10)	
6	Complejo 5-1 (unidad T-8 O-16)	
7	Complejo 4-4-1 (unidad T-10 O-20)	

* a la estructura de alguna zeolita del grupo.

Varias de las estructuras más importantes de las zeolitas se basan en la unidad poliédrica β (unidad de sodalita). Por ejemplo el mineral sodalita que pertenece al grupo 2 (S6R), está compuesto por estas unidades, con cada anillo de 4 compartido por dos jaulas β en una red primitiva, presentando un enlace β -S4R- β . Otra estructura que podemos citar es la de la zeolita-A (grupo 3, D4R), con un enlace β -D4R- β ; así como la estructura de faujasita (grupo 4, D6R), con un enlace β -D6R- β . Sin embargo, no siempre es posible describir la estructura de las zeolitas en términos de unidades poliédricas, tal es el caso de las zeolitas del grupo 6 (complejo 5-1) entre las cuales se encuentran ferrierita, bikitaíta y mordenita, así como las del grupo 7 (complejo 4-4-1), al cual pertenecen clinoptilolita y heulandita.

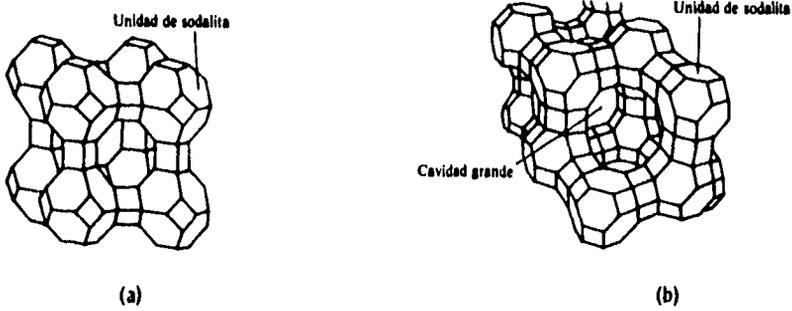


Figura 1.5. Armazones estructurales construidos a partir de unidades polédricas β : (a) zeolita A y (b) faujasita.

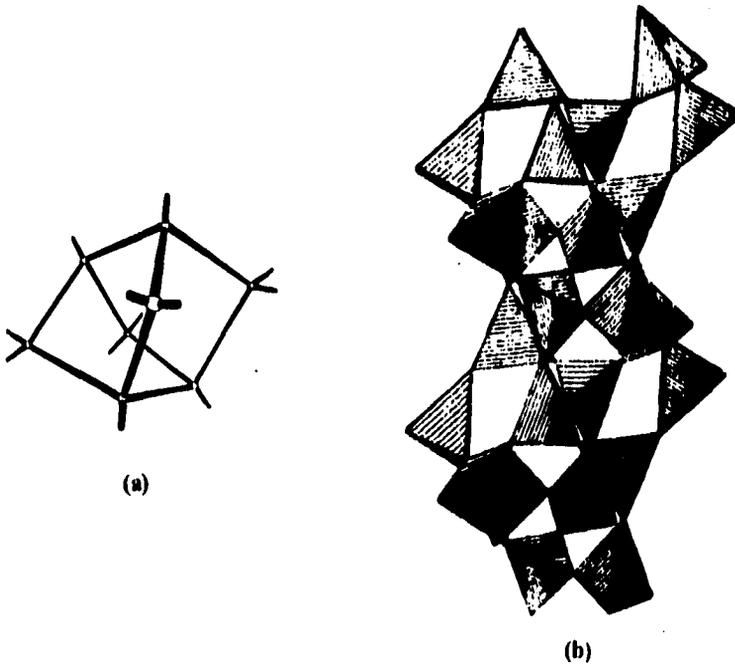


Figura 1.6. (a) unidad de construcción secundaria compleja T_8O_{16} (complejo 5-1) presente en zeolitas del grupo 6; (b) cadena de tetraedros formando anillos de 5 como se encuentra en mordenita.

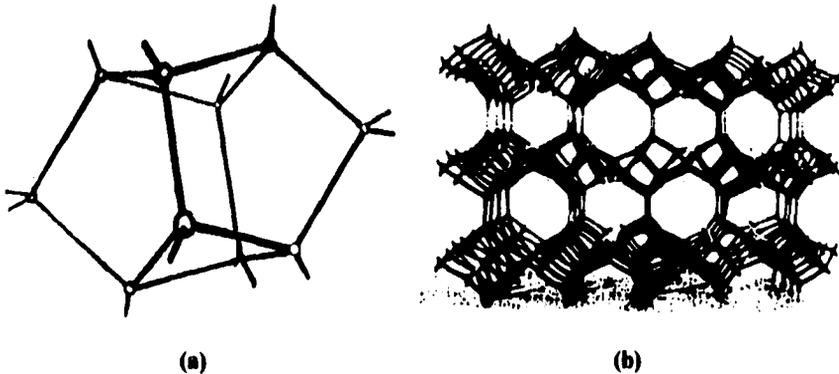


Figura 1.7. (a) unidad de construcción secundaria compleja $T_{10}O_{20}$ (complejo 4-4-1), presente en las zeolitas del grupo 7, (b) armazón de clinoptilolita, (9, 13) .

C. Canales.

Una apertura es considerada como canal si presenta dimensiones mayores que las formadas por anillos de seis miembros. En la mayoría de los casos, las aperturas menores forman ventanas que conectan a cavidades mayores. El retículo de cavidades o poros vinculados pueden formar un sistema de canales por toda la estructura, sin embargo, un factor que controla si una especie iónica o molecular puede o no ser adsorbida en las cavidades, es el tamaño de la ventana o apertura del poro hacia el interior del canal, de tal forma que las ventanas hacia los canales forman así un tamiz tridimensional con una apertura de malla entre 300 y 1000 pm.

Se han identificado tres tipos de canales (9):

1. Un sistema de canales unidimensional que no permite intersección de canales.
2. Sistemas de canales bidimensionales que se intersecan, como en las zeolitas del grupo 6.
3. Canales tridimensionales que se intersecan. Los hay de dos tipos:
 - (a) canales equidimensionales; el diámetro libre de todos los canales es igual en cualquier dirección.
 - (b) canales no equidimensionales; el diámetro libre depende de la dirección cristalográfica.

Para la descripción de canales en los diversos armazones se ha adoptado una notación corta. Cada sistema de canales equivalentes se ha caracterizado por:

- La dirección del canal (en relación a los ejes cristalográficos del tipo de estructura).
- El número de átomos-T que forman los anillos y controlan la difusión a través de los canales, y
- El diámetro libre cristalográfico de los canales.

El armazón estructural de las zeolitas es rígido, pero los cationes no son parte integral de este armazón y es por ello que son susceptibles de ser intercambiados. La selectividad iónica, localización de las moléculas de agua, resistencia mecánica y química, carácter hidrofílico, capacidad de intercambio y adsorción dependen de su estructura, superficie y localización de los cationes. La sección transversal de los anillos y canales pueden alterarse al cambiar el tamaño o la carga de los cationes; un cambio en la ocupación catiónica modifica la distribución de carga dentro de las cavidades y por tanto, el comportamiento superficial de la zeolita. Por estas razones, es muy importante conocer las posiciones de los cationes dentro del armazón estructural.

Descripción de canales y sitios catiónicos en mordenita y clinoptilolita:

Mordenita (10) presenta una simetría ortorrómbica con parámetros de red: $a=18.13 \text{ \AA}$, $b=20.49 \text{ \AA}$ y $c=7.52 \text{ \AA}$. Se caracteriza por tener un sistema de canales bidimensionales formado por:

1. Canales A, de forma elíptica continuos, paralelos al eje c, de dimensiones $6.95 \text{ \AA} \times 5.81 \text{ \AA}$, limitados por anillos de doce tetraedros, con sitios 4 y 6 en los que se fijan Na^+ y Cs^+ como cationes intercambiables (11).
2. Canales B, que se intersectan con los canales A, paralelos al eje b, con dimensiones $2.9 \text{ \AA} \times 5.7 \text{ \AA}$, separados por restricciones de 2.8 \AA , siendo en estas restricciones donde se fijan Na^+ y Cs^+ en sitios 1 y 2 en canales perpendiculares al eje b.

Clinoptilolita y heulandita son isoestructurales. Clinoptilolita (12,13) presenta una simetría monoclinica con parámetros de red: $a=17.633 \text{ \AA}$, $b=17.941 \text{ \AA}$, $c=7.400 \text{ \AA}$ y $\beta=116.39^\circ$ en su forma natural. Su estructura se caracteriza por tener:

1. canales A, paralelos al eje c, de dimensiones $7.2 \text{ \AA} \times 4.4 \text{ \AA}$, limitados por anillos de diez tetraedros, con sitios M_1 en los que se fijan Na^+ y Ca^{++} como cationes intercambiables, y con sitios M_4 en los que se fija Mg^{++} .
2. canales B, paralelos al eje c y a los canales A, de dimensiones $4.7 \text{ \AA} \times 4.1 \text{ \AA}$, limitados por anillos de ocho tetraedros, con sitios M_2 en los que se fijan Ca^{++} y Na^{++} y
3. canales C, paralelos al eje a e intersectando a los canales A y B, de dimensiones $5.5 \text{ \AA} \times 4.0 \text{ \AA}$, limitados por anillos de ocho tetraedros, con sitios M_3 en los que se fija K^+ .

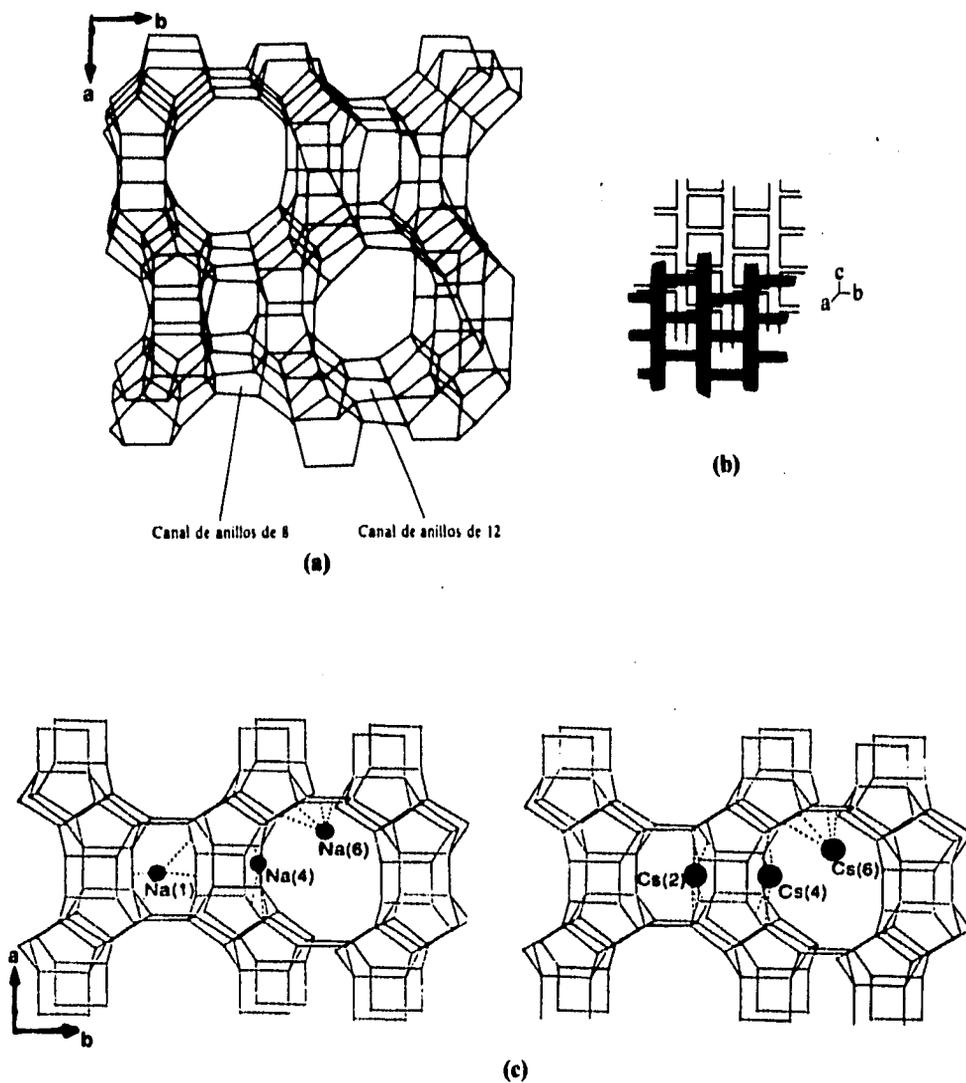


Figura 1.8. (a) Estructura de canales de mordenita indicando el tipo de anillos, (b) ilustración esquemática bidimensional de canales en mordenita, (c) Perspectiva a lo largo del eje c de mordenita deshidratada, indicando los sitios de localización de cationes Na^+ y Cs^+ , (9,10).

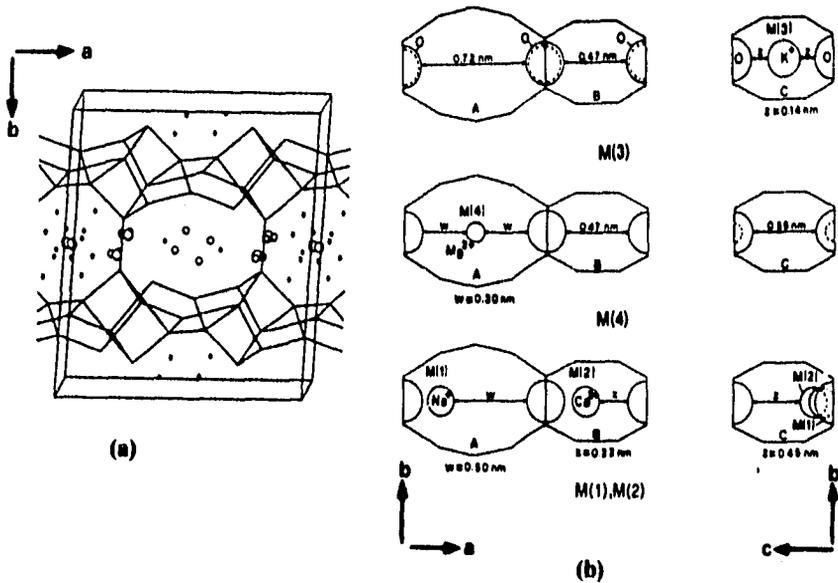


Figura 1.9. (a) Celda unitaria de clinoptilolita, (b) Proyección de los tipos de canales y sitios catiónicos.

Definir en mordenita, clinoptilolita o heulandita sedimentarias la localización de moléculas de H_2O o de cationes es complejo dado que se dispone de cristales muy pequeños, no muy susceptibles a estudio por técnicas de difracción de rayos X de cristal único. De tal modo que la caracterización de estas estructuras ya sea en forma natural o modificadas depende de técnicas de difracción de polvos, cálculo Rietveld, infrarrojo y de análisis de efectos de cationes intercambiados, así como de moléculas adsorbidas en los canales estructurales.

1.2. INTERCAMBIO IÓNICO.

En los anteriores conceptos es sencillo entender que los mecanismos de separación de iones están condicionados :

1. Por la estructura inherente a la zeolita empleada y por
2. La conducta de **intercambio iónico**.

La propiedad de intercambio iónico en zeolitas minerales se observó desde hace más de 100 años. La facilidad con la que algunas zeolitas y otros minerales intercambian iones, permite

que estos puedan ser aprovechados para separar diferentes tipos de contaminantes, principalmente en el agua.

Debido a su arreglo tridimensional, la mayoría de las zeolitas no sufren un cambio estructural considerable ante el intercambio iónico. Como generalmente el intercambio se efectúa entre cationes, es decir un ión Na^+ es remplazado por un ión Ca^{++} , en lo subsiguiente vamos a referirnos a él como intercambio catiónico. El comportamiento de las zeolitas ante un intercambio catiónico depende de varios factores, entre ellos:

- 1) Si la zeolita esta hidratada o deshidratada.
- 2) Naturaleza de las especies catiónicas.
- 3) Tamaño y carga del catión.
- 4) Concentración de las especies catiónicas presentes en la solución.
- 5) De las especies aniónicas asociadas con el catión en solución.
- 6) De la temperatura.
- 7) Del disolvente. Generalmente el intercambio catiónico se realiza en soluciones acuosas, sin embargo también se puede realizar en otro tipo de disolventes.
- 8) Características estructurales de la zeolita.

La selectividad catiónica de las zeolitas no obedece las reglas típicas encontradas para otro tipo de intercambiadores tanto orgánicos como inorgánicos, ya que la estructura de la zeolita determina la selectividad catiónica. El intercambio catiónico en las zeolitas altera su estabilidad, conducta de adsorción y su selectividad, además de su actividad catalítica y otras importantes propiedades físicas. Debido a que muchas de estas propiedades dependen de un intercambio catiónico controlado con algunas especies catiónicas en particular, la información detallada del equilibrio de intercambio catiónico se hace necesario.

1.2.1. TEORIA DEL INTERCAMBIO CATIONICO (9).

El proceso de intercambio catiónico puede ser representado a través de la siguiente ecuación:



donde Z_A , Z_B son las cargas de los cationes intercambiados A y B, los subíndices (z) y (s) se refieren a la zeolita y a la solución respectivamente.

Las fracciones de equivalentes del catión de intercambio en la solución y en la zeolita se definen por:

$$A_z = Z_A m^A_s / (Z_A m^A_s + Z_B m^B_s)$$

A_z = número de equivalentes del catión intercambiado A / total de equivalentes en la zeolita.

donde m^A_s y m^B_s son las molaridades de los cationes A y B, respectivamente, en la solución de equilibrio, $(A_z + B_z) = 1$ y $(A_s + B_s) = 1$.

La isoterma de intercambio catiónico es una gráfica de A_z como una función de A_s a una concentración total dada para la solución en equilibrio a temperatura constante. La preferencia de la zeolita por alguno de los cationes se expresa por el factor de separación, α^A_B , definido por:

$$\alpha^A_B = A_z B_s / B_z A_s$$

Si el catión A se prefiere, α^A_B es mayor que la unidad. El factor de separación depende de la concentración de la solución, la temperatura y A_s . La relación entre α^A_B y la isoterma de intercambio se aprecia en la Figura 1.10.

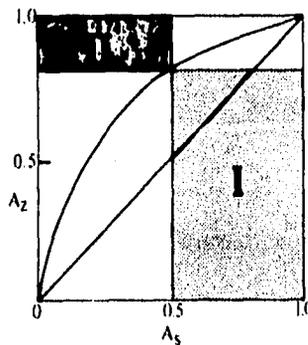


Figura 1.10 Derivación del factor de separación α^A_B para la reacción de intercambio a partir de la isoterma. α^A_B se determina por la relación área I/área II, (9).

Si $\alpha_B^A = 1$, el intercambio es ideal y obedece la ley de acción de masas. Sin embargo, normalmente, la isoterma se desvía de la línea diagonal, representada por $\alpha_B^A = 1$, y esto demuestra una selectividad para alguno de los cationes. En la mayoría de los intercambiadores no cristalinos, la isoterma inicia en la esquina inferior izquierda y finaliza en la esquina superior derecha del diagrama. En las zeolitas, sin embargo, se presentan muchas excepciones debido a la exclusión de los cationes que ingresan o a cationes atrapados en la estructura de la zeolita. Esto se puede entender como un efecto de "tamiz" o "membrana iónica", es decir, los cationes que ingresan no pueden cubrir todos los sitios ocupados por los cationes que inicialmente se encuentran en la zeolita. De manera que la isoterma finaliza en un punto donde el grado de intercambio, x , es menor a 1.

Las isotermas de intercambio, para cationes intercambiados en zeolitas pueden ser de cinco tipos (Figura 1.11). En la curva -a-, la zeolita exhibe una preferencia por el catión que ingresa A ($\alpha_B^A > 1$), de manera que la isoterma se encuentra arriba de la diagonal. En la curva -c-, $\alpha_B^A < 1$, y la isoterma se encuentra abajo de la diagonal. En muchos casos, la selectividad varía con el grado de intercambio y la isoterma puede ser de tipo sigmoidal como se aprecia en -b-. En la curva -d- no se completa el intercambio del catión que ingresa, de manera que $x_{\max} < 1$, debido a un efecto de tamiz iónico. La curva -e- representa un caso poco común donde el intercambio en la zeolita se realiza en dos fases y se produce, por tanto, un ciclo de histéresis.

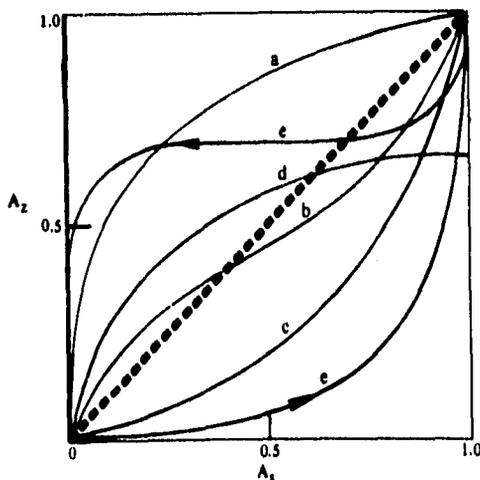


Figura 1.11. Tipos de isotermas de intercambio catiónico, (9).

Las familias de isoterms se pueden usar para establecer una selectividad empírica. Debido a que la selectividad cambia generalmente con el grado de intercambio, tales series resultan ser más bien cualitativas.

El coeficiente de selectividad racional, K_B^A , incluye la carga de los cationes, Z_A y Z_B :

$$K_B^A = \frac{A^{Z_B(z)} B^{Z_A(s)}}{B^{Z_A(z)} A^{Z_B(s)}}$$

Si los cationes tienen la misma carga ($Z_A = Z_B$), entonces $K_B^A = (\alpha_B^A)^{Z_A}$, de modo que:

$$K_B^A = \alpha_B^A$$

Si Z_A es diferente a Z_B , entonces:

$$[\alpha_B^A]^{Z_A} = K_B^A (A_Z / A_S)^{Z_A - Z_B}$$

El coeficiente de selectividad corregido, $K_B'^A$, incluye una corrección por el coeficiente de actividad de los cationes en la solución de equilibrio:

$$K_B'^A = \frac{A^{Z_B(z)} B^{Z_A(s)}}{B^{Z_A(z)} A^{Z_B(s)}} * (\gamma_A^{Z_A} B / \gamma_B^{Z_B} A)$$

donde γ_A , γ_B son los coeficientes de actividad iónica media de los cationes en solución.

1.2.2. Capacidad de intercambio.

La capacidad de intercambio en una zeolita se define como la suma de los cationes intercambiables, expresada en miliequivalentes por gramo. La capacidad total de intercambio depende de la composición química de la zeolita; una alta capacidad de intercambio se observa en zeolitas de baja relación $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ (alto contenido de aluminio). En solución acuosa, la capacidad relevante es la de la zeolita hidratada. En muchos casos, esta capacidad se desvía de los valores obtenidos para zeolitas puras, debido a las impurezas (como en las zeolitas minerales) o la variación de la composición química. La capacidad de intercambio varía con el grado de intercambio catiónico y se mide como parte del procedimiento de caracterización en la determinación de las isoterms de equilibrio de intercambio iónico (6, 23).

DESARROLLO EXPERIMENTAL**2.1 TECNICAS ANALITICAS.****2.1.1. En el estudio estructural y morfológico de zeolitas.**

La estructura de las zeolitas es cristalina, sin embargo, las dimensiones de sus cristales son del orden de 10μ , por lo que los métodos aplicados para su identificación son la difracción de rayos-x por el método de polvos y la microscopía electrónica de barrido.

El análisis de difracción de rayos-x (DRX) por el método de polvos se ha utilizado con éxito para identificar el tipo de zeolita, simetría y grupo espacial, pero, cuando se trata de localizar posiciones atómicas dentro de la red cristalina, se requiere hacer uso de DRX para monocristales.

La microscopía electrónica de barrido (SEM) ha cobrado gran importancia en el estudio de la superficie de zeolitas, debido a que presenta una mayor resolución que el microscopio óptico, permitiendo identificar al o los diferentes tipos de zeolitas presentes en una muestra mediante el análisis morfológico, incluso, en zeolitas sedimentarias, a su vidrio volcánico asociado.

Adicionalmente, en los últimos años, se ha utilizado la espectroscopía infrarroja (IR), para estudiar los cambios globales de la estructura de la zeolita, basándose en una correlación empírica entre los datos de DRX e IR.

2.1.1.1. Difracción de rayos-x (método de polvos).

Este método es uno de los más empleados debido a su sencillez: es un método de caracterización no destructivo, que requiere de poca cantidad de muestra (algunos mm^3). La muestra está formada de una "infinidad" de microcristales (no necesariamente bien constituidos), cuyo tamaño oscila entre 0.1 y 10μ . Un microcristal cuyo diámetro es del orden de $1 \mu = 10^{-3} \text{ mm}$ tiene un volumen del orden de 10^{-9} mm^3 , es decir, un mm^3 de polvo contiene aproximadamente 10^9 microcristales.

Los microcristales tienen todas las orientaciones posibles correspondientes a las condiciones de Bragg para todas las familias de planos reticulares (hkl) del cristal. Si se hace

incidir en la muestra un haz muy fino de rayos-x monocromático, la ley de Bragg se cumple simultáneamente para todas las familias (hkl):

$$n\lambda = 2d_{hkl} \operatorname{sen}\theta_{hkl}$$

Para cada microcristal que tiene una orientación correspondiente a la condición de Bragg para la familia de planos (hkl), aparece un haz difractado que hace un ángulo de $2\theta_{hkl}$ con el haz incidente (Fig 2.1a). Cuando se encuentra un número muy grande de microcristales que cumplen estas condiciones, los haces difractados forman en el espacio un cono de medio ángulo θ_{hkl} (Figura 2.1b).

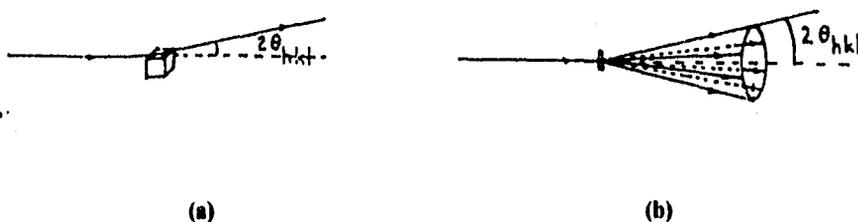


Figura 2.1.

A cada familia de planos (hkl) le corresponde un cono de difracción como se indica en la Figura 2.2.

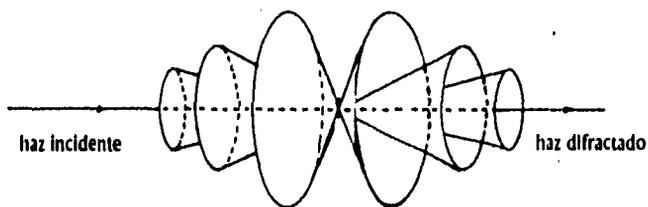


Figura 2.2.

Midiendo θ_{hkl} se determina d_{hkl} , los parámetros de la celda cristalina y se identifica el material. Es suficiente colocar un aparato detector en la dirección de los conos de difracción para obtener un patrón de difracción. Según el tipo de detector utilizado, se distinguen básicamente dos métodos fundamentales: (1) La muestra a analizar puede girarse y los conos de difracción

registrarse en una película como es el caso del método de Debye o, (2) la muestra puede estar fija o girarse y los conos detectarse por contador como ocurre en la difracción.

Nuestra atención estará enfocada a la difracción de polvos.

Como detectores se usan los contadores Geiger Müller o de centelleo. Estos detectores tienen una ventaja fundamental respecto de la técnica fotográfica: permiten mediciones de intensidades más precisas que las proporcionadas por técnicas microfotométricas.

La muestra en polvo se dispone sobre un soporte plano al cual llega el haz incidente. Los rayos-x difractados por la muestra se focalizan en A (Figura 2.3), en una dirección que forma un ángulo 2θ en la dirección de incidencia. Se encuentra en A una apertura muy fina de entrada al detector. Para preservar el haz difractado, el detector debe girar un ángulo de 2θ al mismo tiempo que la muestra gira sobre si misma un ángulo θ . El detector cuenta el número de fotones que llegan a A, y transmite su información a través de amplificaciones a un registrador que proporciona un diagrama de la intensidad del haz difractado, respecto del ángulo de difracción 2θ .

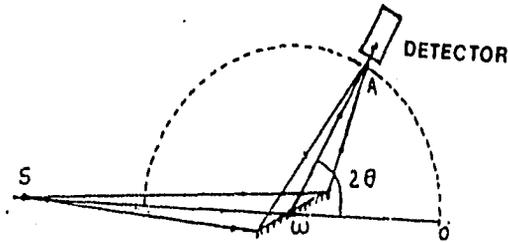


Figura 2.3

Las velocidades usuales de recorrido del detector en este círculo varían entre $2\theta = 0.125^\circ$ hasta 2° por minuto. Esto indica que el tiempo necesario para registrar un patrón de difracción es variable: para que el patrón sea correcto y reproducible se requiere una fuente de rayos-x de alta estabilidad. Es importante que la muestra sea constituida por microcristales muy pequeños y de diversas orientaciones, ya que si las radiaciones difractadas no están repartidas de manera uniforme a lo largo de los conos de difracción, la intensidad registrada por el detector puede ser muy variable y no corresponder a la verdadera intensidad promedio difractada en una dirección (14).

Las informaciones proporcionadas por el patrón de polvos derivan de dos tipos de medidas: la posición y la intensidad de cada línea.

El problema de la identificación de un compuesto mediante el estudio de su patrón de difracción, en general, no se puede resolver teóricamente. Hay que proceder por comparación con patrones conocidos y verificar que el patrón obtenido coincide con el conocido. Para facilitar este trabajo el American Society for Testing Materials (ASTM), edita fichas de identificación de los compuestos conocidos. En cada ficha, las líneas de difracción observadas están caracterizadas por dos magnitudes:

1. La distancia interplanar correspondiente, ordenadas en valores decrecientes.
2. Su intensidad relativa expresada en porcentaje respecto de la línea más intensa del patrón, tomado como referencia.

La clasificación de los registros es según las tres líneas más intensas. Además la ficha contiene el nombre y la fórmula química del compuesto, y los datos cristalográficos si son conocidos (valores de los parámetros a, b, c y α, β, γ de la celda).

Las fichas están ordenadas según valores decrecientes de la distancia reticular de la línea más intensa. Además del fichero existe un índice que contiene por orden alfabético los compuestos registrados, con las distancias reticulares de las tres líneas principales.

Identificación (método Hanawalt).

a) De un compuesto puro. Se hace una tabla de las distancias reticulares y de las intensidades de cada línea del patrón. Se anotan las distancias reticulares de cada una de las tres líneas más intensas y se busca en el fichero si existe una ficha con estas tres distancias. Si existe una ficha, se debe comprobar que las otras líneas coincidan. Si se cumplen las condiciones, la identificación es segura.

b) De una mezcla. Se asocian primero las dos líneas más intensas y se busca si corresponde a esta pareja una ficha del índice:

En caso afirmativo, se comprueba que se encuentran en el patrón las otras líneas características del compuesto. Si esta segunda condición se cumple, esto significa que el compuesto es un constituyente de la mezcla, entonces se eliminan del patrón todas las líneas correspondientes y se reinicia el análisis.

En caso negativo, significa que las dos líneas escogidas no pertenecen al mismo compuesto, se trata entonces de asociar la primera y la tercera línea y se reinician los ensayos.

El método anterior debe ser adaptado a cada caso particular. En caso de que un compuesto exista en muy baja proporción no aparecen más de una o dos líneas. Por ejemplo, en las mezclas minerales se identifican a menudo la calcita o el cuarzo con una sola línea, 3.04 Å y 3.34 Å, respectivamente. Afortunadamente, el proceso anterior se ha facilitado gracias a que los modernos equipos de DRX para polvos cuentan con sofisticados programas que permiten la

identificación del o los compuestos presentes en una muestra, mediante el índice de búsqueda, el cual nos proporciona un número deseado de soluciones factibles para la muestra problema; en este proceso influye en gran medida la experiencia del usuario. Para el análisis se utilizó un difractor Siemens D5000, con radiación $\text{Cu K}\alpha = 1.5406 \text{ \AA}$.

2.1.1.2. Microscopía electrónica de barrido (SEM).

Al incidir un haz de electrones sobre un material, pueden ocurrir varios procesos (17,18); cada uno de estos fenómenos proporciona distinta información acerca del material en estudio, la naturaleza de tales procesos es:

1. Electrones retrodispersos.-son los electrones del haz incidente que se desvían hacia atrás debido a la dispersión elástica por los átomos de la red, por lo tanto su energía está muy cercana a la del haz incidente. Se barren distintas zonas de la muestra, presentándose variaciones en la intensidad de los electrones retrodispersos a un ángulo dado y el resultado es una fotografía de la topografía superficial de la muestra. La intensidad del haz retrodispersado aumenta cuando se incrementa el número atómico de los elementos que forman el sólido.

2. Electrones secundarios.- son originados por el sólido y emitidos como resultado de la excitación atómica por el haz primario y se caracterizan por tener un espectro de energías comparativamente bajo ($<50 \text{ eV}$) respecto del haz inicial. Estos se pueden coleccionar colocando una placa con un potencial positivo a un lado de la muestra, de manera que los electrones retrodispersos no se desvíen mucho. La imagen formada será muy similar a la que se formó por electrones retrodispersos. La emisión de electrones secundarios dependerá de la topografía de la muestra.

3. Electrones absorbidos.- son electrones que pierden una cantidad de energía tal que es difícil que puedan salir del sólido, éstos se pueden detectar al colocar electrodos en la muestra, de manera que cualquier exceso de carga fluya a través de ellos a tierra.

4. Rayos-x característicos y electrones Auger.- es de esperarse que se emitan rayos-x característicos debido a las transiciones de los electrones excitados por el haz primario, por lo que si utilizamos algún espectrómetro apropiado y un detector tipo Geiger o un fotomultiplicador se podrá construir un perfil de intensidades y conocer tanto los elementos que componen la muestra como su concentración. Puede suceder que como alternativa, el átomo excitado regrese a un estado de menor energía emitiendo uno de sus electrones en lugar de rayos-x; tales electrones, también llamados Auger, se caracterizan por tener valores discretos de energía y pueden utilizarse para un análisis químico análogo.

5. Electrones transmitidos y difractados.-estos son los electrones del haz inicial que logran atravesar la muestra estudiada y llevan información sobre la estructura interna de la misma.

Para la aplicación de la microscopía electrónica de barrido (SEM) se utilizan fundamentalmente los electrones retrodispersos y los electrones secundarios.

Principio:

El límite de resolución del ojo humano es de sólo 0.1 mm. Con la ayuda de un microscopio óptico que tiene un aumento del orden de 500 es posible separar dos puntos que tienen una distancia del orden de 0.2μ (2000 Å). Un microscopio electrónico permite aumentos del orden de 100 000, o sea que con su ayuda se pueden separar dos puntos distantes de 0.001μ (10 Å). La microscopía electrónica de barrido se utiliza en el estudio de la superficie de los sólidos a gran ampliación, obteniéndose así la morfología, el tamaño de partícula y otras características de la muestra. En el microscopio electrónico de barrido el haz electrónico lo genera un cañón de electrones, en el cual los electrones son emitidos por un filamento calentado, acelerados por un alto voltaje negativo y expulsados del cátodo. Después de atravesar el ánodo conectado a tierra, pasan por la primera lente, que es la lente condensadora; esta lente es una lente electrónica que puede ser generada por un campo electrostático o electromagnético, al interior del cual, los electrones sufren cambios progresivos de trayectoria. Por tener más estabilidad y producir menos aberraciones las lentes electromagnéticas son de mayor uso en los microscopios electrónicos.

El campo magnético H responsable de la focalización de los electrones es producido por una intensidad de corriente eléctrica I , pasando a través de una bobina de N espiras. H es proporcional al producto $I \cdot N$. En una lente dada N es constante y basta cambiar I para cambiar el campo magnético y por tanto la focalización de los electrones.

Algunas características que debe cumplir el sistema de formación del haz electrónico son:

1. Que sea lo más monocromático posible, para generar una imagen libre de aberraciones cromáticas.
2. Que sea muy energético de manera que aumente el poder de resolución.
3. El haz debe ser lo suficientemente intenso para obtener buena iluminación.
4. La sección transversal debe ser pequeña.

Una vez que el haz electrónico incide sobre un "punto" de la superficie de la muestra, produce emisión de electrones secundarios. Estos electrones son colectados y focalizados para formar la imagen electrónica de este punto. Un barrido electrónico del haz incidente, muy parecido a lo que ocurre en una pantalla de televisión permite la reconstitución punto por punto de la imagen electrónica. Esta imagen se observa en una pantalla de televisión, en la cual el barrido está sincronizado con el del haz incidente. Para el buen funcionamiento del microscopio electrónico, este debe estar conectado a un sistema de vacío del orden de 10^{-5} mm Hg, para

evitar las interacciones de los electrones con las moléculas de la atmósfera, generando una absorción del haz electrónico por dicha atmósfera (17,18).

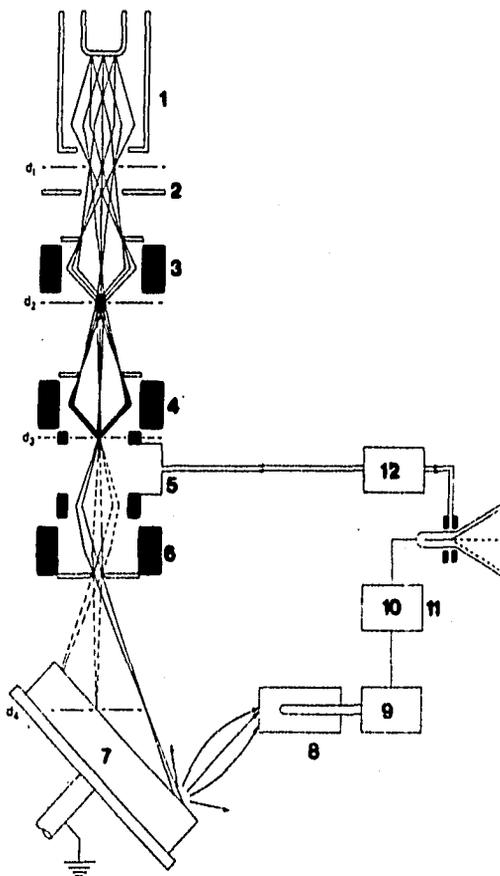


Figura 2.4. Microscopio electrónico de barrido (18): (1) Filamento, (2) Anodo, (3,4) Lente condensador, (5) Bobina de barrido, (6) Lente objetivo, (7) Muestra, (8) Colector, (9) Fotomultiplicador, (10) Amplificador de video, (11) Tubo de rayos catódicos, (12) Generador de barrido.

Observación de las muestras:

En microscopía electrónica de barrido, se observa la capa superficial (aprox. 20 nm de grosor), de tal forma que es posible la observación del bulto o la morfología ya que en la mayoría de los instrumentos se pueden colocar muestras con dimensiones ligeramente superiores a 10 mm^2 , siendo suficiente con fijar la muestra al portaobjetos con un adhesivo tal como Durofix o Araldita. Sin embargo en ocasiones es necesario la observación en capa delgada. Algunas muestras geológicas que se observan en el microscopio electrónico de barrido son no conductoras, de modo que es necesario depositar una capa en su superficie para evitar que la muestra se cargue eléctricamente cuando es irradiada por el haz electrónico. Un método bastante común es la depositación al vacío de una cubierta conductora de carbón. Esta se adhiere fuertemente a la superficie de las muestras, y tiene suficiente resistencia mecánica no sólo para permanecer intacta en la superficie, si no para reforzar a las muestras frágiles.

2.1.1.3. Espectroscopía infrarroja (IR).

La espectroscopía infrarroja es útil para caracterizar el armazón estructural de las zeolitas. Principalmente porque en la región media del espectro IR se localizan las vibraciones fundamentales de los tetraedros TO_4 que reflejan su estructura. Por esta razón cuando se presentan cambios o alteraciones estructurales en la zeolita, es posible detectarlas mediante las variaciones, formaciones y ausencias de diferentes bandas del espectro.

La región del IR que usualmente se emplea es la región del IR fundamental o medio, que está comprendida entre 2.5 y $25 \mu\text{m}$ (4000 a 400 cm^{-1}), porque en esta región aparecen las bandas de absorción debido a las vibraciones fundamentales de las moléculas. La absorción de radiación IR da lugar a la excitación de la molécula a un nivel vibracional superior. La vibración normal tiene la misma frecuencia que la radiación electromagnética y el proceso de absorción tiene lugar únicamente si hay un cambio en la magnitud y/o dirección del momento dipolar de enlace.

De acuerdo con la ley de Boltzmann, la mayor parte de las moléculas a temperatura ambiente se encuentran en el nivel más bajo de energía vibracional; esto implica que las transiciones vibracionales en una molécula se encuentran restringidas a las del nivel más bajo. Sin embargo, según la regla de selección, las transiciones donde el número cuántico n (principal) cambia por más de una unidad, no están permitidas. Esto implica que el espectro vibracional debe mostrar únicamente frecuencias vibracionales características correspondientes a los diversos enlaces en la molécula.

Cada enlace químico en una molécula vibra a determinadas frecuencias, la absorción de la radiación se lleva a cabo en un ámbito de longitudes de onda, por lo que si una radiación IR de diferentes frecuencias incide sobre una sustancia, se registra una serie de bandas de absorción que corresponden a las formas de vibración fundamentales que son de dos tipos: Longitudinales y de Deformación (22).

1. Vibraciones longitudinales.- son las vibraciones que ocurren en un plano.

(a) Vibraciones de estiramiento o tensión.- los dos átomos unidos oscilan de manera uniforme. La distancia entre los átomos varía, pero el ángulo de enlace y el eje del mismo permanecen constantes. Estas vibraciones pueden ser aisladas o acopladas; éstas últimas a su vez, se subdividen en simétricas o asimétricas (Fig 2.5a). Las vibraciones de estiramiento requieren más energía que las de deformación.

2. Vibraciones de deformación o flexión - estas vibraciones implican movimientos de átomos que salen del eje del enlace, de tal forma que el ángulo entre dos enlaces varía en forma continua. Se pueden considerar cuatro tipos:

(b) Vibraciones de oscilación o abanico , se presentan cuando una unidad triatómica no lineal oscila fuera del plano de equilibrio formado por los átomos y sus enlaces (Fig. 2.5b).

(c) Vibraciones de enroscamiento o torsión , en este caso, la unidad estructural gira alrededor del enlace que la une al resto de la molécula (Fig. 2.5c).

(d) Vibraciones de balanceo o flexión plana, se manifiestan cuando la unidad triatómica no lineal oscila de un lado hacia el otro en el plano de equilibrio (Fig. 2.5d).

(e) Vibraciones de tijera, surgen cuando dos átomos, que no están unidos directamente, se acercan y se alejan entre sí (Fig. 2.5e).

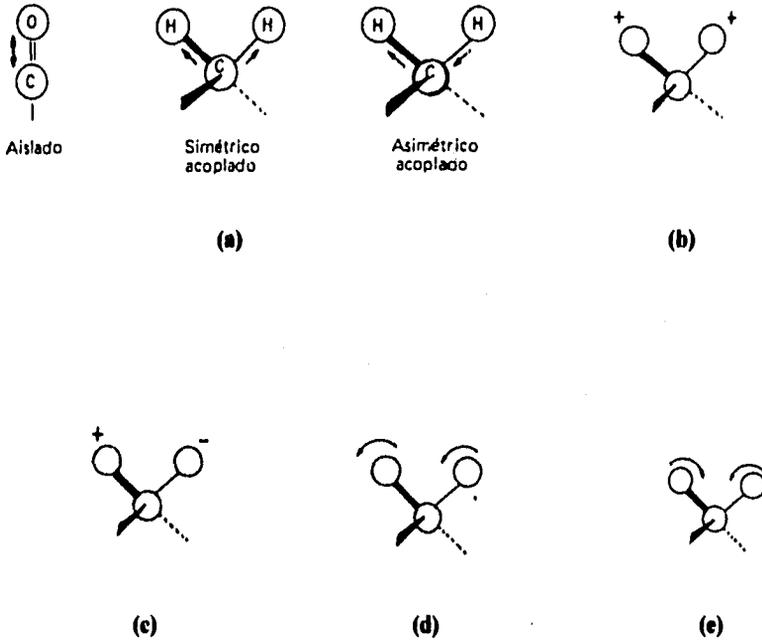


Figura 2.5.-Movimientos vibracionales (22): (a) de estiramiento, (b) de abanico, (c) de torsión, (d) de balanceo, (e) de tijera.

Los espectros vibracionales que se generan de los diferentes grupos de una molécula son comparables a las huellas dactilares: la identidad de una molécula se establece a menudo examinando su espectro en el IR y contrastando sus bandas de absorción (transmisión) con una tabla de frecuencias vibracionales características. Por todo esto, una aplicación muy importante de la espectroscopía en el IR de moléculas poliatómicas es el análisis químico.

Estudio estructural de zeolitas por espectroscopía infrarroja.

En los experimentos realizados por Flanigen et al, se ha puesto de manifiesto la importancia del uso del IR para determinar la presencia tanto de los diferentes grupos y tipos estructurales de una zeolita como la de las subunidades estructurales, tales como anillos dobles y aperturas de poro grandes. Además se ha podido estudiar la composición estructural durante la descomposición térmica, y el movimiento catiónico durante la deshidratación y la deshidroxilación. En estos trabajos, la mayoría de los espectros de transmisión infrarroja se obtuvieron utilizando la técnica con pastillas delgadas de KBr. En algunos casos se utilizó CsI, muselina, grasa mineral y pastillas de zeolita pura, para estudiar cualquier efecto de matriz. Sólo se observaron variaciones espectrales pequeñas entre las diversas matrices empleadas. En general se puede mencionar que la región menor a 300 cm^{-1} en pastillas de KBr no es utilizable ya que esta frecuencia es cercana a la del corte para el KBr, estando además cerca del límite de frecuencia inferior de la mayoría de los instrumentos habituales (200 cm^{-1}).

Según Skeels (20), una banda de absorción ancha no definida que se inicia a 3750 y se extiende hasta 3000 cm^{-1} , en el espectro de infrarrojo, se atribuye a que los grupos hidroxilo en los sitios vacantes en el armazón están coordinados de tal forma que estos interactúan con cualquier otro formando puentes de hidrógeno. Sin embargo, los grupos hidroxilo de las moléculas de agua adsorbida forman también puentes de hidrógeno que producen una banda de absorción similar a la anterior, por lo cual se sobreponen. Por otra parte, se ha visto que el contorno de la banda de absorción se incrementa con la reducción del aluminio estructural de la zeolita.

Cada especie de zeolita tiene un patrón infrarrojo típico. El espectro infrarrojo de las zeolitas en la región $1300\text{-}200\text{ cm}^{-1}$ consiste de dos clases de vibraciones:

- (a) Aquellas causadas por vibraciones internas de los tetraedros TO_4 del armazón (unidad de construcción primaria), los cuales tienden a ser insensibles a modificaciones estructurales.
- (b) Las relacionadas a uniones externas entre tetraedros, sensibles a la estructura del armazón, a la presencia de alguna unidad de construcción secundaria (SBU) y al poliedro de construcción, tal como anillos dobles y aperturas de poro grandes.

Es importante enfatizar que no se pueden asignar vibraciones específicas al tetraedro AlO_4 y al SiO_4 o a los enlaces Al-O y Si-O, sino más bien a las vibraciones de los grupos TO_4 y a los enlaces T-O donde las frecuencias vibracionales representan el promedio de composición Si, Al y las características de enlace del catión central T.

De manera general, las señales de infrarrojo que se han propuesto para los armazones de las zeolitas, se mencionan a continuación:

Tetraedro Interno:

Alargamiento asimétrico	1250-950 cm^{-1} .
Alargamiento simétrico	720-650 cm^{-1} .
Deformación T-O	500-420 cm^{-1} .

Enlaces externos:

Apertura de poro	420-300 cm^{-1} .
Anillos dobles	650-500 cm^{-1} .
Alargamiento simétrico	820-750 cm^{-1} .
Alargamiento asimétrico	1150-1050 cm^{-1} .

La primera clase de vibraciones comunes a todas las zeolitas están señaladas como vibraciones del tetraedro interno e incluyen las dos bandas más intensas en el espectro, la más fuerte a 950-1250 cm^{-1} y la otra de intensidad media a 420-500 cm^{-1} .

Las vibraciones fuertes en la región de 950-1250 cm^{-1} se asignan al alargamiento T-O incluyendo principalmente el movimiento asociado con átomos de oxígeno, o alternativamente descrito como un modo de alargamiento asimétrico $\text{O} \leftarrow \text{T} \rightarrow \text{O}$.

Los modos de alargamiento asociados con los átomos T como modos de alargamiento simétrico $\leftarrow \text{OTO} \rightarrow$, están asignados en la región de 650-820 cm^{-1} . Este modo de alargamiento se clasifica como un alargamiento tetraédrico interno que aparece en la región espectral menor de 650-720 cm^{-1} y como una unión de alargamiento simétrico reflejada en las uniones externas sensibles a la estructura en la región mayor de 750-820 cm^{-1} .

Las frecuencias de vibraciones de uniones externas, las cuales son sensibles a la topología y a las unidades de construcción presentes en las armazones de la zeolita, se presentan principalmente en dos regiones del espectro, 500-650 cm^{-1} y 300-420 cm^{-1} . La aparición de una banda de intensidad media en la primera región se relaciona con la presencia de anillos dobles poliédricos en el armazón. La presencia de bandas en la segunda región se asigna al movimiento de "respiración" de los anillos aislados que forman la apertura de poro en las zeolitas. Es interesante hacer notar que la banda es prominente en aquellas estructuras cuya celda unitaria tiene simetría cúbica, y disminuye en prominencia con la disminución de simetría. Por esto, se prefiere mantener la propuesta del asignamiento de apertura de poro con reserva.

En forma general se puede decir que:

1. La posición de las bandas está relacionada al tipo estructural y a la clase de zeolita.
2. Todos los modos de alargamiento son sensibles a la composición Si/Al y cambia a frecuencias menores con el incremento del contenido de Al.

3. La concentración relativa de Si y Al en el sitio T afecta la frecuencia de la banda, pero no el número de bandas.
4. El ensanchamiento y reducción de las intensidades de las bandas sensibles a la composición indican destrucción estructural.
5. La frecuencia asignada a los anillos dobles es simétrica en forma e independiente de la relación Si/Al.

Para el análisis se utilizó un espectrofotómetro Perkin-Elmer modelo 373, utilizando pastillas de KBr. El procedimiento para la elaboración de pastillas consistió en pulverizar en un mortero de Agata, 2 o 3 mg. de la muestra aproximadamente, adicionando 200-300 mg de KBr, y moliendo hasta que la muestra se homogenizó por completo. La muestra se transfirió a un dado, se colocó en la prensa y se le aplicó una presión de 25 000 lb/plg² durante 30 segundos.

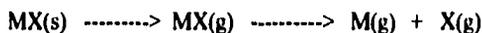
2.1.2. Análisis de las soluciones.

2.1.2.1. Emisión por excitación a la flama.

La excitación de algunos elementos metálicos por medio de una flama produce espectros de emisión característicos de cada elemento. Si se mide una línea característica, se puede determinar la concentración del elemento en estudio.

Si una solución del elemento en estudio, se rocía sobre una flama, se producen sucesivamente los siguientes fenómenos:

1. Evaporación del solvente dejando partículas sólidas muy pequeñas de la muestra.
2. Vaporización del sólido convirtiéndolo parcialmente en átomos gaseosos, de acuerdo con la reacción general:



donde : M= metal y X= anión.

3. Excitación de los átomos por el calor:



4. Retorno del átomo excitado a su estado basal emitiendo un fotón de luz ultravioleta o visible:



La intensidad de la radiación emitida depende del número de átomos excitados. Como la luz emitida se propaga en todas direcciones sólo una pequeña parte llega al detector, pero si las

condiciones de operación se mantienen constantes, la intensidad de la radiación es directamente proporcional a la concentración de la muestra en estudio.

Cuando el potencial de ionización de los elementos es bajo, una parte de los elementos se puede ionizar, lo cual se favorece con flamas de temperatura elevada.

Si la proporción de átomos ionizados es muy alta, la intensidad de la luz emitida a la longitud de onda característica disminuye y pueden aparecer líneas en otras regiones del espectro debido a emisiones por iones excitados. Para evitar la ionización del elemento en estudio, es conveniente agregar a la solución una sal en exceso de otro elemento que se ionice fácilmente.

La excitación de los átomos gaseosos de un elemento se debe al paso de un electrón a un nivel más alto de energía, y al volver a su estado basal emite radiaciones correspondientes a las regiones ultravioleta y visibles del espectro. La frecuencia de la radiación emitida depende de la diferencia de energías entre los dos estados. Aunque en la mayor parte de los átomos los electrones pueden excitarse a varios niveles energéticos dando el número de líneas correspondiente, la línea más intensa es la emitida por un electrón al regresar del estado excitado de más baja energía al estado basal. La sensibilidad de la espectroscopía de emisión con flama depende de la temperatura. A mayor temperatura, el número de átomos excitados es mayor y, a su vez, la radiación emitida es proporcional al número de átomos excitados.

El aparato para medir la emisión de la radiación por excitación con flama (Fig 2.6) consta de las siguientes partes:

Un regulador para medir la presión del gas, el cual generalmente es una mezcla de gas combustible y oxígeno o gas combustible y aire. Para obtener una flama apropiada se necesita poner la mezcla en la proporción correcta y mantener el flujo constante con una velocidad adecuada.

Un atomizador y un quemador que, en la mayor parte de los casos, forman una unidad integrada. El objeto del atomizador es succionar la muestra y rociarla en la flama a una velocidad constante y reproducible

La mezcla combustible más utilizada es la de acetileno-aire que proporciona una temperatura de 2125 °C a 2400 °C.

Un sistema de filtros coloridos para obtener la radiación monocromada en la banda espectral de trabajo (análisis de sodio, potasio y calcio).

El detector es un fototubo, en el cual choca la radiación convirtiéndola en corriente eléctrica, la cual se mide directamente.

Un esquema del espectrofotómetro de emisión atómica se aprecia a continuación:

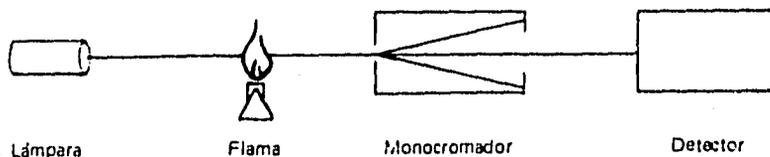


Figura 2.6 .Espectrofotómetro de emisión atómica.

Para la determinación cuantitativa de elementos por el método de espectroscopía de emisión con flama, es necesario hacer curvas de calibración preparando una serie de estándares de diferentes concentraciones. Ajustando al 100 % de transmitancia con el estándar más concentrado y cero con el obturador. La curva se obtiene graficando transmitancia que en este caso corresponde a la intensidad de la emisión contra concentración. Los estándares y las muestras deben prepararse y leerse en las mismas condiciones y es conveniente repetir las lecturas de los estándares durante las lecturas de las muestras. Al igual que en el caso de los métodos de absorción, las gráficas intensidad-concentración son una línea recta entre límites por encima de los cuales se presentan desviaciones.

Análisis de sodio, potasio y calcio.

Este se realizó en un fotoflamómetro Corning 400, mediante el empleo de curvas de calibración

Inicialmente se determinó la región en la cual la curva de calibración tiene un comportamiento lineal, encontrándose que la mejor región para el análisis de cada uno de los cationes antes mencionados es la comprendida entre 0 y 40 ppm (mg/l).

En función de lo anterior se prepararon estándares de 5, 10, 15, 20, 25 y 40 ppm para construir la curva de calibración de sodio, potasio y calcio respectivamente, a partir de una solución mixta que contenía 1000 ppm de sodio(a partir de NaCl), potasio (KCl) y calcio ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), para lo cual se procedió a preparar los estándares de la siguiente forma:

1. Estandar mixto con 1000 ppm en sodio, potasio y calcio.- se pesó la cantidad correspondiente a un gramo de cada catión a partir de su sal (secada previamente a 100 °C durante 24 hs.), aforándose a un litro con agua destilada.

2. Estandar mixto con 100 ppm en sodio, potasio y calcio.- esta se obtuvo mediante dilución de la solución mixta de 1000 ppm.

3. Estándares de 5, 10, 15, 20, 25 y 40 ppm en sodio, potasio y calcio.- en una serie de matraces aforados de 100 ml se colocaron 5, 10, 15, 20, 25 y 40 ml de la solución de 100 ppm en sodio, potasio y calcio; antes de aforar se adicionaron 5 ml de una solución amortiguadora con 150 ppm de cesio (a partir de CsCl), esto fue necesario, debido a que cada uno de estos elementos afecta el comportamiento de los otros.

La lectura de transmitancia de cada elemento de la muestra problema se realizó en las mismas condiciones que los estándares. De las curvas de calibración se determinaron las concentraciones de los elementos, en los casos en que las muestras contenían un exceso de cationes, se realizaron las diluciones necesarias para que los elementos en estudio se encontraran dentro del ámbito de sus curvas respectivas.

2.1.2.2. Espectroscopía de absorción atómica (22).

La espectroscopía de absorción atómica es un método de detección y determinación de aproximadamente 70 elementos. No es aplicable para los gases nobles y varios de los gases comunes, cuyas líneas de resonancia se encuentran en la región del ultravioleta lejano, para los cuales no se ha diseñado un equipo comercial. Tampoco se determinan ciertos elementos radiactivos raros.

En un análisis de absorción atómica, el elemento que se determina se debe vaporizar y reducir a su estado atómico. Un rayo luminoso de una longitud de onda característica, producido por una lámpara especial, se dirige a través del eje longitudinal de una flama, hacia un espectrofotómetro. Al mismo tiempo, la solución de la muestra, previamente dispersada en forma de niebla, pasa a la flama, donde se evapora secando la sal, y el vapor de ésta se disocia en los átomos del elemento en estudio, los cuales absorben parte de la luz emitida por la lámpara. Dicha absorción se mide y se relaciona con la concentración.

Los eventos que se llevan a cabo en el proceso de nebulización son:

- a) Nebulización de la solución formada por $M^+ A^-$.
- b) Desolvatación del aerosol formando un sólido MA (sal seca).
- c) Fusión seguida de la vaporización de la sal.
- d) Atomización originando átomos gaseosos M^0 y A^0 .
- e) Excitación de los átomos.

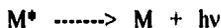
Cada elemento emite o absorbe luz a longitudes de onda características que se pueden utilizar para su identificación y cuantificación. Esta longitud de onda se conoce como línea de resonancia del elemento. Dicha línea de resonancia se puede definir como la longitud de onda capaz de excitar al átomo.

El espectro de absorción atómica de un elemento consta de líneas que son el resultado de transiciones electrónicas desde el estado basal a niveles superiores de energía (espectro de líneas de absorción). Debido a que las bandas son tan estrechas, la fuente de radiación debe producir bandas muy estrechas, puesto que si diera bandas muy amplias o radiación continua, la mayor parte de la luz pasaría sin ser absorbida. Además debe emitir radiación exactamente de la misma longitud de onda de la línea de resonancia del elemento en estudio. La fuente de radiación que actualmente se emplea con más frecuencia en espectroscopía de absorción atómica es la lámpara de cátodo hueco. En ésta, el cátodo contiene el elemento por determinar. La luz producida por dicha lámpara es un espectro de líneas bien definidas.

Si un rayo de frecuencia característica atraviesa el vapor que contiene los átomos, éstos absorben fotones pasando del estado basal al estado excitado:



Estos átomos, al regresar a su estado basal, emiten fotones de la misma frecuencia:



El número de átomos N_j que son excitados a un estado de energía j pueden expresarse como una función de Boltzmann:

$$N_j = N_0 (g_j/g_0) \cdot (E_j/KT)$$

donde:

N_0 = número de átomos en estado basal.

g_j y g_0 = pesos estadísticos de los estados excitado y basal, respectivamente.

E_j = energía de excitación.

T = temperatura absoluta.

K = constante de Boltzmann (1.38×10^{-16} erg/grado).

La relación de átomos de los estados basal y excitado N_j/N_0 es muy baja a energías normales; por ejemplo, dependiendo del elemento, en una flama típica (2000-3000 °K) N_j/N_0 tiene un valor de 10^{-4} a 10^{-6} , o sea, que aproximadamente el 99% de los átomos están en su estado basal; por lo tanto, dicho estado basal es más sensible, y está sujeto a menos interferencias que los métodos de emisión de flama.

Los elementos que se pueden analizar por este método son los metales y los metaloides, cuyas líneas de resonancia no coinciden con las longitudes de onda de la flama. El límite inferior es la línea de resonancia para el arsénico = 1937 Å y el superior la línea de resonancia para el cesio = 8521 Å.

Elemento	Línea de resonancia nm	Límite de detección ppm
Cd	229.0	0.0006
Co	241.0	0.0020
Cr	358.0	0.0020
Cu	325.0	0.0040
Fe	248.3	0.0040
Pb	217.0	0.0100
Sr	461.0	0.0040

La cantidad de radiación absorbida por átomos neutros en su estado basal, sigue la ley de Beer. Como el coeficiente de absorptividad molar (ϵ), y la longitud de la celda (en este caso la flama), (b) son constantes, la absorbancia es proporcional a la concentración.

El instrumento empleado en absorción atómica (Fig. 2.7) cuenta con un sistema de doble haz de corriente alterna, en éste el obturador rotatorio es un disco que contiene sectores reflejantes y se encuentra sometido a un movimiento giratorio, el cual rompe la continuidad del haz luminoso procedente de la lámpara y produce dos rayos intermitentes o pulsantes, uno de los cuales sirve como referencia y el otro atraviesa la muestra donde se efectúa la absorción. Esto da origen en el detector a una señal producida por la relación de los dos rayos intermitentes, evitando así las interferencias producidas por la radiación continua de la flama o las variaciones provenientes de la fuente.

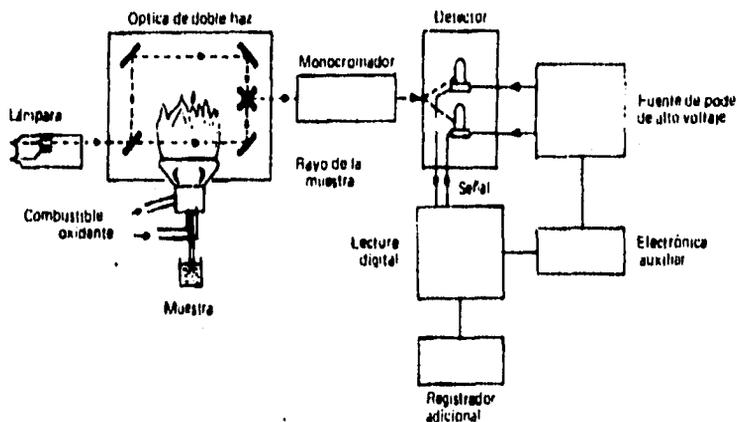


Figura 2.7. Espectrofotómetro de absorción atómica.

La fuente de radiación más comúnmente usada en absorción atómica es la lámpara de cátodo hueco. Su estructura se representa en la siguiente figura:

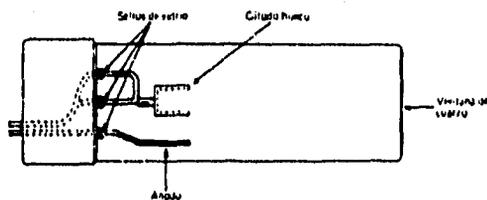


Figura 2.8. Lámpara de cátodo hueco.

El cátodo hueco y el ánodo se encuentran montados en el interior de un bulbo de vidrio cuyo extremo es una ventana que puede ser de vidrio o sílice fundida, según la longitud de onda de la radiación emitida. El cátodo está formado por el elemento en estudio o por una aleación de éste último. El ánodo es de tungsteno, níquel o zirconio. Estos elementos son reductores, con lo cual evitan la oxidación del cátodo y, por consiguiente alargan la vida de la lámpara. El interior del bulbo contiene argón o neón a baja presión. Estos gases emiten espectros de líneas muy finas. La elección del gas inerte se hace con el fin de evitar interferencias espectrales. El gas inerte que se emplea depende de cada elemento y de la abundancia de las líneas de emisión del gas cercanas a la línea de resonancia del elemento por determinar.

No todas las líneas emitidas por la lámpara de cátodo hueco se absorben por los átomos presentes en la flama. Casi todos los átomos se encuentran en su estado basal; por lo tanto, únicamente se absorben las líneas de emisión que corresponden a las transiciones electrónicas desde dicho estado. Los fotones que corresponden a las transiciones de un estado excitado a otro, no son absorbidos en la flama. La corriente de operación depende del elemento en particular, y generalmente es de 5 a 30 mA.

La preparación de las muestras depende del elemento a determinar, de la matriz en que está contenido y del método de atomización. Cuando la muestra es líquida, la atomización con flama se puede efectuar directamente, o bien diluirse en un disolvente apropiado. Para evitar interferencias, tanto la muestra como los estándares deben tener las mismas características físicas y químicas. El método comúnmente empleado para la determinación cuantitativa es por medio de curvas de calibración.

Análisis de estroncio, fierro y cromo.

El análisis de cada uno de los elementos se realizó en un espectrofotómetro de Absorción Atómica (Flama) Perkin-Elmer Modelo 372; usando como fuente de radiación lámparas de cátodo hueco para cada elemento. La mezcla combustible empleada fue acetileno-aire (2145-2400 °C).

Para cuantificar cada elemento se utilizaron curvas de calibración, empleando los siguientes estándares:

Estandar.	Concentración (ppm).
Estroncio	5, 10 y 15.
Fierro	5, 10 y 15
Cromo	5, 10 y 15

Los estándares se prepararon a partir de las siguientes sales: $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

El procedimiento fue el siguiente: se prepararon soluciones de 1000 ppm del catión de interés, posteriormente se realizó una dilución para obtener estándares de 100 ppm y de esta solución se tomó la cantidad necesaria para preparar los estándares para la curva de calibración, agregando 5 ml. de la solución amortiguadora de Cs, antes de aforarlos. Esta adición del amortiguador también se efectuó en las muestras problema.

Las lecturas de los estándares, así como de las muestras se realizó bajo las mismas condiciones. De las curvas de calibración se determinó la concentración de los elementos en solución. Cuando la solución presentó un exceso de iones, se procedió a realizar las diluciones pertinentes para que su lectura se encontrara dentro del ámbito de las curvas calibradas.

2.2 PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES.

2.2.1. En la determinación de la capacidad de intercambio.

El conocimiento de la capacidad total de intercambio, así como el tipo y cantidad de cationes intercambiables es un procedimiento necesario, previo a la determinación de las isotermas de equilibrio de intercambio catiónico.

La capacidad total de intercambio se estudió mediante dos métodos: (1) Método de saturación de amonio y posterior ventilación y (2) Método de saturación con sodio.

Material: Siete muestras de zeolita mineral tomadas en forma aleatoria de una toba de San Luis Potosí, molidas y tamizadas entre malla 80 y 100.

Reactivos: Todas las sustancias utilizadas fueron reactivos analíticos Baker.

2.2.1.1. Método de saturación de amonio y ventilación (23).

Procedimiento para la saturación de amonio:

- (a) Se colocaron 10 gr. de la zeolita mineral en un matraz erlenmeyer de 500 ml. y se adicionaron 250 ml. de acetato de amonio 1N, pH=7.
- (b) Se agitó el matraz y se dejó en reposo durante 18 horas, al término de las cuales se filtró la muestra realizando una ligera succión, la solución efluente fué analizada por espectroscopía de emisión atómica para determinar el tipo y la cantidad de cationes intercambiables.

(c) La muestra sólida se lavó con acetato de amonio 1N pH=7, hasta que no se detectó calcio en la solución efluente, en virtud de que este catión es más difícil de desplazar por intercambio con amonio respecto de los cationes sodio y potasio.

-Determinación cualitativa de calcio: se colocaron 2-3 ml. de la solución efluente en un tubo de ensaye y se adicionaron algunas gotas de cloruro de amonio 1N pH=7, unas gotas de acetato de amonio al 10% y se agregó hidróxido de amonio diluido hasta completar 10 ml. Se calentó la solución hasta el punto de ebullición. La presencia de calcio fué indicada por la formación de un precipitado blanco de CaCl_2 o turbidez.

(d) Se lavó la muestra con 100 ml. de cloruro de amonio 1N y posteriormente con 25 ml. de cloruro de amonio 0.25N.

(e) Por último se lavó la muestra con alcohol isopropílico (2-propanol) 99%, hasta que no se detectó cloruro en la solución efluente.

-Determinación cualitativa de cloruro. Se colocaron en un tubo de ensaye 2-3 ml. de la solución efluente y se adicionaron algunas gotas de nitrato de plata 0.1 N, agitando perfectamente, la presencia de cloruro se determinó por la aparición de un precipitado blanco de AgCl o turbidez.

(f) Se dejó que la muestra sólida (zeolita mineral saturada de amonio) secase a temperatura ambiente (24hs).

(g) Se determinó la cantidad de amonio adsorbido por la zeolita mineral a través del método de ventilación.

Ventilación.

Este método se emplea para cuantificar amonio adsorbido, mediante su arrastre como amoniaco por acción del aire, y su posterior reacción ácido-base con ácido sulfúrico valorado. El dispositivo de ventilación consta de dos partes que son:

1. Unidad de limpieza de aire.

Debido a que uno de los elementos más importantes en esta técnica es el aire proveniente de las tomas del laboratorio, se debe procurar limpiarlo (eliminar las partículas de polvo y amoniaco disperso, principalmente), lo cual se logra a través de la colocación de trampas conectadas en serie, siguiendo la secuencia:

- a) Frasco vacío, para eliminar partículas de polvo dispersas en el aire.
- b) Trampa con ácido sulfúrico al 10% para eliminar amoniaco disperso en el aire.
- c) Frasco vacío, para evitar que finas gotas de ácido sulfúrico sean arrastradas por el aire.
- d) Trampa con agua para eliminar ácido sulfúrico que pueda ser arrastrado por la corriente de aire.

2. Unidad de evolución.

La Figura 2.9 muestra una unidad de evolución y absorción completa. En nuestros experimentos se dispuso de cinco unidades ensambladas en serie.

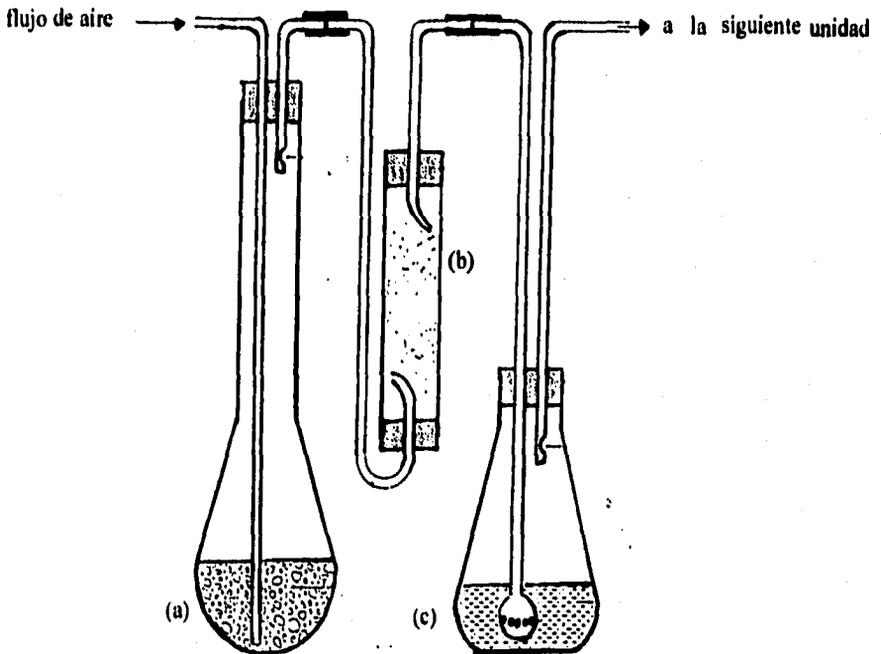


Figura 2.9. Unidad de evolución y absorción. (a) Matraz Kjeldahl con la muestra saturada de amonio, carbonato de sodio al 2 % y aceite mineral, (b) recipiente con fibra de vidrio, (c) matraz erlenmeyer con ácido sulfúrico, (23).

La regulación del flujo de aire se realizó en forma empírica. Las variaciones de velocidad de ventilación hacen de la fibra de vidrio una trampa necesaria, para evitar que una fina capa de carbonato de sodio en forma de aerosol sea transferida al recipiente que contiene ácido y lo neutralice parcial o totalmente.

Montaje de la muestra (ver Figura 2.9):

- 1.- En un matraz Kjeldahl se colocan 10 gr de la muestra sólida saturada de amonio, 150 ml de carbonato de sodio al 2% y 30 gotas de aceite mineral.
- 2.- Se conecta el matraz Kjeldahl al dispositivo de ventilación, justo después de la unidad de limpieza de aire.
- 3.- En un matraz erlenmeyer se colocan 50 ml de ácido sulfúrico 0.1N, 50 ml de agua destilada y tres gotas de rojo de metilo como indicador.
- 4.- Se conecta el matraz erlenmeyer al dispositivo de ventilación después de la trampa con fibra de vidrio.
- 5.- Después de 24 hs de ventilación se separan los matraces erlenmeyer ordenadamente para su valoración con hidróxido de sodio, iniciando con el último.
- 6.- Se valora el ácido sulfúrico residual con NaOH 0.1N. Tomando en cuenta que el indicador inicia con un color rojo original, pasa por un color naranja y finaliza con un color amarillo.
- 7.- Se repite el proceso para cada muestra a analizar, incluyendo una o más valoraciones en blanco antes de cada corrida.
- 8.- La determinación de la capacidad de intercambio catiónico se realiza en forma indirecta a través de las variaciones de acidez registradas en el recipiente que contiene ácido sulfúrico valorado con hidróxido de sodio antes y al final del proceso de ventilación.

2.2.1.2. Método de saturación con sodio (24).

1. A 4 gr. de la zeolita mineral se adicionan 50 ml. de acetato de sodio 1N pH= 8.2, se agita durante 1 h. y se deja reposar durante 12 h.
2. Se filtra la muestra y se lava con agua destilada, hasta que no se detecte sodio (analizado por espectroscopía de emisión atómica) en la solución efluente.
3. Se seca la muestra durante 12 h. a 80 °C.
4. Una vez seca la muestra, se pesan 2 gr. y se hacen reaccionar con 50 ml. de acetato de amonio 1N pH=7, durante 1 h., al término del tiempo estimado se extrae el líquido sobrenadante. Este proceso se repite dos veces más.
5. Se analizan y cuantifican por espectroscopía de emisión atómica los cationes desplazados por amonio.

2.2.2. En el estudio de las isotermas de equilibrio de intercambio iónico.

(a) Debido a que la zeolita mineral (toba zeolítica) presentaba Na, K y Ca como cationes intercambiables, se intentó hacerla homoiónica en sodio, mediante el siguiente tratamiento:

1. En un matraz erlenmeyer se colocaron 22 gr. de zeolita mineral (molida y tamizada entre malla 80 y 100, secada durante 24 h. a 80 °C) adicionandole 50 ml. de NaCl 1N.
2. La mezcla se agitó vigorosamente durante algunos minutos y se dejó en reposo durante 6 h.
3. Al término del tiempo de reacción se filtró la muestra y se lavó perfectamente para eliminar el exceso de sodio.
4. Se secó a 100 °C durante 24 h.
5. Por último se determinó su capacidad total de intercambio.

(b) Isotermas de intercambio catiónico.

Todas las isotermas de intercambio catiónico se realizaron a temperatura ambiente, empleando soluciones 0.01 N de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

El procedimiento empleado fué el siguiente:

1. En una serie de vasos se colocaron 2 gr. de zeolita preparada en el inciso anterior (solamente para las primeras cuatro isotermas, ya que para el segundo grupo de isotermas se realizó el mismo procedimiento utilizando la toba modificada).
2. Se adicionó a cada vaso un volumen diferente de solución 0.01 N del catión en estudio, con la intención de tener diferentes cantidades de cationes en contacto con la zeolita.
3. Se agitó la mezcla durante un minuto y se tapó el recipiente, se mantuvo en reposo durante 6 h., al término de las cuales se extrajo la solución sobrenadante para su análisis por espectroscopía de absorción atómica y emisión atómica.

A continuación se presenta la tabla de datos del patrón de difracción y la fase cristalina identificada, remarcando los picos característicos:

Pico	d (Å)	I (conteos)	I/I ₀	Fase Asociada
1	17.40	31.45	30.76	N.I.
2	13.50	38.44	37.60	M
3	12.22	42.81	41.88	N.I.
4	11.38	46.30	45.29	N.I.
5	8.91	102.22	100	C,H
6	7.87	50.84	49.73	C, H
7	6.74	44.56	43.59	C
8	5.79	20.96	20.50	M
9	5.33	11.35	11.10	H
10	5.22	21.84	21.36	C
11	5.09	27.96	27.35	H
12	4.63	20.09	19.65	C
13	4.50	26.21	25.64	M
14	4.29	42.81	41.88	N.I.
15	4.09	70.76	69.22	M
16	3.95	100.47	98.28	C, H
17	3.89	63.77	62.38	C, H
18	3.82	29.70	29.05	C, M
19	3.74	39.31	38.45	C, H
20	3.69	22.71	22.21	C, H
21	3.55	26.21	25.64	C, H
22	3.45	28.83	28.20	M
23	3.41	37.56	36.74	C, M
24	3.37	31.45	30.76	M
25	3.33	55.91	54.59	C, H
26	3.20	51.54	50.42	M
27	3.17	42.80	41.87	C, H
28	3.12	25.33	24.78	C, H
29	3.06	19.22	18.80	C, H
30	3.01	18.34	17.94	C, H
31	2.96	48.05	47.00	C, H
32	2.83	17.47	17.09	C
33	2.79	29.70	29.05	C, H
34	2.72	23.58	23.06	C, H
35	2.67	13.97	13.66	C, H
36	2.55	18.34	17.94	M

Pico	d (Å)	I (conteos)	I/I ₀	Fase Asociada
37	2.50	26.21	25.64	H
38	2.45	21.84	21.36	M, H
39	2.42	19.22	18.80	C
40	2.38	12.23	11.96	H
41	2.25	12.23	11.96	M
42	2.23	12.23	11.96	M
43	2.15	12.23	11.96	M
44	2.01	13.97	13.66	H,M
45	1.97	10.48	10.25	C, H
46	1.91	10.48	10.25	M
47	1.87	11.35	11.10	M
48	1.85	8.73	8.54	M
49	1.83	10.48	10.25	N.I.
50	1.81	15.72	15.38	M

* clinoptilolita (C), heulandita (H), mordenita (M), no identificado (N.I.)

En base a los datos del patrón de difracción, es probable que se encuentren tres tipos de zeolita en la toba: clinoptilolita, heulandita y mordenita, que tienen las siguientes características:

Clinoptilolita (JCPDS 1993, PDF 39-1383).

Fórmula: $\text{KNa}_2\text{Ca}_2(\text{Si}_{29}\text{Al}_7)\text{O}_{72}\cdot 24\text{H}_2\text{O}$

Sistema: Monoclínico.

Grupo espacial: C2/m

Parámetros de red: $a = 17.671 \text{ \AA}$, $b = 17.912 \text{ \AA}$, $c = 7.410 \text{ \AA}$; $\beta = 116.37^\circ$; $Z = 1$.

Heulandita (JCPDS 1979, PDF 41-1357).

Fórmula: $\text{Ca}(\text{Si}_7\text{Al}_2)\text{O}_{18}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Sistema: Monoclínico.

Grupo espacial: C2/m.

Parámetros de red: $a = 17.739 \text{ \AA}$, $b = 17.885 \text{ \AA}$, $c = 7.430 \text{ \AA}$; $\beta = 116.45^\circ$; $Z = 4$.

Mordenita (JCPDS 1979, PDF 29-1257).Fórmula: $(\text{Na}_2, \text{K}_2, \text{Ca})_4 (\text{AlSi}_4\text{O}) \text{O}_{96} \cdot 28\text{H}_2\text{O}$.

Sistema: Ortorrómbico.

Grupo espacial:

Parámetros de red: $a = 18.114 \text{ \AA}$, $b = 20.514 \text{ \AA}$, $c = 7.527 \text{ \AA}$; $Z = 1$.

Debido a que clinoptilolita y heulandita son isoestructurales, algunos picos del patrón de difracción se superponen, dificultando la asignación correcta de la fase cristalina a la que pertenecen.

En la tabla de datos del patrón de difracción se observan picos que no pudieron ser asociados a una fase cristalina en particular pero, dada la naturaleza de la toba zeolítica es probable que correspondan a impurezas.

Además de las zeolitas, en el patrón de difracción se puede observar una banda amplia, que no corresponde a la radiación de fondo y que puede ser atribuida a material amorfo presente en la toba, la posición de la banda se describe a continuación:

Intervalo de la banda	I (conteos)*	I/I ₀	Amplitud (2 θ)**
0 < 2 θ < 15	36.25	35.36	9.0

* considerando una curva gaussiana, ** a media intensidad

Se puede considerar que este material amorfo (así como en el caso de un vidrio), tiene un ordenamiento de corto alcance y por tanto a valores de distancias interplanares grandes, se presentan este tipo de bandas características.

Una de las técnicas útiles para diferenciar a clinoptilolita de heulandita es el análisis de estabilidad térmica. En principio, las dos zeolitas difieren en su composición química, heulandita es una zeolita cálcica principalmente [contenido de $\text{Ca} > (\text{Na} + \text{K})$] y clinoptilolita es una zeolita sódico-potásica [contenido de $(\text{Na} + \text{K}) > \text{Ca}$] que generalmente contiene menos agua que heulandita, la presencia de calcio disminuye la estabilidad térmica de éstas zeolitas (33), heulandita presenta contracción de la red a una temperatura próxima a 200°C (por pérdida de agua) y sufre lentamente una transformación polimórfica a heulandita "B" en el intervalo de temperatura comprendido entre 230°C-330°C, para perder su cristalinidad aproximadamente a 400°C. Por otra parte clinoptilolita no sufre cambios estructurales a temperaturas ligeramente superiores a 500°C, de manera que un tratamiento térmico apropiado reduciría la incertidumbre

en cuanto a la asignación correcta de los picos del patrón de difracción. Sin embargo, la intención de esta investigación es aprovechar en conjunto las propiedades de las zeolitas presentes en la toba zeolítica, de modo que un tratamiento térmico podría alterar parte de sus constituyentes y por ende sus propiedades.

Debido a las consideraciones anteriores se procedió a realizar una caracterización morfológica mediante microscopía electrónica de barrido para verificar la presencia de estas zeolitas en la toba, tomando en cuenta que cada una presenta un hábito cristalino característico.

3.1.2. MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO.

La determinación de la morfología de las zeolitas en la toba se realizó mediante la comparación de los hábitos cristalinos observados respecto de algunos reportados por De Pablo (26) en muestras de Etna, Oaxaca y Fuentes (27) en depósitos de Peñas Altas, Palmarito de Cauco y Castilla, provincias de Cuba.

Las micrografías obtenidas (Figuras 3.2, 3.3, 3.4 y 3.5) muestran tres diferentes hábitos cristalinos característicos de las siguientes zeolitas:

1. Clinoptilolita (con hábito de placas),.
2. Heulandita (con hábito tabular) y
3. Mordenita (con hábito de fibras).

Además es posible observar otras fases que no se identificaron.

La utilización de esta técnica ha permitido determinar la presencia de tres tipos de zeolita en la toba, situación que corrobora los resultados obtenidos por difracción de rayos-x.



Figura 3.2. Micrografía de barrido electrónico de cristales de clinoptilolita (Cl) con hábito de placas.



Figura 3.3. Micrografía de barrido electrónico de cristales de clinoptilolita (C) y heulandita (H).

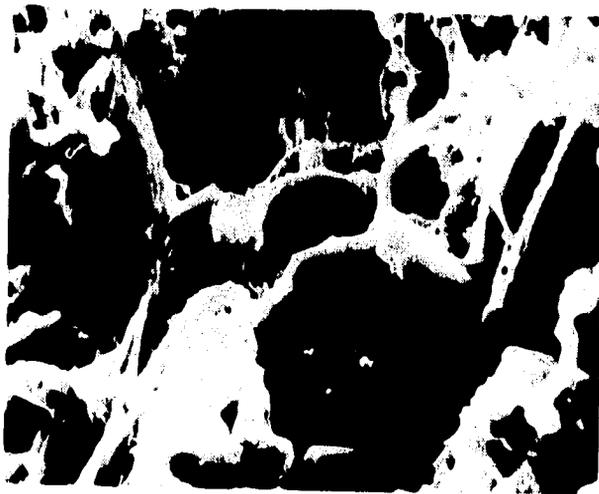


Figura 3.4. Micrografía de barrido electrónico de un cristal de heulandita (H) con hábito tabular.

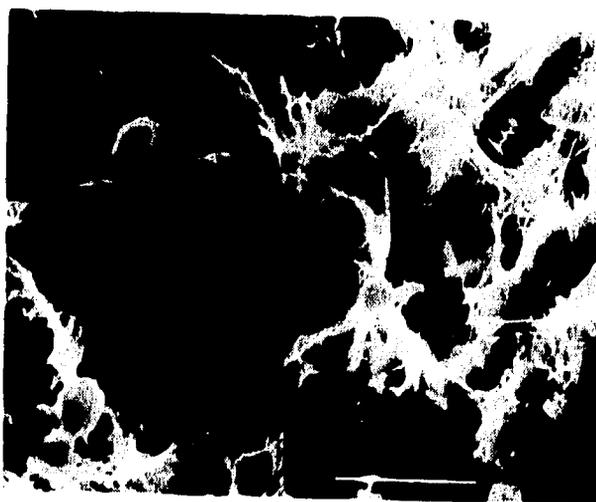


Figura 3.5. Micrografía de barrido electrónico de fibras de mordenita (M) cubriendo un cristal de heulandita(H).

3.1.3. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA.

El espectro obtenido para una muestra representativa de la toba zeolítica, mediante espectroscopía I.R. de transmisión en la región $4000-250\text{ cm}^{-1}$ se presenta a continuación:

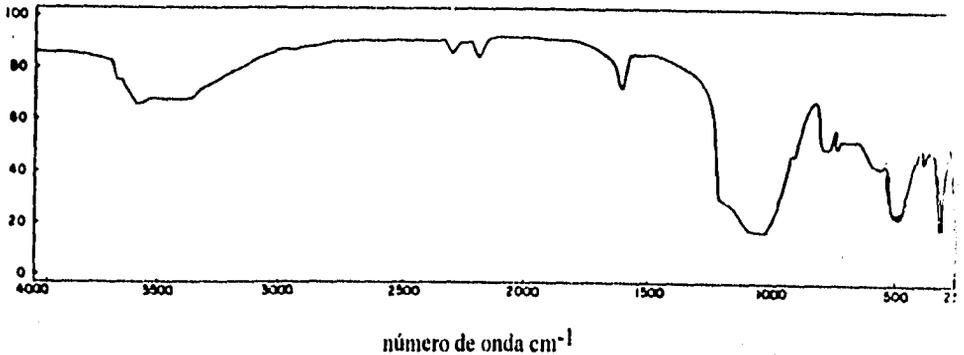


Figura 3.6. Espectro I.R. para la toba zeolítica.

De acuerdo con el trabajo de Salisbury et al (20) y Skeels (21), el espectro se caracteriza por:

a) Vibraciones características de H_2O adsorbida debido a la presencia de:

1. Una banda amplia no definida entre $3700-3000\text{ cm}^{-1}$, que corresponde a la vibración de alargamiento del grupo $-\text{OH}$.
2. Una banda entre $1680-1580\text{ cm}^{-1}$, asignada a la vibración de deformación de $\text{H}-\text{O}-\text{H}$.

b) Vibraciones asociadas al tetraedro interno, caracterizadas por:

1. Una banda amplia entre $1180-930\text{ cm}^{-1}$ asociada a la vibración de alargamiento asimétrico $\text{O} \cdots \text{T} \cdots \text{O}$.
2. Una banda entre $760-800\text{ cm}^{-1}$, centrada en 780 cm^{-1} , que corresponde a la vibración de alargamiento simétrico $\text{O} \cdots \text{T} \cdots \text{O}$.
3. Una banda amplia que se extiende desde 520 a 400 cm^{-1} asociada a la vibración de deformación $\text{T}-\text{O}$.

c) Vibraciones asociadas a enlaces externos caracterizadas por:

1. Una banda entre $1180-1220\text{ cm}^{-1}$ correspondiente a un alargamiento asimétrico $\text{T}-\text{O}$.
2. Una banda entre $810-770\text{ cm}^{-1}$ asociada al alargamiento simétrico $\text{T}-\text{O}$.
3. Una banda entre $600-580\text{ cm}^{-1}$ asociada a la vibración de deformación del enlace $\text{T}-\text{O}$ externo.

Al comparar este espectro con los espectros reportados por Salisbury (20) para clinoptilolita, heulandita y mordenita en estado puro, no se encontró similitud con alguno de ellos en particular. De tal forma que este espectro presenta dos aspectos importantes:

1. Refleja las vibraciones conjuntas de los diferentes tipos de zeolitas en la toba, además de las posibles contribuciones de las impurezas presentes.
2. Es característico de ésta toba zeolítica.

3.2. CAPACIDAD TOTAL DE INTERCAMBIO.

3.2.1. METODO DE SATURACION DE AMONIO.

Se estudiaron siete muestras tomadas en forma aleatoria de una toba de San Luis Potosí, México, las cuales únicamente fueron molidas y tamizadas. Para todas las muestras, además de la determinación de la capacidad total de intercambio (procedimiento 2.2.1.1., página 38), se identificó y cuantificó por espectroscopía de emisión atómica el tipo de cationes desplazados, obteniendo los siguientes resultados.

Muestra	C.T.I. meq/gr.	Na (meq/gr)	K (meq/gr)	Ca (meq/gr)
1	0.3524	0.3262	0.1982	0.6237
2	0.8360	0.6524	0.6393	0.7485
3	0.6788	0.4349	0.6393	0.6238
4	0.6168	0.3806	0.6393	0.8732
5	0.5773	0.4349	0.3196	0.9980
6	0.6320	0.7068	0.4156	0.9356
7	0.6688	0.4349	0.3196	0.8732

Tabla 3.1. Capacidad Total de Intercambio (C.T.I.) y cationes desplazados.

Tomando como base los resultados anteriores, se preparó un compósito con las muestras 2,3,4,5,6 y 7 (mayor capacidad de intercambio), utilizando cantidades iguales de cada una, determinándose la capacidad total de intercambio (C.T.I.) del compósito C1 y C1S (secado durante 24 h. a 80 °C), obteniéndose los siguientes resultados:

Muestra	C.T.I. (meq/gr)	Na (meq/gr)	K (meq/gr)	Ca (meq/gr)
CI	0.5783	0.4893	0.4475	0.8732
CIS	0.8164	0.6524	0.6074	1.1227

Tabla 3.2. C.T.I. y cationes desplazados para los compósitos CI y CIS.

En relación a los anteriores resultados, se puede apreciar que se presenta una mayor capacidad de intercambio para el compósito seco, sin embargo, al parecer no hay relación entre la C.T.I. y la cantidad de cationes desplazados, este hecho puede ser justificado si consideramos que la toba no tuvo un tratamiento de purificación previo y por tanto la presencia de algunas impurezas pudieron alterar estos resultados. Aunque es importante aclarar que en la C.T.I. determinada por saturación de amonio sólo se cuantifica la cantidad de amonio adsorbido o intercambiado con la toba.

3.2.2. SATURACION DE SODIO.

Para poder establecer la cantidad total de cationes que participan en el intercambio catiónico, se procedió a determinar la C.T.I. por el método de saturación de sodio y posterior análisis tanto cuali como cuantitativo de cationes mediante espectroscopía de emisión atómica. Para ello se empleó únicamente el compósito seco CIS y la prueba se realizó por triplicado (de acuerdo con el procedimiento 2.2.1.2, página 41), obteniendo los siguientes resultados:

Muestra	Na (meq/gr)	K (meq/gr)	Ca (meq/gr)	C.T.I (meq/gr)
1	0.4727	0.2532	0.2676	0.9935
2	0.4711	0.2451	0.2826	0.9988
3	0.4624	0.2477	0.2819	0.9920
Promedio	0.4687	0.2486	0.2773	0.9947

Tabla 3.3. Cationes desplazados y C.T.I. por saturación con sodio.

Como se puede observar la C.T.I. es mayor cuando se utiliza el método de saturación con sodio, además es más confiable ya que permite establecer con mayor exactitud la cantidad y tipo

de cationes intercambiables, reduciendo las contribuciones catiónicas que puedan provenir de algunas sales dispersas en la toba.

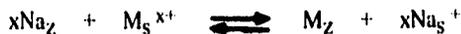
3.3. ISOTERMAS DE EQUILIBRIO DE INTERCAMBIO CATIONICO.

Una vez realizado el intercambio catiónico (de acuerdo con el procedimiento 2.2.2, página 42) entre la toba zeolítica y las diferentes soluciones (Ca^{2+} , Sr^{2+} , Fe^{3+} y Cr^{3+}), se determinó el nivel máximo de intercambio obtenida con cada ión con la finalidad de establecer el grado de participación de los iones Na^+ , K^+ y Ca^{2+} (presentes en la toba), en dicho intercambio.

Intercambio con	Grado máximo de intercambio (%meq)		
	Na_z	K_z	Ca_z
Ca^{2+}	30.00	9.25	-----
Sr^{2+}	20.00	4.23	24.29
Cr^{3+}	23.32	5.14	-----
Fe^{3+}	35.20	7.20	12.59

Tabla 3.4. Grado máximo de intercambio.

En la mayoría de los experimentos realizados, se presentó un mayor intercambio del catión Na^+ (excepto para el caso de Sr^{2+}) debido a ello, se consideró únicamente la siguiente reacción de intercambio:



donde: $\text{M}^{x+} = \text{Ca}^{2+}$, Sr^{2+} , Cr^{3+} y Fe^{3+} , $x = 2,3$.

Las isotermas de intercambio catiónico fueron determinadas mediante el análisis de las soluciones por espectroscopía de absorción atómica y emisión atómica, graficándose la fracción miliequivalente del ión en solución (M_s) contra la fracción miliequivalente del ión en fase cristalina (M_z), considerando que la diferencia entre la cantidad de cationes iniciales presentes en la solución de intercambio respecto de la cantidad de cationes al final de la reacción corresponde a la cantidad de cationes adsorbidos en la fase cristalina, tomando como base la capacidad de intercambio observada para sodio (0.4687 meq/gr). En función de estos resultados se calculó el

factor de separación (α_{Na}^M) y el coeficiente de selectividad iónica (K_{Na}^M), para cada caso, con la finalidad de establecer la selectividad iónica de la toba.

Isoterma de equilibrio de intercambio:



Punto	Ca_s	Ca_z	α_{Na}^{Ca}	K_{Na}^{Ca}
1	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
2	0.0790	0.0382	0.4627	0.4430
3	0.0588	0.0601	1.0234	1.0248
4	0.0502	0.0815	1.6782	1.7354
5	0.1468	0.1083	0.7060	0.6755
6	0.1684	0.1235	0.6961	0.6605
7	0.2342	0.1385	0.5257	0.4673
8	0.2660	0.1442	0.4647	0.3985
9	0.3031	0.1487	0.4016	0.3287
10	0.3486	0.1748	0.4365	0.3800
11	0.4364	0.1774	0.2785	0.1908
12	0.4704	0.1908	0.2655	0.1737
13	0.5195	0.1965	0.2262	0.1353
14	0.6190	0.2310	0.1848	0.0915
15	0.7581	0.2262	0.0932	0.0291
16	0.7851	0.2619	0.0971	0.0282
17	0.8529	0.2540	0.0587	0.0115
18	0.8529	0.2856	0.0689	0.0141

Tabla 3.5 Fracción de miliequivalentes en solución(s) y en toba(z), factor de separación y coeficiente de selectividad racional para Ca^{2+} .



Punto	Srs	Srz	α_{Na} Sr	K_{Na} Sr
1	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
2	0.0068	0.0380	5.7243	5.9100
3	0.0073	0.0672	9.6960	10.3181
4	0.0142	0.0877	6.6401	7.1746
5	0.1156	0.1193	1.0366	1.0410
6	0.1830	0.1376	0.7124	0.6749
7	0.2138	0.1501	0.6493	0.6006
8	0.2218	0.1734	0.7361	0.6930
9	0.2873	0.1989	0.6158	0.5478
10	0.3308	0.2250	0.5874	0.5073
11	0.4797	0.2305	0.3249	0.2197
12	0.5988	0.2316	0.2019	0.1054
13	0.6313	0.2588	0.2039	0.1014
14	0.7348	0.2673	0.1317	0.0476
15	0.7684	0.2769	0.1154	0.0369

Tabla 3.6 Fracción de miliequivalentes en solución(s) y en toba(z), factor de separación y coeficiente de selectividad racional para Sr^{2+} .

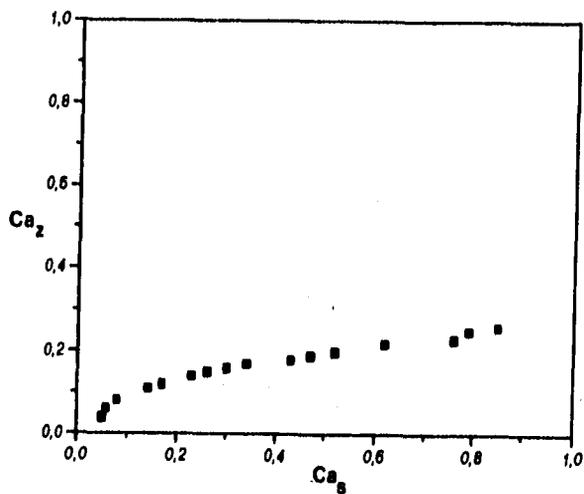


Figura 3.7. Isoterma de equilibrio de Intercambio Iónico para Ca²⁺ (20 °C).

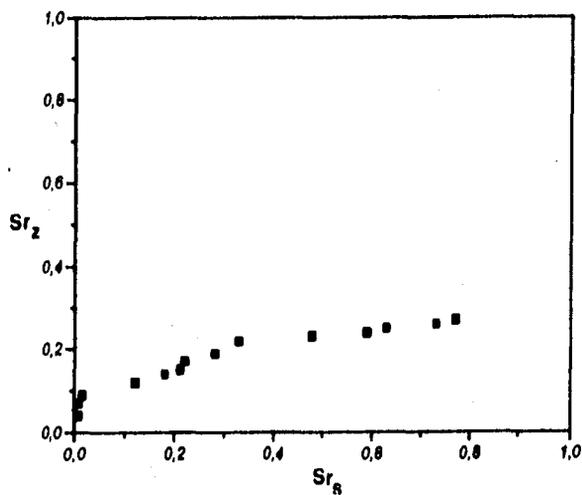


Figura 3.8. Isoterma de equilibrio de Intercambio Iónico para Sr²⁺ (20 °C).



Punto	Cr _s	Cr _z	Cr α _{Na}	Cr K _{Na}
1	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
2	0.0020	0.0467	24.1278	26.4425
3	0.0016	0.0699	45.2121	52.0935
4	0.0065	0.0918	15.2933	18.2997
5	0.0090	0.1333	16.9276	22.1340
6	0.0159	0.1501	10.9160	14.6373
7	0.1514	0.1502	0.9910	0.9883
8	0.1830	0.1492	0.7828	0.7218
9	0.2645	0.1435	0.4658	0.3435
10	0.3602	0.1540	0.3234	0.1849
11	0.4592	0.1399	0.1916	0.0757
12	0.5416	0.1325	0.1293	0.0361
13	0.5688	0.1418	0.1253	0.0316
14	0.5890	0.1958	0.1699	0.0444
15	0.6809	0.1964	0.1145	0.0180
17	0.7216	0.2001	0.0964	0.0116
17	0.7635	0.1914	0.0732	0.0062
18	0.7658	0.2315	0.0920	0.0085

Tabla 3.7 Fracción de miliequivalentes en solución(s) y en toba(z), factor de separación y coeficiente de selectividad racional para Cr³⁺.



Punto	Fe _s	Fe ₂	α_{Na}	K_{Na}
1	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
2	0.0085	0.0418	5.0736	5.4327
3	0.0078	0.0640	8.6622	9.7335
4	0.0072	0.0918	13.8742	16.5810
5	0.0118	0.1432	13.9085	18.5003
6	0.0107	0.1136	11.8390	14.7475
7	0.0161	0.2150	16.6588	26.1711
8	0.0279	0.2222	9.9540	15.5494
9	0.0515	0.2660	6.6663	11.1328
10	0.0971	0.3013	4.0111	6.7000
11	0.3077	0.2921	0.9286	0.8883
12	0.5609	0.4018	0.5258	0.2833
13	0.5943	0.4204	0.4952	0.2427
14	0.6240	0.4940	0.5882	0.3248
15	0.6155	0.5749	0.8449	0.6914
16	0.6967	0.5556	0.5442	0.2535

Tabla 3.8 Fracción de miliequivalentes en solución(s) y en toba(z), factor de separación y coeficiente de selectividad racional para Fe^{3+} .

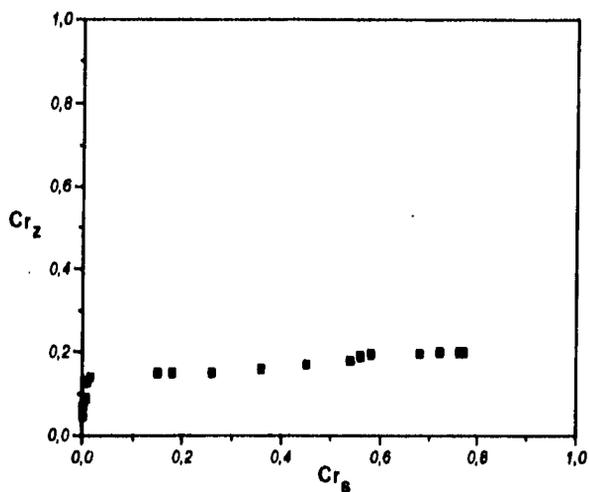


Figura 3.9. Isoterma de equilibrio de Intercambio Iónico para Cr^{3+} (20 °C).

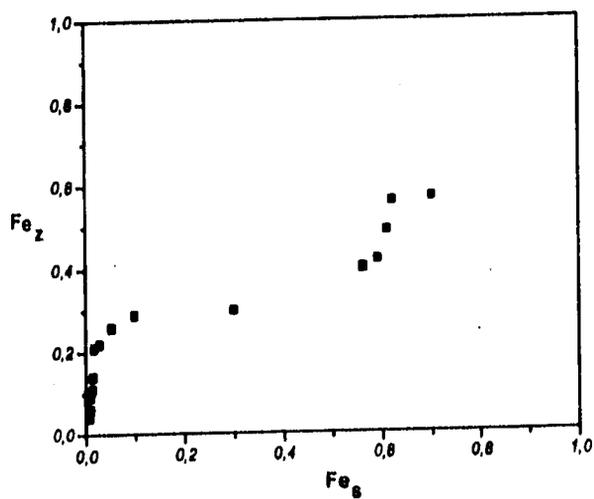
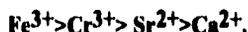


Figura 3.10. Isoterma de equilibrio de Intercambio Iónico para Fe^{3+} (20 °C).

Las isotermas determinadas para Ca^{2+} (Figura 3.7), Sr^{2+} (Figura 3.8) y Cr^{3+} (Figura 3.9) a una temperatura de 20 °C y 6 h. de reacción en condiciones estáticas, presentan un comportamiento característico de intercambios catiónicos en los cuales no se completa el intercambio del catión que ingresa a la zeolita, de manera que X_{max} (fracción miliequivalente máxima del catión en zeolita) es inferior a uno. La isoterma para Fe^{3+} (Figura 3.10) determinada en las mismas condiciones presenta un comportamiento sigmoideal, lo cual sugiere que el proceso de intercambio se realiza en dos fases, en este caso también X_{max} es inferior a uno. Este límite de intercambio observado se asocia al denominado efecto de "membrana iónica", sin embargo esto no significa que los cationes no pasen a través de los canales de las zeolitas presentes en la toba, sino que ocupan otros sitios (por ejemplo vacancias) que no corresponden a los de intercambio, antes de que se alcance el 100 % de intercambio catiónico. Otras causas pueden ser que el tamaño del catión hidratado sea demasiado grande como para ingresar a pequeños canales y cavidades dentro de la estructura de la zeolita, o que la distribución de carga sobre la superficie de la zeolita no favorezca al catión que ingresa

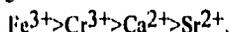
De acuerdo con el valor del coeficiente de selectividad iónica calculado con los datos experimentales (tablas 3.5, 3.6, 3.7 y 3.8) se puede apreciar que la selectividad iónica desciende en el siguiente orden:



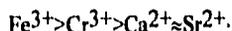
Para todas las isotermas, la selectividad iónica varía con el grado de intercambio. La justificación de este orden de selectividad es complejo debido a que en él influyen un conjunto de factores tales como temperatura, tamaño y carga del catión, anión asociado al catión en solución y desde luego la utilización de una toba zeolítica constituida por tres tipos de zeolitas además de impurezas asociadas que pueden estar bloqueando el acceso a los canales de las zeolitas, entre otros. En términos generales podemos descartar algunos factores que son los mismos para todas las isotermas determinadas: temperatura (20 °C), concentración de las soluciones (0.01 N), disolvente (agua), anión asociado al catión en solución (Cl^-) y la fase sólida (la misma toba). Las variables restantes son el pH de la solución, el radio iónico y carga del catión de intercambio:

Catión	pH de la solución 0.01N	radio iónico (Å)	X max
Ca^{2+}	6.47	0.99	0.2856
Sr^{2+}	6.49	1.13	0.2769
Cr^{3+}	3.13	0.69	0.2315
Fe^{3+}	2.25	0.64	0.5556

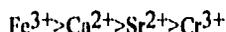
El orden de selectividad tomando en cuenta la menor dimensión del catión y por tanto un menor impedimento estérico para ingresar a los canales debería ser:



Mientras que la selectividad en orden descendente tomando en cuenta un pH más ácido podría ser:



Por otra parte si consideramos el nivel máximo de intercambio, la selectividad en orden descendente es:



La comparación de los ordenes de selectividad catiónica propuestos respecto del orden de selectividad catiónica calculado permite establecer que el menor tamaño del radio iónico y mayor carga del catión que ingresa a la zeolita así como la acidez de la solución de intercambio justifican la selectividad iónica observada en las anteriores isotermas de intercambio catiónico determinadas a 20°C.

3.4. MODIFICACION DE LA TOBA ZEOLITICA.

De acuerdo con el valor de la capacidad total de intercambio obtenido por el método de saturación con sodio, se dispone de 0.9947 meq/gr de cationes totales intercambiables, sin embargo, en el proceso de intercambio se están reemplazando sólo una fracción de ellos. Este hecho obliga a realizar una modificación de la toba.

Una de las formas de intentar que un mayor número de cationes participen en el proceso de intercambio, es tratar de hacer homoiónica en sodio a la toba. Se eligió sodio, porque es el catión que presentó un mayor intercambio. Para ello se tomó en cuenta la siguiente reacción:



donde Z= toba zeolítica.

Para cada reacción se utilizaron 10 grs. de toba zeolítica seca (24 h. a 80 °C) y un litro de NaCl 1N (ajustando el pH de la solución mediante la adición de algunas gotas de NaOH diluido), variando el pH, tiempo y temperatura de reacción se obtuvieron los siguientes resultados:

Muestra	Tiempo (h)	pH	Temperatura (°C)	C.I.(Na+) meq/gr
NaS1	1	7.4	20 (°C)	0.5210
NaS2	2	7.4	20 (°C)	0.5210
NaS3	4	7.4	20 (°C)	0.5862
NaS4	6	7.4	20 (°C)	0.6513
NaC1	1	8.4	85 (°C)	1.2539
NaC2	2	8.4	85 (°C)	1.4113
NaC3	4	8.4	85 (°C)	1.4548
NaC4	6	8.4	85 (°C)	1.4980

Tabla 3.9. Condiciones de reacción y capacidad de intercambio (respecto de sodio)

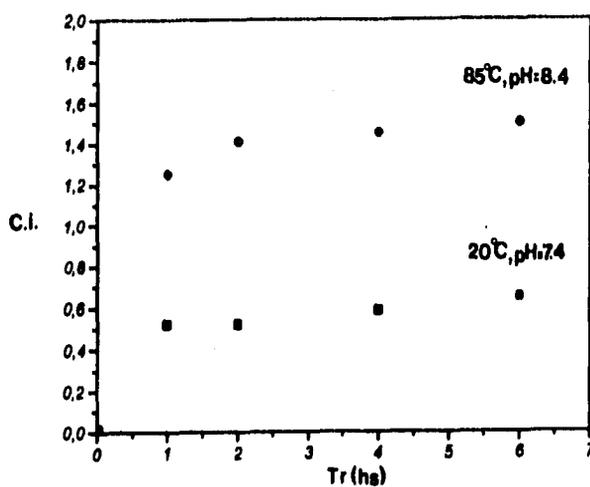


Figura 3.11. Capacidad de intercambio (meq/gr) respecto a sodio contra tiempo de reacción.

En función de la anterior tabla de resultados, se eligió preparar una cantidad suficiente de toba utilizando el mismo tratamiento que el realizado para la muestra NaC4 (mayor capacidad de intercambio), con la finalidad de emplearla para determinar la influencia de esta modificación en las isotermas de equilibrio de intercambio catiónico. Una vez que se tuvo la muestra modificada se determinó nuevamente su capacidad total de intercambio, obteniendo los siguientes resultados:

CATIONES INTERCAMBIABLES

Muestra	Na ⁺ (meq/gr)	K ⁺ (meq/gr)	Ca ²⁺ (meq/gr)	C.T.I. (meq/gr)
NaC4	1.3973	0.0563	0.1273	1.5809

La comparación cualitativa de los patrones de difracción de rayos-x (Figura 3.12) de las muestras con mayor capacidad de intercambio; NaS4 (0.6513 meq/gr) y NaC4 (1.4980 meq/gr) respecto de la toba sin tratamiento, permite observar los siguientes efectos en la toba modificada:

1. Ambos tratamientos permiten eliminar algunas impurezas y por tanto se eliminan algunos picos que afectan la identificación correcta de las fases cristalinas presentes en la toba zeolítica.

2. En el caso del tratamiento a 20 °C, durante 6 h. con solución de NaCl 1N pH= 7.4:

a) Se elimina parte del material no cristalino, caracterizado por una variación en la forma de la banda entre $0 < 2\theta < 15$.

b) La eliminación de algunos picos del patrón de difracción permitió establecer que el principal constituyente de la toba es clinoptilolita (JCPDS 1993, PDF 39-1383), como se aprecia en la Figura 3.13.

c) Se modifica la relación de intensidades de algunos picos, lo que puede ser consecuencia de algún tipo de alteración del conjunto de átomos que forman los planos cristalinos de clinoptilolita (posible eliminación de algunos átomos en ciertas direcciones).

3. Para el caso del tratamiento a 85 °C, durante 6 h. con solución de NaCl 1N pH= 8.4:

a) Se elimina prácticamente todo el material no cristalino limpiando la toba (dadas las condiciones de reacción se favorece la disolución de sílice amorfa), esto puede ser evidenciado por la desaparición de la banda localizada entre $0 < 2\theta < 15$.

b) Se presenta una retención de la simetría cristalina de clinoptilolita, sin embargo, se observa un ligero incremento en las distancias interplanares respecto del patrón de difracción obtenido para la toba tratada a 20 °C, lo cual puede ser consecuencia de un aumento en las dimensiones de la celda.

c) La relación de intensidades de los picos del patrón cambia en forma considerable, lo que puede ser indicio de la alteración o eliminación de algunos átomos localizados en ciertos planos cristalinos.

Las Figuras 3.12 y 3.13 presentan los patrones de difracción para las muestras (1) toba sin tratamiento, (2) toba tratada a 20°C y (3) toba tratada a 85 °C:

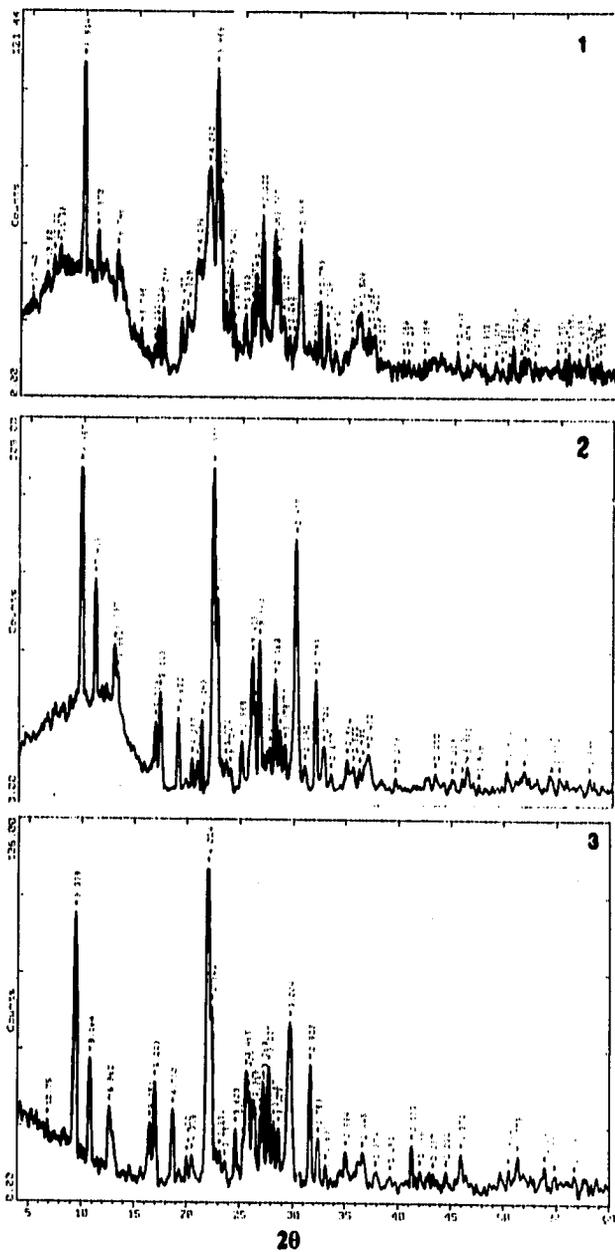


Figura 3.12. Patrones de difracción de rayos-x, para la toba natural (1), tratada a 20°C (2) y tratada a 85°C (3).

2-Theta - Scale

INSTITUTO DE GEOLOGIA, U.N.A.M.

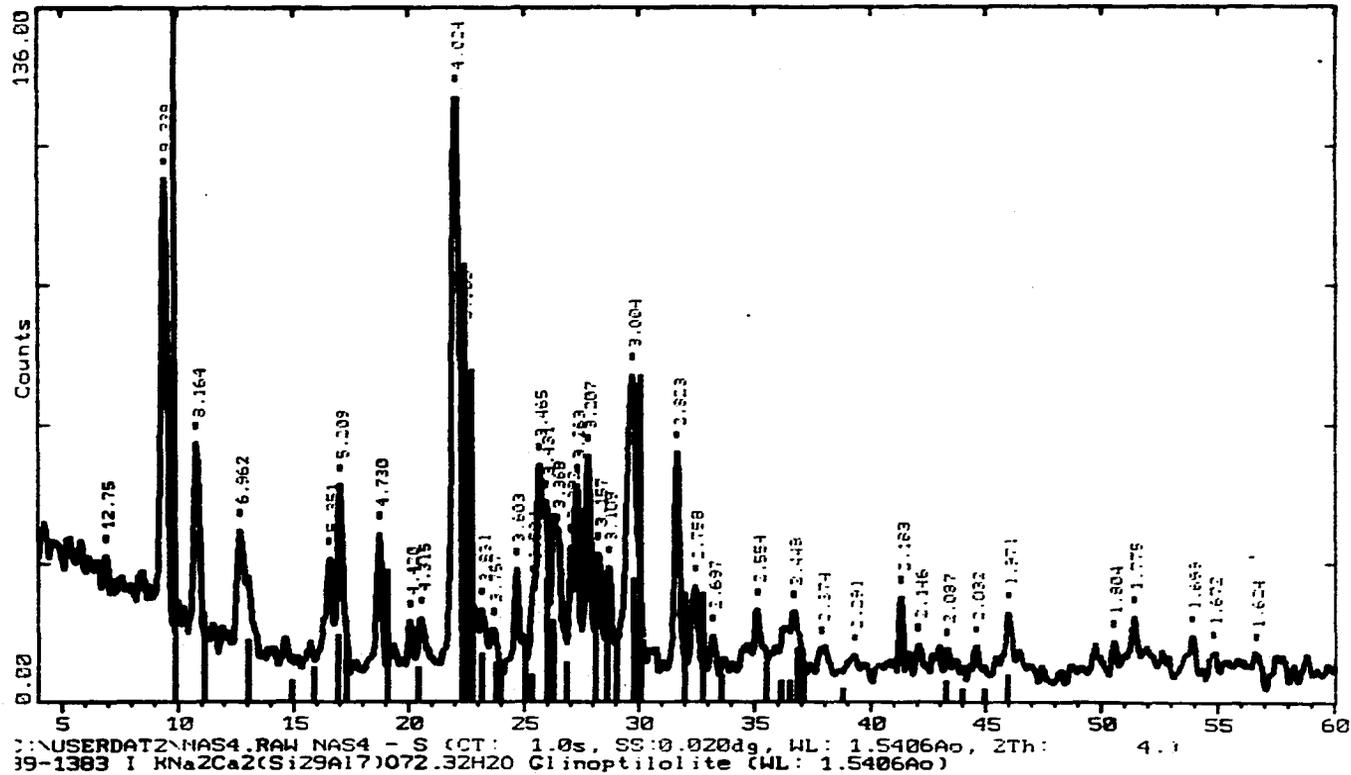


Figura 3.13. Patrón de difracción de rayos-x para la toba tratada a 85 °C

3.5. INFLUENCIA DE LA MODIFICACION DE LA TOBA EN LA SELECTIVIDAD CATIONICA.

Después de haber logrado aumentar la capacidad de intercambio iónico aproximadamente al triple respecto del catión sodio (casi nula respecto de potasio y calcio) se procedió a determinar nuevamente las isotermas de equilibrio de intercambio iónico, con el fin de establecer el efecto de esta modificación sobre las selectividad catiónica.

Isoterma de equilibrio de intercambio:



Punto	Ca _s	Ca _z	$\frac{Ca}{\alpha_{Na}}$	$\frac{Ca}{K_{Na}}$
1	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
2	0.5200	0.2239	0.2664	0.1647
3	0.6864	0.2892	0.1858	0.0819
4	0.7036	0.4203	0.3054	0.1561
5	0.7625	0.4537	0.2587	0.1124
6	0.8069	0.4775	0.2186	0.0807

Tabla 3.10. Fracción de miliequivalentes en solución(s) y en toba(z), factor de separación y coeficiente de selectividad racional para Ca^{2+} utilizando la toba modificada.



Punto	Srs	Srz	$\frac{\text{Sr}}{\alpha_{\text{Na}}}$	$K \frac{\text{Sr}}{\text{Na}}$
1	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
2	0.4447	0.2987	0.5318	0.4211
3	0.6235	0.4031	0.4078	0.2572
4	0.6788	0.5172	0.5067	0.3370
5	0.7492	0.5354	0.3858	0.2083
6	0.8229	0.5704	0.2858	0.1178

Tabla 3.11. Fracción de miliequivalentes en solución(s) y en toba(z), factor de separación y coeficiente de selectividad racional para Sr^{2+} utilizando la toba modificada.



Punto	Cr _s	Cr _z	$\frac{\text{Cr}}{\alpha_{\text{Na}}}$	$K \frac{\text{Cr}}{\text{Na}}$
1	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
2	0.3780	0.3276	0.8020	0.6865
3	0.6640	0.3462	0.2679	0.0707
4	0.8638	0.2339	0.0481	0.0015
5	0.9032	0.2313	0.0322	0.0005
6	0.9295	0.1723	0.0158	0.0001

Tabla 3.12. Fracción de miliequivalentes en solución(s) y en toba(z), factor de separación y coeficiente de selectividad racional para Cr^{3+} utilizando la toba modificada.



Punto	Fe _s	Fe _z	α_{Na}	K_{Na}
1	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
2	0.0347	0.4330	21.2267	61.5321
3	0.3232	0.6173	3.3779	10.5654
4	0.5458	0.8334	4.1656	30.9962
5	0.5762	0.9341	10.4163	430.1289
6	0.6281	0.9543	12.3608	818.2061

Tabla 3.13. Fracción de miliequivalentes en solución(s) y en toba(z), factor de separación y coeficiente de selectividad racional para Fe^{3+} utilizando la toba modificada.

Para estas isotermas se determinó el grado máximo de intercambio obteniendo los siguientes resultados:

Intercambio con	Grado máximo de intercambio (%meq)
	Na_z
Ca^{2+}	50.70
Sr^{2+}	60.84
Cr^{3+}	35.77
Fe^{3+}	93.65

Tabla 3.14. Grado máximo de Intercambio con toba modificada.

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

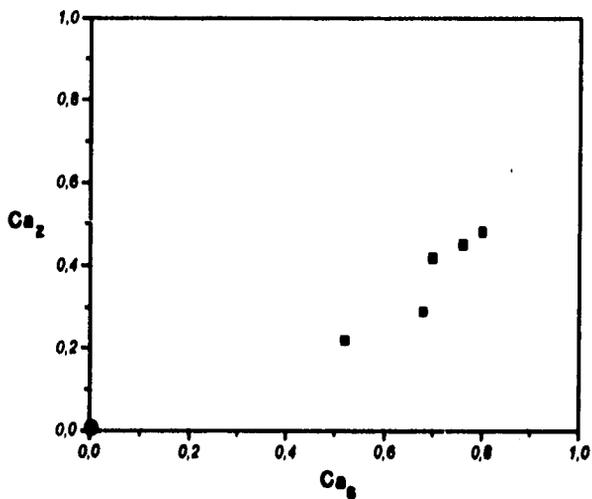


Figura 3.14. Isoterma de equilibrio de intercambio iónico para Ca^{2+} (20°C) en toba modificada.

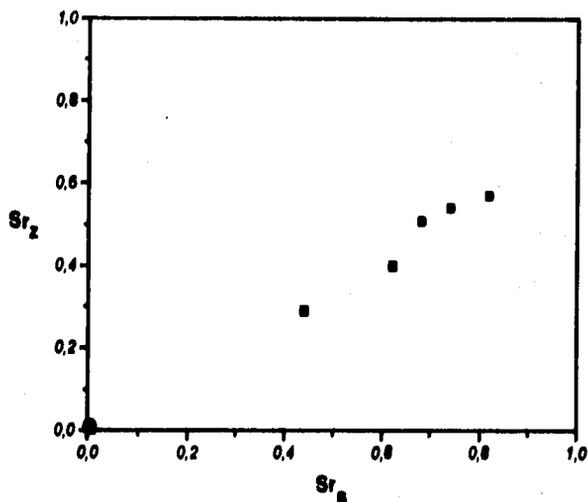


Figura 3.15. Isoterma de equilibrio de intercambio iónico para Sr^{2+} (20°C) en toba modificada.

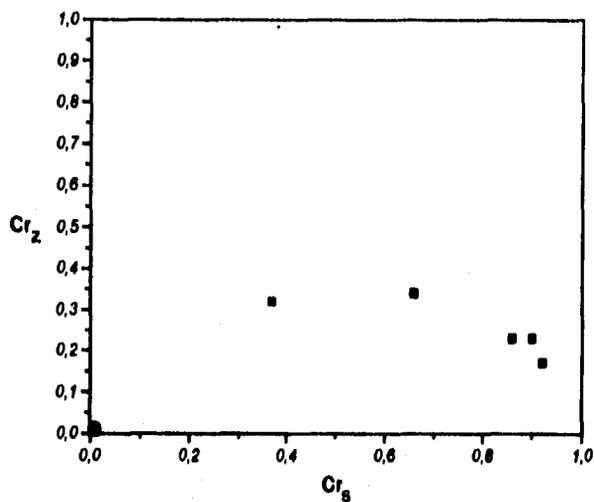


Figura 3.16. Isotherma de equilibrio de intercambio iónico para Cr^{3+} ($20^{\circ}C$) en toba modificada.

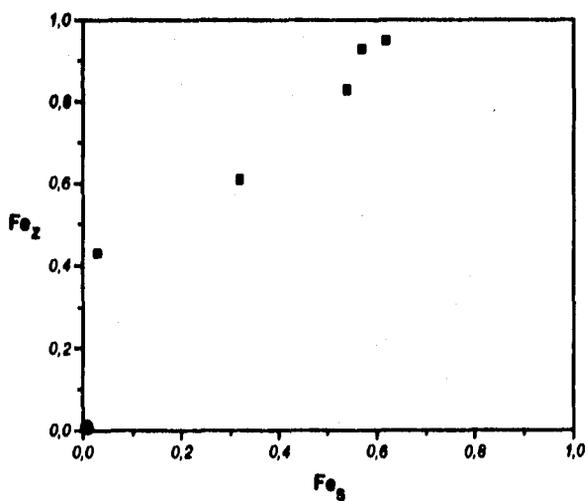


Figura 3.17. Isotherma de equilibrio de intercambio iónico para Fe^{3+} ($20^{\circ}C$) en toba modificada.

Las isotermas de intercambio para Ca^{2+} , Sr^{2+} y Cr^{3+} obtenidas a 20°C utilizando la toba modificada (Figuras 3.14, 3.15 y 3.16), al igual que cuando se utilizó la toba sin modificación presentan un comportamiento donde el límite de intercambio X_{max} es inferior a uno, característico del efecto de "membrana catiónica", sin embargo el nivel de intercambio para cada catión es superior respecto del primer conjunto de isotermas (Figuras 3.7, 3.8 y 3.9). La isoterma de intercambio para Fe^{3+} (Figura 3.17) presenta una tendencia a alcanzar el 100% de intercambio.

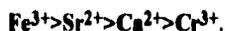
Para entender mejor esta situación es necesario considerar las condiciones de equilibrio químico establecidas por Barrer, Klinowski y Sherry (27). De acuerdo con sus consideraciones en algunas reacciones de intercambio catiónico, no es posible cambiar de una zeolita homoiónica en A a una zeolita homoiónica en B, esto es, que en el límite de la reacción la fracción de equivalentes catiónicos del ión que ingresa a la zeolita es menor que la unidad. Cuando esto ocurre se pueden considerar tres casos que justifican este intercambio parcial:

a) Caso 1: Las isotermas de intercambio catiónico realizadas a baja temperatura alcanzan un pseudo equilibrio en la escala del tiempo empleado. Sin embargo, un incremento apropiado en esta escala de tiempo demuestra un retroceso y se presenta un ciclo de histéresis entre una dirección de la isoterma y el sentido opuesto. Ejemplos de esto se presentan en zeolita NaX intercambiada con Ca^{2+} a 25°C o en el intercambio de La^{3+} en zeolita NaX a 82°C (28, 29).

b) Caso 2: La isoterma a baja temperatura es independiente de la escala del tiempo y es reversible, pero el intercambio no se completa con respecto del catión que ingresa a la zeolita. La fracción de equivalentes del catión $M_{z_{\text{max}}}$ es independiente de la temperatura. Como ejemplos se pueden citar las reacciones de intercambio catiónico de Cs^+ en zeolita NaX y en zeolita NaY las cuales no se completan entre 5 y 50°C y probablemente no ocurra a 100°C (28, 29, 30). En otras zeolitas tales como zeolita T, ofretita y zeolita L, en condiciones de baja temperatura solamente una fracción de los cationes totales participan en las reacciones de intercambio catiónico, debido a que una parte de estos cationes queda atrapada en ciertas cavidades o canales de la zeolita. Sin duda, al incrementar la temperatura suficientemente, estos cationes atrapados podrían participar en el intercambio.

c) Caso 3: Como en el caso 2 las isotermas de intercambio catiónico a baja temperatura no se completan con respecto al catión que ingresa a la zeolita, en esta situación $M_{z_{\text{max}}}$ cambia reversiblemente con la temperatura.

El orden de selectividad catiónica calculado a partir de los datos experimentales (Tablas 3.10, 3.11, 3.12 y 3.13) es:



Este orden de selectividad difiere ligeramente del encontrado para el primer conjunto de isoterma: $\text{Fe}^{3+} > \text{Cr}^{3+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Sr}^{2+}$, sin embargo coincide con el orden propuesto en función del máximo nivel de intercambio (página 61).

Es importante resaltar que el nivel máximo de intercambio encontrado para Ca^{2+} utilizando la toba modificada coincide con el reportado por Minato (33) en clinoptilolita mineral (50% de intercambio), además de que el nivel máximo de intercambio para Cr^{3+} no cambia sustancialmente con el uso de la toba modificada. Esto se puede explicar en términos del criterio estructural de Koyama et al (31), si consideramos que la toba zeolítica está constituida principalmente por clinoptilolita:

De acuerdo con este modelo, los cationes están localizados en canales A (anillos de 10 miembros) y canales B y C (anillos de ocho miembros).

Originalmente los cationes Na^+ y Ca^{2+} se localizan en canales A (el catión está coordinado por dos átomos de oxígeno de la red y cinco moléculas de agua) y B (el catión está coordinado por tres átomos de oxígeno de la red y cinco moléculas de agua). El ión K^+ se localiza en el canal C y está rodeado por seis átomos de oxígeno de la red y tres moléculas de agua. Se conoce un cuarto sitio, que está en el centro de inversión del canal A y que puede estar o no ocupado por Mg^{2+} coordinado por seis moléculas de agua, sin embargo al hacer homoiónica en sodio a clinoptilolita se supone que la mayor parte de los cationes que se encontraban en canales A, B y C fueron reemplazados por el catión Na^+ . Ahora bien, de acuerdo al orden de selectividad encontrado ($\text{Fe}^{3+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Cr}^{3+}$) es posible que los cationes Sr^{2+} y Ca^{2+} puedan ingresar a los canales A y B, pero la sustitución de estos cationes en el canal C se puede ver restringida debido a que en este canal Na^+ (así como en el caso de K^+) se encuentra coordinado a tres moléculas de agua, no siendo conveniente para los cationes Sr^{2+} y Ca^{2+} en estado hidratado. El mínimo nivel de intercambio en esta serie lo presentó Cr^{3+} , esto puede ser entendido si consideramos que el único sitio donde se coordina un catión con seis moléculas de agua es el centro de inversión localizado en el canal A siendo éste el de mínima ocupación, la conducta para Fe^{3+} debió haber sido similar debido a que también se coordina con seis moléculas de agua en estado hidratado, sin embargo presenta una conducta anómala que puede ser evidenciada por la forma de sus isotermas que presentan un comportamiento sigmoidal tanto en la toba sin tratamiento como modificada. El orden $\text{Sr}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Cr}^{3+}$, coincide con la regla empírica establecida por Barrer et al (34, 35) la cual considera que los cationes más grandes en solución

acuosa se rodean de menos moléculas de agua y tienden a concentrarse en la zeolita, mientras que los cationes más pequeños al rodearse de un mayor número de moléculas de agua tienden a permanecer en la solución.

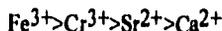
CONCLUSIONES.

1. Se identificaron por difracción de rayos-x y microscopía electrónica de barrido tres tipos de zeolita en la toba: clinoptilolita (con un hábito cristalino de placas), heulandita (con un hábito tabular) y mordenita (con hábito de fibras).
2. El estudio de las isotermas de equilibrio de intercambio catiónico a 20 °C utilizando la toba sin tratamiento tomando en cuenta la reacción:



donde: $\text{M}^{x+} = \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Cr}^{3+}$ y Fe^{3+} , $x=2,3$.

muestra un comportamiento tipo "membrana catiónica" para Fe^{3+} , Cr^{3+} , Sr^{2+} y Ca^{2+} donde el nivel máximo de intercambio Mz_{max} es inferior a uno. Estableciéndose el siguiente orden de selectividad catiónica:

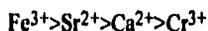


En las isotermas se puede apreciar que la selectividad catiónica varía con el grado de intercambio.

3. La modificación de la toba consistió principalmente en tratar, hasta donde fue posible, de hacerla homoiónica en sodio, teniendo como consecuencia la eliminación de material no cristalino, permitiendo realizar una mejor identificación de los picos de difracción, observándose que es clinoptilolita la zeolita mayoritaria en la toba. Además de incrementar su capacidad de intercambio casi al triple respecto del catión sodio y aproximadamente un 60% en relación a la capacidad de intercambio total respecto de la toba natural.

4. La determinación de las isotermas de intercambio catiónico utilizando la toba modificada permitió mejorar el nivel máximo de intercambio para cada catión, sin embargo la tendencia de las isotermas para Cr^{3+} , Sr^{2+} y Ca^{2+} es presentar un comportamiento tipo "membrana catiónica", mientras que Fe^{3+} presenta una tendencia hacia el 100 % de intercambio catiónico.

El orden de selectividad catiónica utilizando la toba modificada es el siguiente:



demostrándose una alta selectividad para el ión Fe^{3+} , la selectividad catiónica varía con el grado de intercambio. Entre otros factores la selectividad de intercambio catiónico es función de la capacidad total de intercambio.

5. La característica de membrana catiónica manifestada para las isotermas de intercambio catiónico con Sr^{2+} , Ca^{2+} y Cr^{3+} puede ser aprovechada para secuestrar estos cationes de aguas residuales como es el caso de calcio en agua dura y cromo en desechos de pinturas. Controlando las condiciones de intercambio con estos cationes se podría favorecer un bloqueo selectivo de los canales desarrollando membranas zeolíticas que no solamente favorezcan el secuestro de otros cationes sino que permitan la separación de diferentes gases y moléculas orgánicas contaminantes.

6. La industria del hierro emplea ácido sulfúrico para eliminar las impurezas presentes en las piezas de hierro. El proceso recibe el nombre de decapado. En las industrias mexicanas, el ácido gastado con cierta concentración de hierro disuelto y valores de pH ácidos, es generalmente descargado al drenaje con la consecuente contaminación del medio. Una de las propuestas es la utilización de la toba modificada que para el catión Fe^{3+} presentó alta selectividad catiónica, de forma tal que debe ser considerada como una opción viable en la recuperación de este hierro proveniente del decapado.

BIBLIOGRAFIA.

1. Mumpton, F.A., *Natural zeolites*, eds. L.B. Sand and F.A. Mumpton, Pergamon Press, (1978).
2. Barrer, R.M., Townsend, R.P., *J.Chem.Soc. Faraday 1*, **72** (1976), 2650.
3. Barrer, R.M., Townsend, R.P., *J.Chem.Soc. Faraday 1*, **72** (1976), 661.
4. Fletcher, P., Townsend, R.P., *J. Chrom.*, **201** (1980), 93-105.
5. Golden, T.C., Jenkins, R.G., *J.Chem. Eng. Data*, **26** (1981), 366.
6. Smart, L., Moore, E., *Química del Estado Sólido, una introducción*, Adison-Wesley, (1995), 48-51.
7. Loewenstein, W., *Amer. Mineralog.*, **35** (1954), 92.
8. Meier, W.M., Olson, D. H., *Atlas of zeolite structure types*, 2a. Ed., London, Butterworths, (1987).
9. Breck, D.W., *Zeolite molecular sieves*, Wiley, N.Y., (1974).
10. Chong, P.J., Curthoys, G., *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **77** (1981), 1649-1699.
11. Millar, G.J., Lewis, A.R., *J. Mater. Chem.*, **3(8)**, (1993), 867.
12. Smyth, J.R., Spaid, A. T., *Amer. Mineralog.*, **75** (1990), 522-528.
13. Ackley, M. W., Giese, R.F., Young, R. T., *Zeolites*, **12** (1992), 780.
14. Cullity, B. D., *Elements of X-ray diffraction*, Ed. Adison Wesley (Massachussets, 1956).
15. Woolfson, M..M., *X-ray cristallography*, Ed. Cambridge Univestity Press, (1970).
16. *International Tables for X-ray Cristallography*, Ed. The kynoch Press (Birmingham).
17. Magnan. C., *Traite de Microscopie Electronique*, Ed. Hermann (Paris, 1961).
18. Smart, P., Tovey, N. K., *Electron Microscopy of soils and sediments: Tecntiques*. Ed. Oxford Science Publication, (1982).
19. Flanigen, M., et al, "Infrared structural studies of zeolite frameworks", *Advances in Chemistry series*, **6** (1971), 101.
20. Skeels, G.W., "silicon substituted zeolite composition and process for preparing same". UnionCarbide, Patente 082211 B1.
21. Salisbury, J. W., et al, "Infrared (2.1-25 μm) Spectra of Minerals", The Johns Hopkins University Press, (1992).
22. Watty, M., *Química Analítica*, Ed. Alhambra Universidad, (1982).
23. Chapman. H. D., et al, *Methods of analysis for soils, plants and waters*. Div. of Agr. Sci. University of California, Berkeley, (1961).
24. Bower, C.A., et al, *Exchangeable cation analysis of saline and alkali soils*, *Soil Sci.*, **73** (1952), 251-261.
25. Fuentes, C. R., Sánchez, C.L., Romero, J. C., *zeolites*, **5** (1985), 375-383.
26. De Pablo, G.L., *Applied Geochemistry*, **1** (1986), 273-285.

27. Barrer, R.M., Klinowski, J. Sherry, H.S., *J. Chem. Soc. Faraday II*, **69** (1973), 1669.
28. Barrer, R.M., Rees, L.V.C., Shamsuzzoha, M., *J. Inorg. Nuclear Chem.*, **28** (1966), 629.
29. Sherry, H.S., *J. Phys. Chem.*, **70** (1966), 1158.
30. Sherry, H.S., *J. Phys. Chem.*, **72** (1968), 14086.
31. Koyama, K., Takeuchi, Y., *Z. Kristallogr.*, **145** (1977), 216.
32. Ceranic, T., Vucinic, D., Drzaj, B., Hocevar, S., *Zeolites*, **5** (1985), 359-365.
33. Minato, H., *Zeolites*, **5** (1985), 513-522.
34. Barrer, R.M., Davies, J.A., Rees, L.V.C., *J. Inorg. Nuclear Chem.*, **30** (1968), 3333.
35. Barrer, R.M., Davies, J.A., Rees, L.V.C., *J. Inorg. Nuclear Chem.*, **31** (1969), 219.