

INIS-mf--13390



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE MÉXICO

SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA

CONSEJO DE LA UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE MÉXICO
SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA
MEXICO, D.F.
1981

MEXICO, D.F.

1981

MX 9200096



**UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE MÉXICO**

FACULTAD DE CIENCIAS

**COMPORTAMIENTO DE ZEOLITAS Y ARCILLAS EN
PRESENCIA DE SOLUCIONES RADIATIVAS**

10

T E S I S

Que para obtener el Grado de

MAESTRA EN CIENCIAS
(Ciencia de Materiales)

p r e s e n t a

LUZ MARIA CARRERA GARCIA

MEXICO, D. F.

1991

ESTA TESIS FUE REALIZADA EN LAS INSTALACIONES DEL INSTITUTO NACIONAL DE INVESTIGACIONES NUCLEARES Y LA UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA (IITAPALAPA) BAJO LA DIRECCION DE LA DRA. SILVIA BULBULIAN Y EL DR. PEDRO BOSCH. AGRADEZCO A LAS AUTORIDADES DE ESTAS INSTITUCIONES LAS FACILIDADES BRINDADAS.

AGRADEZCO A LA DRA. SILVIA BULBULIAN Y AL DR. PEDRO BOSCH LA ATINADA DIRECCION Y EL HABERME INTRODUCIDO AL FASCINANTE MUNDO DE LOS TAMICES MOLECULARES.

QUIERO AGRADECER AL DR. FEDERICO G. GARCIA SANTIBAÑES SANCHES POR EL APOYO QUE SIEMPRE HA BRINDADO PARA EL DESARROLLO DE LOS INVESTIGADORES DEL ININ. POR ULTIMO AGRADEZCO A TODOS AQUELLOS QUE CON SU AYUDA Y SIMPATIA HICIERON POSIBLE EL DESARROLLO DE ESTE TRABAJO, EN ESPECIAL A LA M. EN C. MARIA TERESA OLQUIN, EL M. EN C. SERGIO GOMEZ Y LA Q.F.B. ISaura LUISA CARRERA.

A AMANDA, POR SU ALEGRIA DE VIVIR.

**A MIS PADRES: ALFONSO CARRERA Y MARIA ELIA G. DE CARRERA, POR SU
AMOR Y COMPRESION.**

INDICE

Introducción.

1.-Generalidades.

1.1.-Zeolitas estructura y propiedades.

1.1.1.-Faujasita Y.

1.1.2.-Erionita natural mexicana.

1.2.-Arcillas estructura y propiedades.

1.2.1.-Bentonita.

1.2.2.-Bentonita expandida.

1.3.-Intercambio catiónico

1.3.1.-Caracterización física de los materiales intercambiados

1.3.1.1.-Difracción de Rayos X.

1.3.2.-Caracterización radioquímica de los materiales intercambiados.

1.3.2.1.-Análisis por activación con neutrones.

1.3.2.2.-Análisis con trazadores radiactivos.

1.4.-Cobalto radiactivo (^{60}Co) en aguas de desecho.

2.-Parte experimental.

2.1.-Materiales y equipo.

2.2.-Procedimientos de intercambio catiónico.

2.2.1.-Preparación de los materiales al equilibrio.

2.2.2.-Cinética de intercambio catiónico.

3.-Resultados.

3.1.-Caracterización de los materiales intercambiados.

3.2.-Cinética de adsorción del Co^{++} .

3.3.-Discusión.

Conclusión.

INTRODUCCION

Los procesos de adsorción se utilizan muy ampliamente en las industrias química, bioquímica, del petróleo, etc. tanto para eliminar impurezas, generalmente en cantidades pequeñísimas; así como para separaciones de grandes cantidades de algún producto químico. Por ejemplo desde hace muchos años mediante el uso de este tipo de procesos se purifican el aire y el agua. Uno de los requerimientos primarios para desarrollar un proceso de separación es que el adsorbente tenga suficiente estabilidad química para separar el contaminante.

Este trabajo estudia el comportamiento de ciertos aluminosilicatos en contacto con soluciones acuosas de cobalto, para determinar sus propiedades de adsorción y desarrollar una técnica aplicable a la purificación de aguas de desecho en laboratorios radioquímicos.

Los aluminosilicatos son materiales muy abundantes en la naturaleza, baste recordar que el silicio es el segundo elemento en abundancia sobre la Tierra. Estructuralmente consisten en tetraedros formados por un átomo de silicio en el centro y cuatro de oxígeno, que constituyen el ión ortosilicato, que tiende a asociarse con otra unidad tetraédrica de aluminio, compartiendo los oxígenos respectivos. En este trabajo se comparan las propiedades adsorptivas de un aluminosilicato sintético (faujasita Y) con los de la erionita, la bentonita y la bentonita expandida, los dos primeros aluminosilicatos son naturales y el último de ellos consiste de una modificación de la bentonita. Los procesos de adsorción en estos materiales se dan principalmente por intercambio iónico.

En el capítulo 1 se hace una revisión general tanto de las características de las técnicas empleadas, como de las propiedades de los materiales usados en este trabajo. En particular, en la sección 1.1 se hace una presentación breve de la estructura y propiedades de las zeolitas, especificando los casos de la faujasita Y y la erionita natural mexicana. En la sección 1.2, se presenta la estructura y propiedades de las arcillas, en este caso se especifican

las respectivas a la bentonita y a la bentonita expandida.

La sección 1.3 está destinada al estudio del intercambio iónico, también se presentan las técnicas de caracterización física y radioquímica de los materiales intercambiados. La sección 1.4 presenta una breve descripción de la forma en que se puede producir el isótopo radiactivo ^{60}Co en los desechos radiactivos y la importancia de purificarlos.

El capítulo 2 contiene la descripción de la parte experimental de esta tesis. Se describe: desde los materiales y el equipo utilizado (sección 2.1) hasta los procedimientos de intercambio catiónico (sección 2.2), los que consisten en la estabilización con Na^+ de los materiales originales, y el intercambio posterior con Co^{2+} , así como la preparación de los materiales al equilibrio y de los materiales empleados en la determinación radioquímica de la cinética de la reacción de intercambio $\text{Na}^+ \rightleftharpoons 1/2\text{Co}^{2+}$ secciones 2.2.1 y 2.2.2 respectivamente. En el capítulo 3 se presentan los resultados obtenidos, así como una discusión de los mismos. Se analiza el comportamiento cinético de cada uno de los materiales. Finalmente se presenta la conclusión de esta investigación.

en este caso se especifican las respectivas a la bentonita y a la bentonita expandida.

La sección 1.3 está destinada al estudio del intercambio iónico, también se presentan las técnicas de caracterización física y radioquímica de los materiales intercambiados. La sección 1.4 presenta una breve descripción de la forma en que se puede producir el isótopo radiactivo ^{60}Co en los desechos radiactivos y la importancia de purificarlos.

El capítulo 2 contiene la descripción de la parte experimental de esta tesis. Se describe: desde los materiales y el equipo utilizado (sección 2.1) hasta los procedimientos de intercambio catiónico (sección 2.2), los que consisten en la estabilización con Na^+ de los materiales originales, y el intercambio posterior con Co^{2+} , así como la preparación de los materiales al equilibrio y de los materiales empleados en la determinación radioquímica de la cinética de la reacción de intercambio $\text{Na}^+ \rightleftharpoons 1/2\text{Co}^{2+}$ secciones 2.2.1 y 2.2.2 respectivamente. En el capítulo 3 se presentan los resultados obtenidos, así como una discusión de los mismos. Se analiza el comportamiento cinético de cada uno de los materiales. Finalmente se presenta la conclusión de esta investigación.

GENERALIDADES

Los aluminosilicatos presentan estructuras complejas debido a las muy variadas formas en que se enlazan entre sí los tetraedros del ion ortosilicato. Sin embargo se han conseguido establecer los siguientes grupos de estructura:

- 1.- Los Ortosilicatos: tetraedros $(SiO_4)^{-4}$ independientes entre sí unidos por cationes.
- 2.- Los Nesosilicatos: Dos, tres, cuatro o seis tetraedros unidos entre sí.
- 3.- Las redes en cadena: Los tetraedros dispuestos en serie, uno tras otro, o bien enlazados cada uno al siguiente formando una cadena infinita, estas cadenas se unen entre sí paralelamente mediante cationes.
- 4.- Las redes en cinta (Inosilicatos): Se forman cintas por unión simétrica de dos cadenas que se disponen como imagen y objeto en el espejo.
- 5.- Filosilicatos: Redes estratificadas, anillos séxtuples de tetraedros unidos en un plano (estructura en hojas).
- 6.- Tectosilicatos: Todos los átomos de oxígeno pertenecen simultáneamente a dos tetraedros de SiO_4 , los cuales forman redes tridimensionales.

En este estudio se usan zeolitas como ejemplo de los tectosilicatos y bentonita como un caso particular de los filossilicatos, grupos 6 y 5 respectivamente.

ZEOLITAS ESTRUCTURA Y PROPIEDADES

Las zeolitas son tectosilicatos cristalinos que al deshidratarse desarrollan en el cristal ideal una estructura porosa con diámetro de poro de 3-10Å. Estas estructuras forman cavidades ocupadas por iones grandes y moléculas de agua ambos con gran libertad de movimiento lo cual permite el intercambio iónico y la deshidratación reversible. Generalmente las zeolitas se presentan en la naturaleza como aluminosilicatos hidratados de elementos del grupo I (Li, Na, K, Rb, Cs, Fr) y del grupo II (Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra) de la tabla periódica en especial de Na, K, Mg, Ca, Sr, Ba, aunque por intercambio catiónico se pueden introducir otro tipo de cationes como tierras raras.

J.V. Smith⁽¹⁾ propuso una fórmula que desde el punto de vista químico define a las zeolitas, a saber:



En la ecuación (1), M es un catión de valencia n, x = número de átomos de Al, y = número de átomos de Si y wH₂O = número variable de moléculas de agua. La red de las zeolitas consiste de unidades tetraédricas de AlO₄ y SiO₄ enlazadas una con la otra por los iones oxígeno. De esta forma la estructura presenta largos canales y huecos de intercomunicación que son ocupados por el catión y las moléculas de agua. Las moléculas de agua se introducen en los huecos sin participar en la cohesión de la red. Como el número de átomos de oxígeno z, guarda una relación de dos a uno con la suma del número de átomos de Si "y" y del de Al "x", se puede escribir:

$$\frac{z}{x+y} = 2 \quad (2)$$

Las zeolitas se clasifican en función de sus propiedades estructurales y fisicoquímicas; sin embargo, la clasificación y nomenclatura están todavía en proceso de cambio y refinamiento. La clasificación se dá considerando el nombre del mineral original. Cuando la zeolita no existe en la naturaleza se la suele denominar con letras que proporciona el productor. Desde el punto de vista estructural se consideran diferentes grupos de zeolitas, cada uno de estos grupos presenta una unidad estructural común, la que consiste en un arreglo específico de los tetraedros $(Al, Si)O_4$.

El armazón de las zeolitas puede ser visualizado uniendo bloques finitos que contengan hasta 16 unidades tetraédricas. Estos bloques unitarios son conocidos como unidades secundarias de construcción, así que el armazón de cada tipo de zeolita puede construirse a partir de estas unidades secundarias, relaciones topológicas y el concepto de secuencias de coordinación. Meier⁽²⁾, propuso una clasificación estructural de las zeolitas basada en la existencia de ocho unidades secundarias de construcción: S4R, S6R, S8R, D4R, D6R, T5O10, T8O16, T10O20 y unidades poliédricas como: cubooctaedro truncado α , la sodalita β , la cancrinita ϵ , etc.

La estructura de las zeolitas con sus diversos canales y uniones puede considerarse como un tamiz. Así, si un gas o un líquido está compuesto por dos tipos de moléculas, unas más grandes que las otras, y si el diámetro de poro de cierta zeolita es de un tamaño intermedio entre los diámetros de ambas, sólo el gas de moléculas pequeñas quedará atrapado en la zeolita, mientras que el otro seguirá su camino. Por ello las zeolitas son usadas como *tamices moleculares*, (secado de gases, separación de hidrocarburos, etc.).

Las zeolitas tienen gran cantidad de usos. Como catalizadores se utilizan en la obtención de gasolina (faujasita). En los detergentes sirven para intercambiar los iones de calcio y magnesio presentes en el agua con los iones de sodio. Así las zeolitas pueden sustituir a los tripolifosfatos con las ventajas ecológicas conocidas. Añadidas a cierto tipo de alimentos para animales propician la asimilación de nutrientes (clinoptilolita).

Es de esperarse que el campo de aplicación de estos minerales se expanda enormemente en los próximos años, ya que de las cerca de 134 especies existentes de zeolitas (34 minerales y 100 sintéticas), se usan industrialmente sólo unas cuantas de ellas.

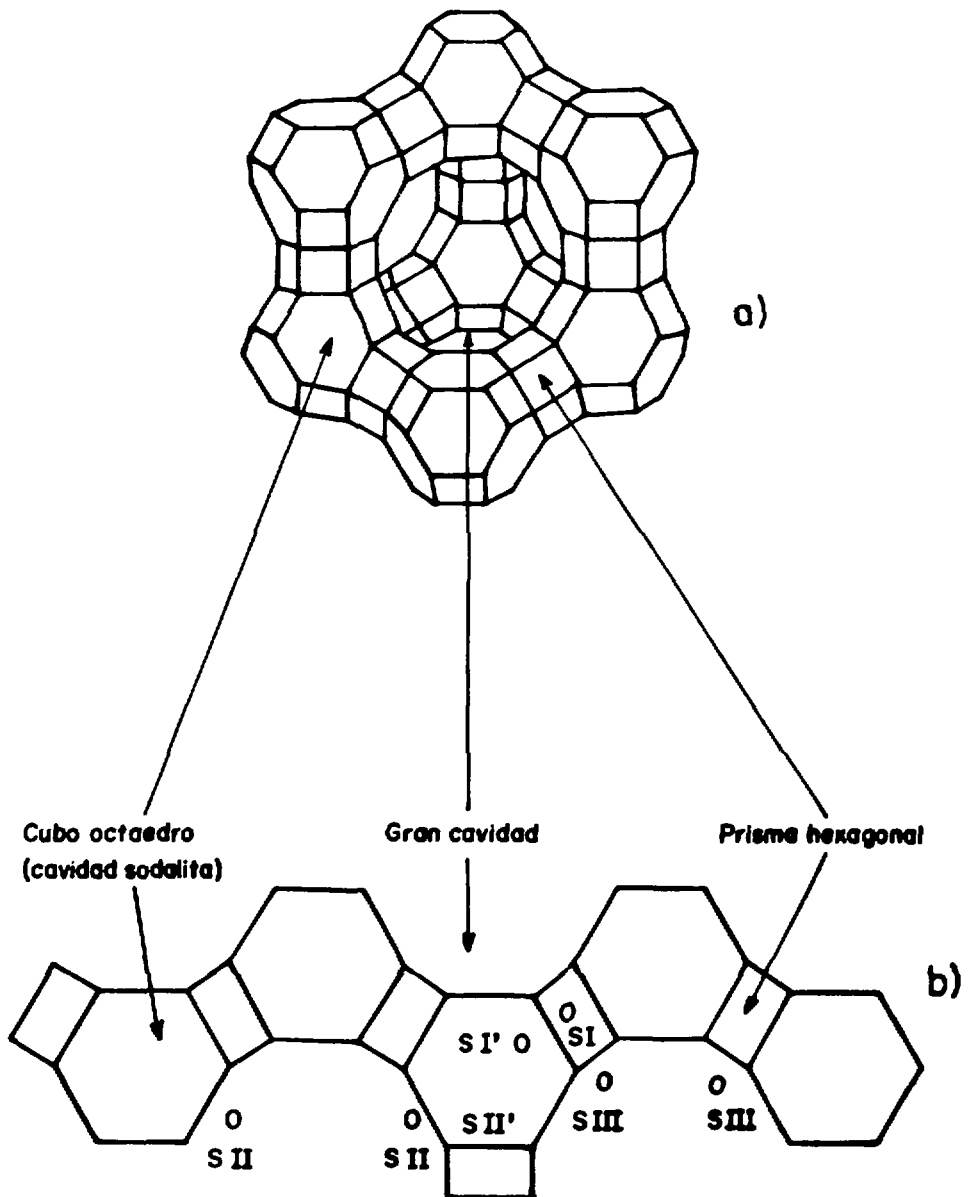


FIGURA 1.1. a) Estructura de la faujasita Y. b) esquematización de la Red en dos dimensiones presentando los sitios I, II, III.

1.1.1.- FAUJASITA Y

La estructura de la faujasita Y es cúbica y está constituida por celdas elementales de cerca de 192 tetraédros (Si,Al)₄O₄. Esta estructura es muy estable y cerca del 50% del volumen de los cristales deshidratados es espacio vacío.

En este caso los tetraedros se unen formando un cubooctaedro, (Figura 1.1 a)) conocido como la unidad sodalita, pues es la base estructural del mineral del mismo nombre. Las unidades sodalitas están conectadas por puentes de oxígeno entre los anillos séxtuples y la relación Si/Al está en el rango de 1.5-3.0.

Como puede observarse en la figura 1.1 la estructura final de la faujasita presenta dos sistemas de canales tridimensionales interconectados entre sí:

-Uno formado por la unión de poliedros α (gran cavidad) a la cual se ingresa por aberturas constituidas por doce átomos de oxígeno y cuyo diámetro es igual a 7.8 Å.

-El otro formado por la conexión alternada de poliedros β y α al cual se penetra por aberturas constituidas por seis átomos de oxígeno con diámetro igual a 2.2 Å. La presencia de los aluminios origina una deficiencia de carga eléctrica local, que se traduce en la formación de centros ácidos, los cuales se neutralizan aceptando cationes que se sitúan en la red de la zeolita en los sitios I, I', II y II'; estos sitios están relacionados con los diferentes tipos de cavidades presentes en la estructura (gran cavidad, cavidad sodalita y prisma hexagonal) figura 1.1 b). La localización exacta de los sitios de intercambio en la red y su cantidad por celda unidad es:

-SI en el centro de los prismas hexagonales, 16.

-SI' dentro de la cavidad sodalita y cercanos a la base de los prismas hexagonales, 32.

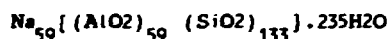
-SII situados en el mismo eje que los SI' pero localizados en la gran cavidad, 32.

-SII' simétricos a los anteriores en relación al plano de las caras hexagonales de la cavidad sodalita, 32.

Mediante estudios cristalográficos se pueden determinar las posiciones que adoptan los diferentes cationes. Así, los sodios (Na⁺) se colocan en todos los sitios. Es más, los cationes, con la

deshidratación, se ven obligados a abandonar posiciones en las que estaban coordinados con moléculas de agua cercanas a los oxígenos de la red. En promedio, por celda unitaria, 7.5 iones de Na^+ se suelen encontrar en el sitio I, 30 Na^+ en el II y alrededor de 20 Na^+ en los sitios I'. Hay además una cierta cantidad de cationes que con el agua, se comportan como una solución fuerte y flotan libremente en la red. Sin embargo al contrario de lo que acontece con el agua, los cationes no tienen la libertad de abandonar los cristales a menos que se les sustituya por su equivalente electroquímico o por otros cationes, para neutralizar la carga aniónica de la red.

Cuando la zeolita Y presenta Na^+ como único catión de intercambio se expresa por la siguiente fórmula química:

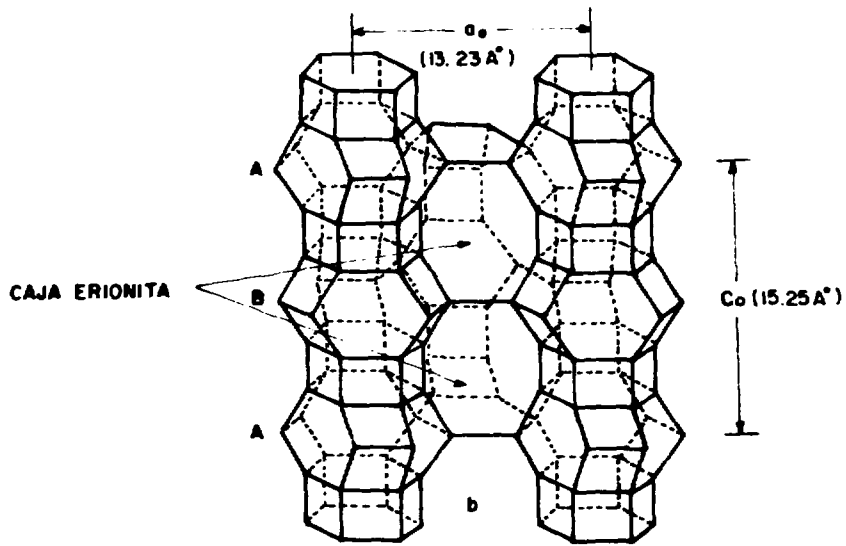


con lo que el peso molecular de esta faujasita es de 17048 g. y el peso molecular del sodio en la molécula es 1357g, lo que representa el 7.9% en peso.

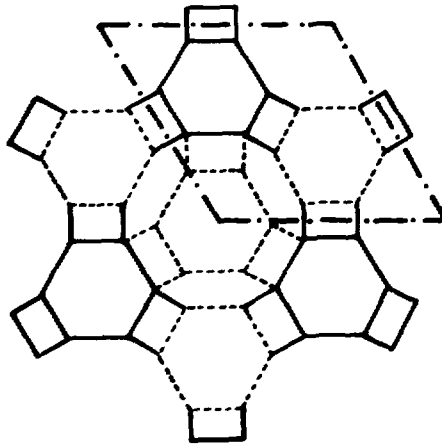
1.1.2.- ERIONITA NATURAL MEXICANA

La erionita tiene estructura hexagonal consistente en arreglos paralelos de anillos (Al,Si)₆₀12, es decir la celda unitaria está constituida por 36 tetraedros los cuales se empaquetan en ciclos de seis. El armazón de la zeolita puede considerarse en términos de los huecos ϵ unidos por unidades D6R en la dirección c, figura 1.2 a). Esta asociación genera columnas, las que se unen entre sí a través de anillos simples del tipo S6R, lo que origina la formación de cavidades a las que se ingresa por medio de aberturas constituidas por anillos de ocho átomos de oxígeno. Además la secuencia de apilamiento de la cavidad cancrinita ϵ es tal que existe una rotación de 60° entre dos cavidades sucesivas, lo que da lugar a la formación de las cavidades erionitas, con una abertura libre de 3.6x5.2 Å. Este tipo de apilamiento le da a la erionita un parámetro grande de red en la dirección c.

Para difundirse de una cavidad a otra las moléculas deben pasar a través de una abertura octagonal del tipo S8R hacia una cavidad adyacente y luego a través de otra abertura octagonal (S8R) hacia una cavidad adyacente en la columna original. Los cristales típicos de la



(a)



(b)

FIGURA 1.2. a) Estructura de la Erionita. b) proyección de la estructura sobre el plano 001 . el parámetro de la celda $a_0 = 13.23 \text{ \AA}$ viene indicado por el lado del paralelogramo.

erionita son fibrosos, pero a diferencia de otras zeolitas del mismo tipo, su armazón deshidratado es muy estable.

La composición química de la erionita es muy compleja y contiene cantidades apreciables de K^+ y Ca^{2+} como las principales especies catiónicas. En especies sedimentarias el K^+ muestra resistencia considerable al intercambio catiónico, indicando con ello que se localiza dentro de la estructura, en posiciones en las cuales no es libre de moverse durante el intercambio. Esta posición es probablemente el hueco ϵ . Hay sitios aprovechables en los dobles anillos séxtuples; dos son aprovechables en los anillos séxtuples individuales y seis en los anillos séxtuples distorsionados de los huecos ϵ . La erionita es una de las zeolitas con más silicios. En la figura 1.2 b) se presenta la estructura proyectada en un plano para presentar los sitios de intercambio.

1.2. ARCILLAS ESTRUCTURA Y PROPIEDADES

El término arcilla se usa para designar materiales naturales finamente divididos, cuyo tamaño máximo de partícula es de $2\mu\text{m}$. Los minerales arcillosos son principalmente silicatos hidratados de aluminio, magnesio y fierro; pueden ser amorfos o cristalinos y se clasifican en base a su estructura cristalina.

El elemento fundamental de este tipo de arcillas es el tetraedro $(\text{SiO}_4)^{-4}$; estos elementos se agrupan y disponen en la red cristalina de modo muy diverso para quedar saturados en cada caso por los cationes apropiados, manteniéndose unidos unos con otros. Uno de los tipos de estructura más común es el llamado red estratificada, consistente en anillos séxtuples de tetraedros unidos bidimensionalmente unos a otros formando planos reticulares infinitos. En los planos reticulares sólo se encuentran caras de tetraedros, mientras que las puntas respectivas con valencias libres emergen en el espacio. Este tipo de red se observa en las micas (mica, clorita, talco, caolinita, etc.).

Generalmente la estructura de las arcillas consiste de láminas bidimensionales paralelas y alternadas, formadas de silicio tetraédrico y de aluminio octaédrico.

La relación entre el número de capas tetraédricas y octaédricas que constituyen una lámina de arcilla permite clasificarlas como 2:1 o bien 1:1. El grupo de arcillas tipo esmectita en los cuales una lámina está compuesta por dos capas tetraédricas y una octaédrica es 2:1. Las del tipo caolinita, que se construyen a partir del acoplamiento de una capa tetraédrica con una octaédrica, es 1:1.

Los silicatos laminares en los que todas las posiciones octaédricas posibles están ocupadas, se llaman octaédricos o trioctaédricos; mientras que aquellos en los que solamente dos tercios de las posiciones posibles se encuentran ocupadas se llaman heptaédricos o dioctaédricos.

1.2.1.- BENTONITA.

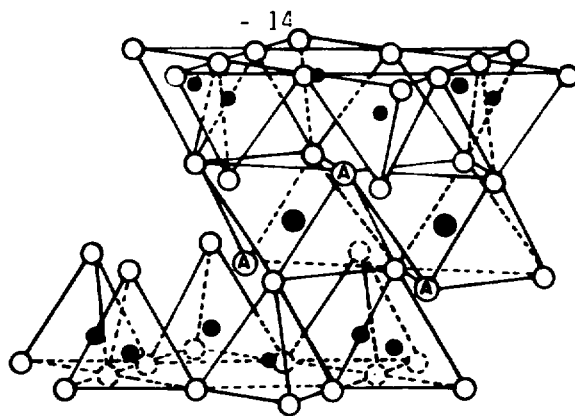
La bentonita está constituida predominantemente por montmorillonita, en menor cantidad por illita y caolinita así como también, por una cantidad variable de otro tipo de minerales.

La estructura elemental unitaria de la montmorillonita consiste de tres capas: una octaédrica de $\text{Al}(\text{OH})_6$ (capa O), introducida entre dos capas tetraédricas de $\text{SiO}_3(\text{OH})_2$ (capas T). Las capas son continuas en las direcciones a y b y se apilan en la dirección c (Figura 1.3). Al igual que todos los filosilicatos, la bentonita incorpora agua interlaminar en mayor o menor grado. En esta estructura tanto el agua como otras moléculas polares, orgánicas e inorgánicas, pueden penetrar entre las capas estructurales, provocando una expansión de la red en la dirección c, la expansión puede variar desde 9.6 Å hasta una separación casi total.

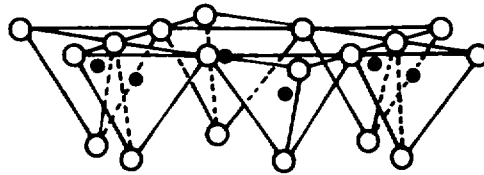
El aluminio y algunas veces el fósforo pueden sustituir al silicio en coordinación tetraédrica y átomos de magnesio, hierro, zinc, níquel o litio pueden sustituir al aluminio en coordinación octaédrica. Sólo 2/3 de las posiciones posibles en la lámina octaédrica están ocupados. A través de este tipo de sustituciones, por ejemplo; Mg^{2+} por Al^{3+} y Al^{3+} por Si^{4+} , la red está eléctricamente desbalanceada. Generalmente esto se compensa por medio de sustituciones internas entre las capas tetraédricas y octaédricas, de tal suerte, que la carga neta de la red permanece constante y aproximadamente igual a .66 e⁻/celda unidad. Esta deficiencia de carga se balancea con cationes intercambiables absorbidos entre las capas unitarias y alrededor de sus orillas.

En general la composición de la propia montmorillonita varía de una bentonita a otra, ya sea en su red o bien en la naturaleza de los iones intercambiables.

El término bentonita fué aplicado por Knight a una clase particular de arcilla descubierta hacia finales del siglo XIX cerca de Fort Benton, Wyoming. En la actualidad, se conocen como bentonitas a un grupo de arcillas comerciales que contienen no menos del 85% de montmorillonita. Entre ellas se distinguen dos tipos principales, la bentonita sódica la cual es altamente expandible en agua, con lo que se obtiene una sustancia gelatinosa con fuertes propiedades coloidales, el sodio es su catión intercambiable por excelencia. El

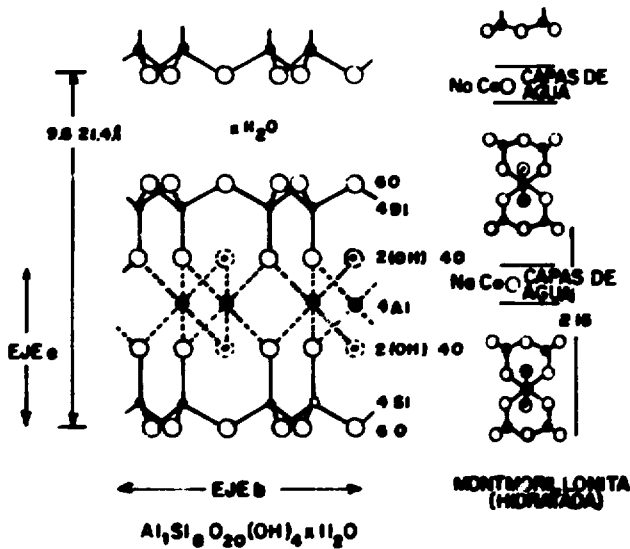


CATIONES INTERCAMBIABLES
x 11/2 O



○ OXIGENO (A) OH ● Al, Fe, Mg
● Si, OCASIONALMENTE Al

(a)



(b)

FIGURA 1.3 Estructura de la Montmorillonita (a). representación tridimensional de una lámina ideal de Montmorillonita y su espacio interlamilar (b). representación de la fórmula $Al_4Si_8O_{20}(OH)_4 \cdot 11/2 H_2O$ para una Montmorillonita.

expansiones despreciables en agua y como catión intercambiable al calcio.

1.2.1.- BENTONITA EXPANDIDA.

Es posible modificar a voluntad la distancia entre las láminas estructurales de las arcillas y así obtener sólidos con propiedades de malla molecular. Se trata entonces de materiales con propiedades similares a las de las zeolitas, preparados a partir de materiales abundantes en la naturaleza, por lo que no es necesario implementar un esquema complejo de síntesis como para la fabricación de zeolitas sintéticas.

El concepto de arcillas expandidas basadas en esmectitas fue planteado por Barrer y MacLeod ⁽³⁾. En las primeras preparaciones se usaron cationes orgánicos como agente pilareante ^(4,5,6). Brindley et al ^(7,8) fueron los primeros en notar que los hidroxilaciones del aluminio y del circonio propician el intercambio iónico para situarse dentro del espacio interlamilar de la montmorillonita, produciendo arcillas expandidas con estabilidad térmica relativamente buena. En principio cualquier catión puede ser intercambiado, así preparaciones con cromo y titanio permiten obtener arcillas con poros grandes.

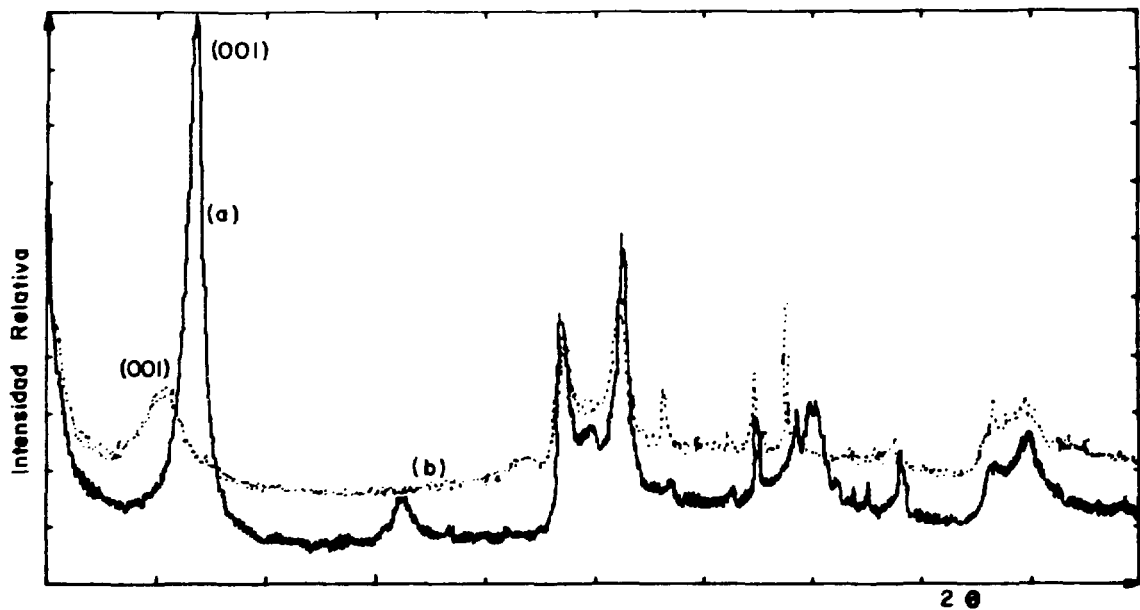
En los diferentes procesos de intercambio para expansión, la calidad del sólido resultante (determinada por la magnitud del espacio interlamilar), la estabilidad térmica y las propiedades catalíticas dependen de la química de la solución usada para la expansión.

La magnitud del espacio interlamilar está determinada por las dimensiones moleculares del catión intercambiado, mientras que la densidad de los pilares, es función de la densidad de carga de la arcilla, por lo que la incorporación e inmovilización de cationes polinucleares dentro de las arcillas permite la formación de materiales con alta porosidad ⁽⁹⁾.

En general los métodos de preparación de las arcillas expandidas son de dos tipos:

a) El método de formación *in situ*, en el cual un catión polinuclear se produce dentro de una arcilla, por medio de una transformación debida a manipulaciones del pH de la mezcla.

b) El método de entrecruzamiento, en el cual el catión metálico polinuclear se prepara por separado. Posteriormente se efectúa el intercambio de este catión con los de la arcilla.



PATRONES DE DIFRACCION:
FIGURA 1.4 Arcilla original (a), Arcilla pilareada (b)

En ambos métodos el proceso de intercambio iónico juega un papel importante. Dicho proceso depende de la carga y el tamaño de los cationes a intercambiar ^(10,11), la selectividad hacia los cationes intercambiados es proporcional a la carga de las especies, mientras que la velocidad de intercambio es inversamente proporcional al tamaño de las mismas. La distribución catiónica dentro de la arcilla depende de sus propiedades de difusión y de la competencia con otros cationes. Todo esto está relacionado con el procedimiento de preparación. Un material preparado a partir de cristales arcillosos grandes es menos homogéneo que uno preparado a partir de cristales muy pequeños.

La figura 1.4 presenta el patrón de difracción de la bentonita original (a) comparado con el de la bentonita expandida (b) usada en este trabajo. En la zona de ángulos pequeños de ambos patrones, puede observarse la variación de la distancia interplanar d_{001} en la dirección (001). El valor de d_{001} en el último caso es más grande, como consecuencia de la expansión.

Según la tarjeta JCPDS 30-125⁽¹²⁾ la bentonita presenta simetría monoclinica y sus parámetros de red son $a=5.25\text{Å}$, $b=8.78\text{Å}$ y $c=12.67\text{Å}$.

1.3. INTERCAMBIO CATIONICO

Se sabe que el proceso de intercambio catiónico depende de:

- 1.-Del tipo de las especies catiónicas, de su tamaño y de su carga.
- 2.-La temperatura.
- 3.-La concentración de las especies catiónicas en solución.
- 4.-Las especies aniónicas asociadas con las catiónicas en solución.
- 5.-El tipo de solvente (en la mayoría de los casos se usa agua, pero también solventes orgánicos).
- 6.-Las características estructurales del tipo de material.

Todos estos factores hacen que el intercambio iónico en los aluminosilicatos, produzca alteraciones importantes en sus propiedades físicas tales como: estabilidad, adsorción, selectividad y actividad catalítica.

El proceso del intercambio catiónico puede describirse con la siguiente ecuación:



En la ecuación (3), Z_A , Z_B son las cargas de los cationes de intercambio A y B, los subíndices z y s se refieren a los cationes en el material sólido o en solución respectivamente.

Las fracciones equivalentes de cationes A que se intercambian en la solución y en el sólido, S_A y Z_A respectivamente se definen por las siguientes ecuaciones:

$$S_A = \frac{Z_A m_s^A}{Z_A m_s^A + Z_B m_s^B} \quad (4.1)$$

$$Z_A = \frac{\text{No. equivalente de A}}{\text{total equivalente de cationes en la zeolita}} \quad (4.2)$$

en donde m_s^A y m_s^B representan las molalidades de los iones A y B respectivamente en la solución de equilibrio. Para las fracciones equivalentes de cationes B, que se intercambian en la solución y en el sólido, S_B y Z_B se encuentran expresiones análogas a las anteriores, cumpliéndose siempre que $Z_A + Z_B = 1$ y $S_A + S_B = 1$.

Se define el factor de separación α_B^A para expresar la preferencia del sólido por uno de los dos iones como sigue:

$$\alpha_B^A = \frac{Z_A S_B}{Z_B S_A} \quad (5)$$

El factor de separación depende de la concentración total de la solución, de la temperatura y de S_A .

Si consideramos la variación de Z_A en función de S_A , a una determinada concentración total de la solución, a temperatura constante, obtenemos una isoterma para describir el intercambio iónico, la forma de dicha isoterma depende del factor de separación, así:

Si $\alpha_B^A = 1$, se trata de un intercambio iónico ideal que obedece a la ley de acción de masas y la isoterma es una recta diagonal.

Normalmente el proceso muestra selectividad por uno de los dos iones desviándose de la diagonal. Así, si el ion A es el de preferencia, entonces $\alpha_B^A > 1$ y la isoterma se localiza arriba de la diagonal. En el caso en que $\alpha_B^A < 1$, la isoterma se encuentra abajo de la diagonal.

En los aluminosilicatos cristalinos el proceso de intercambio catiónico por la difusión del ion dentro de la estructura. Como la molécula de agua es pequeña, alrededor de 2.8 Å, no encuentra obstáculo para difundirse dentro de los canales de las zeolitas, además por ser una molécula polar, en su viaje dentro de la estructura se adhiere a los sitios activos aglomerándose alrededor de los cationes presentes.

1.3.1.-CARACTERIZACION FISICA DE LOS MATERIALES INTERCAMBIADOS.

1.3.1.1.-TECNICAS DE RAYOS X.

La aplicación de la difracción de rayos X en el estudio de los materiales descritos en este trabajo, es de gran utilidad pues permite la identificación, la determinación del parámetro de red y del grado de cristalinidad del compuesto de interés. En este inciso se describen brevemente los procedimientos empleados para la determinación de dichas propiedades usando esta técnica de caracterización.

a) Identificación:

Para cada pico de difracción, se mide la distancia interplanar d , según la ley de Bragg:

$$2d\sin\theta = n\lambda, \quad n=1,2,\dots \quad (8)$$

en donde λ es la longitud de onda de la radiación incidente y 2θ es el ángulo entre el haz incidente y el haz difractado. A partir de los datos obtenidos y por comparación con los datos reportados por el Joint Committee Powder Diffraction Standards (JCPDS)⁽¹⁰⁾ se identifican los compuestos que intervienen en cada muestra, asignándose índices de Miller a cada reflexión.

b) Parámetros de la Red:

De la posición exacta de los picos, o sea a partir del valor de d , es posible determinar el valor de los parámetros de red. Sin embargo, una de las dificultades que se presenta en el análisis de los patrones de difracción, es la determinación de la posición precisa de los picos, ya que esta se altera por el grosor de la muestra depositada sobre el porta muestras o por la respuesta inherente al equipo. Estos errores son variables de muestra a muestra y se tienen que estimar en cada caso. Para evitarlos se suele mezclar la muestra de interés con un compuesto de referencia, cuyos picos caen en posiciones conocidas y cercanas al pico estudiado.

Es el caso del pico de grafito (002) que se presenta en $2\theta = 26.53$, si la longitud de onda de la radiación incidente es la del cobre ($\lambda=1.54 \text{ \AA}$), este pico está próximo a los picos (220) (204) de la erionita y al pico (642) de la faujasita. El error angular se determina en cada caso con el pico del grafito y se obtiene entonces la posición exacta de los picos de la faujasita o de la erionita.

A partir de los valores 2θ corregidos, se determinan los valores precisos de los parámetros de la red de la muestra.

En el caso de la faujasita, la simetría de la red es cúbica por lo que la ecuación que relaciona el parámetro de la red a , con la distancia interplanar d en la dirección (hkl) , se expresa como:

$$d = a / (h^2 + k^2 + l^2)^{1/2} \quad (9)$$

en donde h , k y l son los índices de Miller correspondientes.

En el caso de la erionita, la simetría es hexagonal por lo que se deben determinar dos parámetros independientes, a saber:

$$a = b \neq c \quad (10.1)$$

$$d = \left(\frac{4}{3a^2} \right) (h^2 + k^2 + hk) + l^2/c^2 \quad (10.2)$$

Es decir, basta medir dos distancias interplanares d en dos direcciones (hkl) para obtener dos ecuaciones independientes con dos incógnitas a y c . En el caso de las bentonitas, original y expandida, se trata de un sistema monoclinico definido por tres parámetros de red a, b y c , el último de los cuales, dadas las propiedades estructurales de estas arcillas, está relacionado con la distancia interlaminar $d(001)$. Durante el proceso de intercambio catiónico, la distancia lateral y frontal de la celda unidad, dadas por los parámetros a y b , no se alteran. Así, los estudios de intercambio en estos materiales se hacen comparativamente, determinando las variaciones de la distancia interlaminar $d(001)$, para ello se elige como referencia en vez del grafito a la parafina cuyo pico (001) se presenta en $2\theta = 1.7^\circ$ y está cerca del pico (001) de ambas arcillas y así se pueden determinar las variaciones en esta distancia y los corrimientos respectivos.

Cuando un aluminosilicato se intercambia con otro catión se altera el equilibrio eléctrico de la red y por lo tanto se espera una variación en los parámetros de la red. En las zeolitas Y y X no tratadas se suele determinar la relación SiO_2/Al_2O_3 a partir del parámetro de red. En efecto, dependiendo del número de átomos de aluminio la celda unidad es mayor o menor. Resulta entonces evidente que las medidas del parámetro de red puedan usarse para demostrar el intercambio catiónico. Sin embargo esta correlación (parámetro de red \leftrightarrow porcentaje de intercambio) depende del tamaño del ion, de su carga y desde luego del grado de intercambio. Puede suceder que el intercambio se lleve a cabo sin alteraciones en el parámetro de red.

c) Cristalinidad:

Para observar picos por difracción de rayos X en condiciones convencionales, la muestra debe ser cristalina y el diámetro promedio

de los cristalitas debe ser mayor de 30 Å. Si la muestra fuese amorfa, se observan solamente algunos picos muy anchos que abarcan más de 10 ó 20 grados y están mal definidos. Sin embargo es posible definir el porcentaje de material amorfo, cuando sólo parte del material es cristalino calculando el área bajo la curva determinada eliminando los picos de difracción debidos a los compuestos cristalinos y comparando con el área total del difractograma, como sigue:

$$\% \text{ material amorfo} = (\text{área total amorfo} / \text{área total patrón}) \times 100 \quad (11.1)$$

A partir de esta ecuación se calcula el porcentaje de cristalinidad, como sigue:

$$\% \text{ cristalinidad} = 100 - \% \text{ material amorfo} \quad (11.2)$$

d) Fluorescencia:

Existe cierto tipo de elementos que fluorescen con la radiación del cobre usada en este trabajo, por ejemplo el cobalto. Así se explica que los difractogramas presenten un fondo constante. Para evitar dicho fondo se puede usar otro tipo de radiación (tubo de rayos X con anticátodo de Mo, $\lambda = 0.752 \text{ \AA}$, por ejemplo) o bien un monocromador de haz difractado.

1.3.2.-CARACTERIZACION RADIOQUIMICA DE LOS MATERIALES INTERCAMBIADOS

Existen varias técnicas para determinar el intercambio catiónico, aquí se mencionan dos técnicas radioquímicas a saber: análisis por activación con neutrones y análisis con trazadores radiactivos.

1.3.2.1.-ANALISIS POR ACTIVACION CON NEUTRONES.

Se produce radiactividad artificialmente irradiando los elementos con proyectiles, principalmente neutrones, con lo cual se producen isótopos radiactivos de ciertos componentes de la muestra. Las radiaciones emitidas por estos isótopos y su vida media, permiten

encontrar directamente, la concentración del elemento original sometido al análisis.

Por medio del análisis por activación con neutrones, (AxA), se pueden analizar cantidades microscópicas de muchos elementos con precisión. La irradiación de las muestras de aluminosilicatos con neutrones cambia algunos de sus átomos en isótopos radiactivos. Cuando las muestras son analizadas mediante un multicanal se puede conocer la concentración de los elementos, como el sodio y el cobalto.

1.3.2.2.-ANALISIS CON TRAZADORES RADIATIVOS.

Esta técnica está basada en el hecho de que los radioisótopos de un elemento son químicamente idénticos a los isótopos estables del mismo y se comportan de la misma manera, en cuanto a difusión se refiere.

Cuando usamos un radioisótopo como trazador, podemos diferenciar la sustancia de interés de otros materiales presentes. Para realizar una identificación adecuada, el trazador debe coincidir en naturaleza química y comportamiento, con lo que se quiere identificar.

Pequeñas cantidades de cobalto radiactivo (^{60}Co) se mezclan con la solución de cobalto que se utiliza para el intercambio catiónico. Así el intercambio mismo puede determinarse a través de la medida del ^{60}Co con un medidor de radiaciones.

Una vez que una muestra ha sido marcada con un trazador, su situación puede determinarse mediante el uso de contadores apropiados, como los detectores de estado sólido empleados en la espectrometría γ .

1.4.-COBALTO RADIATIVO (^{60}Co) EN AGUAS DE DESHECHO.

El cobalto ^{60}Co , es uno de los isótopos radiactivos más usados en aplicaciones médicas debido a su larga vida media, (5.3 años) y a la energía de la radiación y emitida de 1.17, a 1.33 MeV.

La Comisión Internacional de Protección Radiológica aporta los datos relativos a la máxima concentración permisible de ^{60}Co en el agua y en el aire como 3×10^{-9} y 3×10^{-4} ($\mu\text{Ci}/\text{cm}^3$) respectivamente. De aquí el interés de eliminar este elemento de aguas contaminadas por radiación. Aún cuando en términos generales el ^{60}Co no es considerado de alta peligrosidad es necesario purificar las aguas que lo contienen, debido principalmente a su larga vida media. Por otro lado, se ha reportado la adsorción de Co^{++} por materiales arcillosos naturales⁽¹³⁾.

En este trabajo se estudia la eliminación de cobalto radiactivo aguas contaminadas utilizando zeolitas y arcillas, como adsorbedores del elemento radiactivo.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 MATERIALES Y EQUIPO

a) Aluminosilicatos utilizados en este estudio:

-Zeolita faujasita Y sintética, en la forma $\text{NH}_4^+-\text{Na}^+$ proporcionada por "The PQ Corporation, Valley Forge, P. A. USA". -Erionita natural proveniente de los yacimientos minerales de Agua Prieta, Sonora. Su composición catiónica reportada, expresada en porcentaje en peso es: 32.46%-Si, 7.20%-Al, 1.96%-Na, 1.60%-Ca, 2.16%-K, 1.12%-Fe, 161 p.p.m.-Mn y trazas de Cu y Ni (50 p.p.m.)⁽¹⁴⁾, así considerando que el potasio y el fierro permanecen en la estructura cuando la erionita se intercambia con Na^+ , el sodio representará el 3.56%W. -Bentonita natural mexicana proporcionada por la compañía Minerales No Metálicos S. A.. Se presenta en forma sódica y con poca cantidad de impurezas.

-La bentonita expandida se obtuvo por intercambio iónico de los cationes de balance presentes en la bentonita natural por hidroxilaciones de aluminio⁽¹¹⁾.

b) Reactivos utilizados:

-Se usaron reactivos analíticos Merck y agua desionizada para la preparación de las soluciones empleadas y el lavado de los materiales intercambiados. Para el intercambio iónico se usó una mezcla isonormal, que se preparó a partir de una mezcla de volúmenes iguales de una solución 0.05 N de NaCl y otra 0.05 N de CoCl_2 , con ello la nueva solución mantiene el pH entre 5.0 y 5.5. y se evita la destrucción de la red cristalina de los aluminosilicatos estudiados.

c) Materiales radiactivos:

-Los materiales radiactivos se produjeron en el reactor Triga

Marck III del ININ en el Centro Nuclear de México, Salazar, Edo. de México. El ^{60}Co usado como trazador se obtuvo por irradiación neutrónica de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, con un flujo aproximado de 10^{12} - 10^{13} neutrones/ cm^2 -seg, en el sistema de irradiación fijo de cápsulas del reactor nuclear mencionado, durante 60 min.

-Los aluminosilicatos intercambiados en equilibrio con Co^{2+} (después de tres días de contacto entre los sólidos y la solución isonormal) fueron irradiados en las mismas condiciones especificadas anteriormente, para ser empleados en el análisis por activación neutrónica.

d)Equipo:

-Para la caracterización de los materiales originales y procesados, se usó un difractómetro Siemens D 500, acoplado a un tubo de rayos X de anticátodo de cobre, con contador de centelleo y un filtro de níquel que permite la monocromatización a $K\alpha$ del haz de rayos X incidente sobre la muestra.

-Los patrones de difracción se obtuvieron operando el generador a un voltaje de 35 KV y una corriente de 20 mA, con velocidad angular del goniómetro igual a un grado por minuto y en el intervalo angular (2θ), comprendido entre 4 y 40 grados.

-Los patrones de algunas muestras intercambiadas con cobalto se obtuvieron con un difractómetro equipado con un monocromador de haz difractado.

-La determinación de los parámetros de red, se realizó a velocidades angulares muy bajas (0.1 grado por minuto) en zonas angulares particulares, en el caso de las zeolitas de 26.2 a 27.4° y para las arcillas de 1.5 a 7.5° , en ambos casos se añadió el patrón interno adecuado. La información se recopiló en una impresora.

-Se usó un detector de germanio hiperpuro acoplado a un multicanal de 4096 canales, para medir la actividad de las muestras usadas en el análisis por activación.

-La actividad de las soluciones marcadas con cobalto radiactivo se midió con un detector de yoduro sodio acoplado a un monocal Picker.

2.2.PROCEDIMIENTOS DE INTERCAMBIO CATIONICO

Considerando que el sodio es un catión electropositivo muy estable en la estructura de los aluminosilicatos la faujasita Y amoniacaal comercial, la erionita y la bentonita naturales fueron estabilizadas con Na^+ . Cada uno de estos materiales, se pusieron en contacto con una solución 5 N de NaCl hasta que se alcanzó el equilibrio. Después fueron lavadas con agua hasta eliminar los cloruros presentes y finalmente se secaron en un horno a 200°C .

El intercambio con Co^{++} de los materiales estabilizados con sodio y la arcilla expandida se realizó poniéndolos en contacto con la solución isonormal descrita en la sección 2.1. Se prepararon dos tipos de muestras:

-El primer tipo se obtuvo con soluciones isonormales sin marcar y fueron empleadas en la caracterización de los materiales al equilibrio. -El segundo tipo se obtuvo con soluciones isonormales marcadas con ^{60}Co y fueron empleadas en la determinación de la cinética de intercambio.

El procedimiento de preparación de ambos tipos de muestras se detalla en los siguientes incisos.

2.2.1.-CARACTERIZACION DE LOS MATERIALES AL EQUILIBRIO.

Los materiales (200 mg de cada uno) se pusieron en contacto cada uno con un total de 125 ml de la solución isonormal (sección 2.1), en diferentes periodos de tiempo. En cada periodo se varió el tiempo de contacto y se usaron 25 ml de la solución. En cada cambio se lavaron con gran cantidad de agua, los tiempos de contacto fueron: 10, 35, 245, 1982, 4320 minutos. Una vez finalizado el procedimiento los aluminosilicatos se lavaron profusamente y se secaron a 200°C . Los aluminosilicatos así obtenidos se caracterizaron mediante difracción de rayos X y en el análisis por activación neutrónica.

2.2.2.-CINETICA DE INTERCAMBIO CATIONICO.

Se pusieron 200 mg de cada aluminosilicato en contacto con 25 ml de la solución isonormal de Co^{2+} marcada con ^{60}Co (sección 2.1) y se agitó. El primer tiempo de contacto fue de cinco minutos al término de los cuales se separó el sólido del líquido por centrifugación. Este procedimiento se realizó nueve veces para los siguientes tiempos de contacto: 5, 10, 35, 65, 245, 1372, 1982, 6057 y 14400 minutos.

La determinación de la cinética del intercambio se llevó a cabo considerando cada una de las soluciones obtenidas en cada paso del procedimiento descrito, la actividad de la solución después del intercambio se comparó con la obtenida para la solución inicial. La eficiencia del intercambio se calculó de acuerdo a la siguiente expresión:

$$A = \{(A1-A2)/A1\} \quad (12)$$

en donde A es la actividad del ^{60}Co en el sólido después del intercambio, A1 y A2 representan la actividad del ^{60}Co en la solución de referencia (antes del intercambio) y en la solución remanente después del intercambio respectivamente.

Para asociar la actividad medida con el porcentaje en peso intercambiado en los aluminosilicatos hay que recordar que para el intercambio catiónico en cada punto de la curva se utilizaron 25ml de una solución con 0.05 eq. de Co^{2+} por cada dos litros de solución y se midió una alícuota de 5ml con una actividad A1 de ^{60}Co , la que corresponde a 0.125 meq. de $\text{Co}^{2+}/5$ ml o sea 3.125 meq. de Co^{2+}/g , ya que el análisis se hizo con 200 mg de aluminosilicato. Además tomando en consideración que un miliequivalente de Co^{2+} tiene 3×10^{-2} g de Co^{2+} ; entonces la actividad A1 esta asociada con 0.09375 g de Co^{2+} , con esta cifra podemos calcular en cada caso el porcentaje en peso correspondiente.

3.RESULTADOS Y DISCUSION

3.1 CARACTERIZACION DE LOS MATERIALES INTERCAMBIADOS

Se obtuvieron patrones de difracción de todos los materiales originales, los que fueron comparados con los reportados por Von Ballmoos et al⁽¹⁵⁾, para las zeolitas y con la tarjeta JCPDS⁽¹²⁾, para la bentonita, encontrándose que las estructuras coinciden con las reportadas, por lo que los patrones obtenidos se toman como referencia para el análisis de los patrones correspondientes a los materiales modificados. Tomando en consideración que el patrón de difracción de la faujasita se ve modificado, en cuanto altura y ancho de los picos por la hidratación de la misma, la comparación de los patrones se hizo considerando los picos menos sensibles a la hidratación⁽¹⁶⁾. La figura 3.1 presenta el patrón de difracción de la faujasita Y intercambiada con cobalto, en la que se resaltan los picos poco sensibles a la hidratación, además todos los picos coinciden con los del patrón de referencia.

La figura 3.2 ilustra el procedimiento seguido al comparar los patrones de referencia con los materiales intercambiados, en la figura 3.2(a) se presenta el patrón de difracción de la referencia (erionita natural mexicana original) comparado con el de la erionita intercambiada con cobalto figura 3.2(b), encontrándose la coincidencia de todos los picos con lo cual se comprueba que el intercambio se realizó sin alterar la estructura cristalina.

En la tabla 3.1 se presentan los parámetros de red de los materiales estudiados tanto de los originales como de los estabilizados con sodio y de los intercambiados con cobalto. Las figuras 3.3, 3.4 y 3.5 ilustran el corrimiento de los picos de difracción en función de 2θ debido a la variación de los parámetros de red para la faujasita, la erionita, la bentonita y la bentonita expandida. De los valores dados en la tabla 3.1 para la faujasita Y se observa que la muestra estabilizada presenta el mayor parámetro de

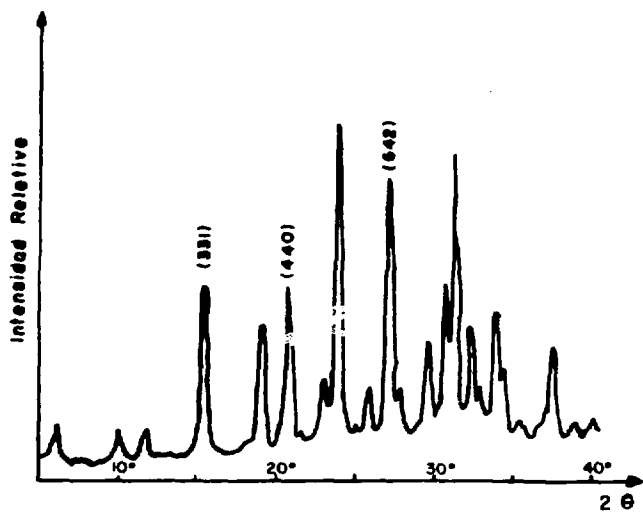


FIGURA 3.1 Patrón de difracción de Faujasita Y-Co

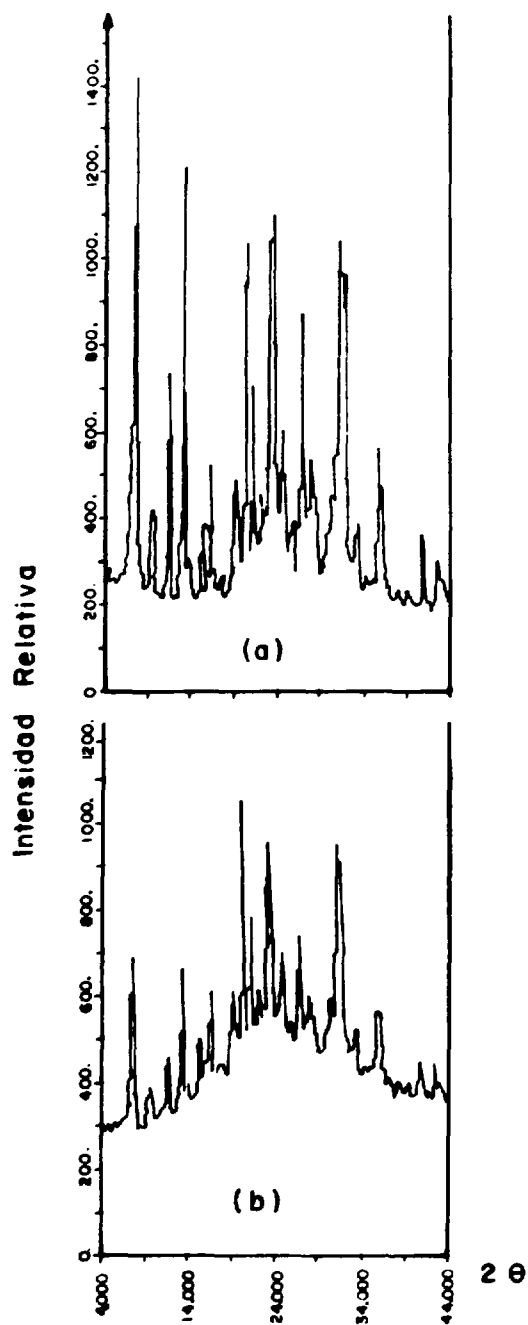


FIGURA 3.2 Patrón de difracción de la Erionita natural Mexicana (a) y de la Erionita intercambiada con Co (b).

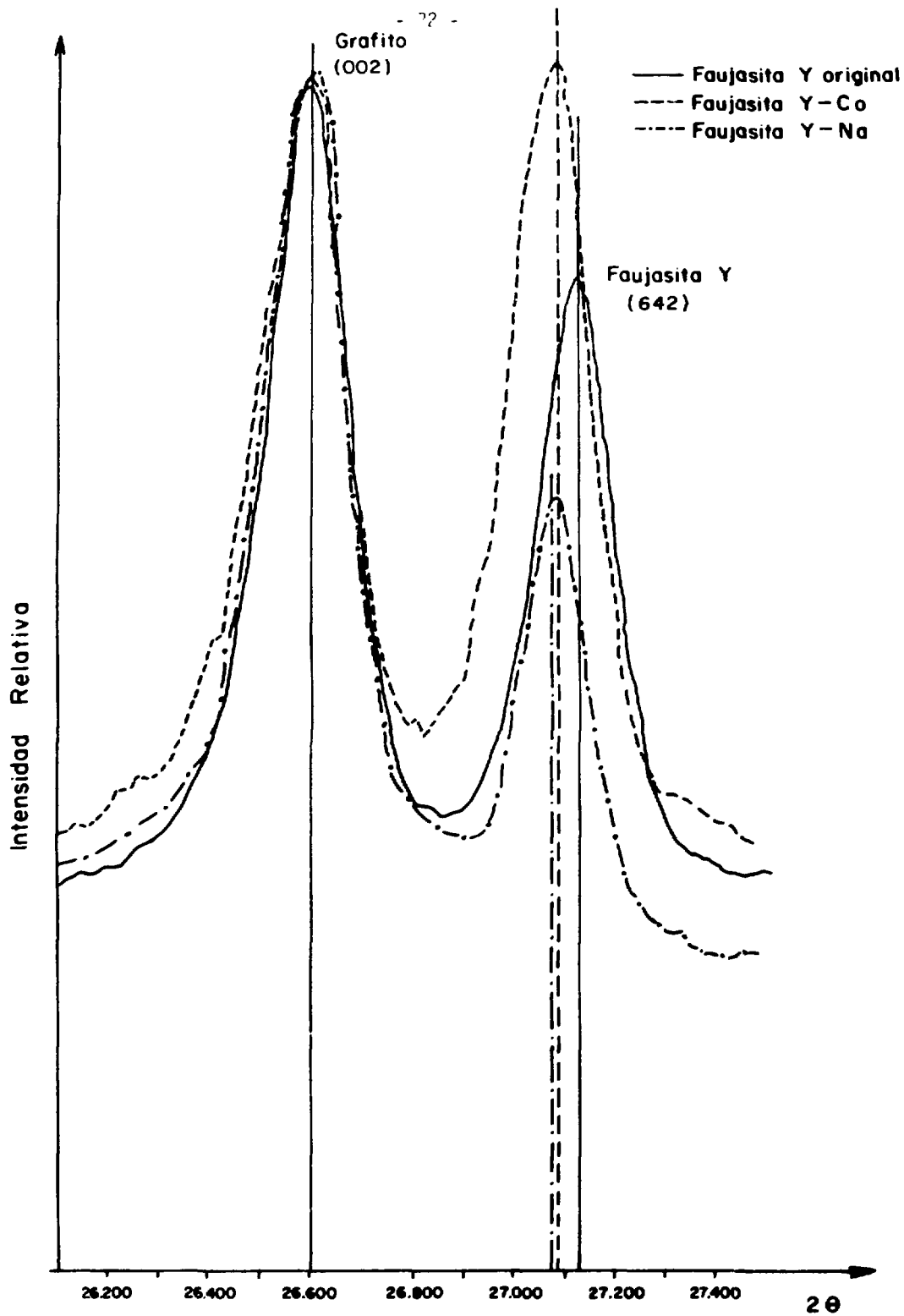


Fig. 3.3 Determinación de los parámetros de Red para la Faujasita Y original (—), intercambiada con Co Y (----) y Na (-·-·-)

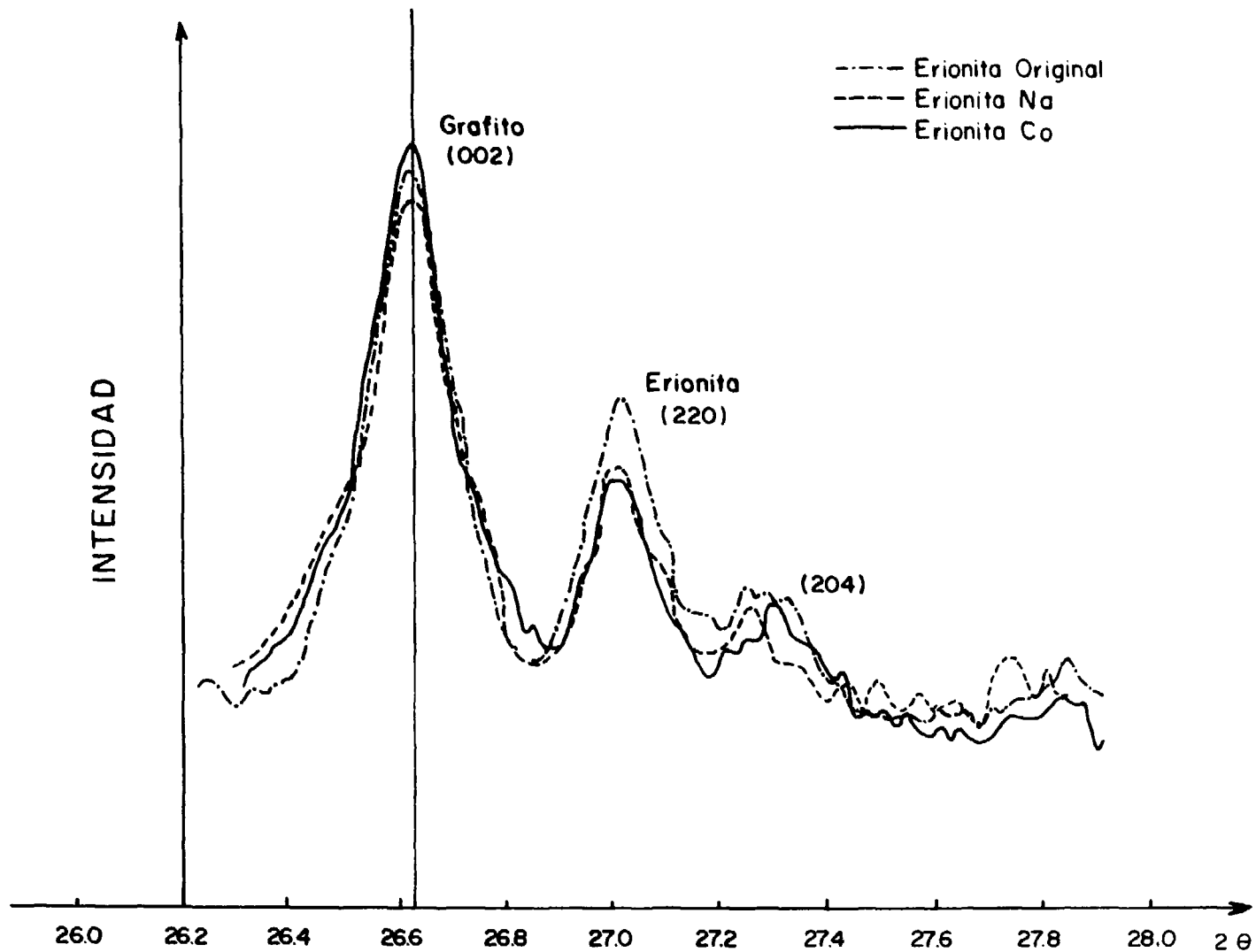
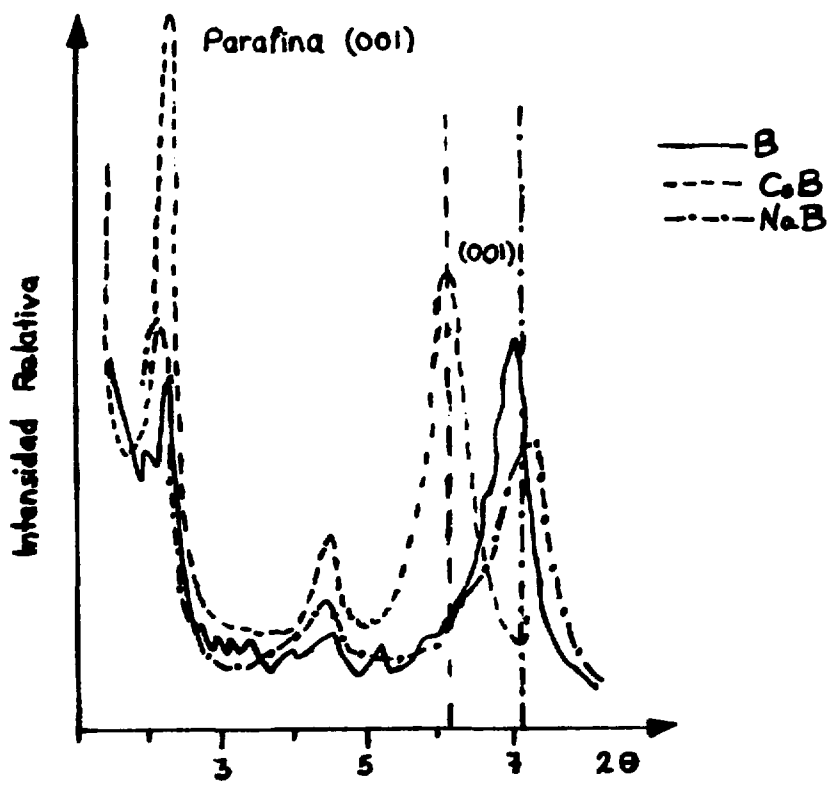


FIGURA 3.4 - Determinación de los parámetros de Red para la erionita original (— · — · —) estabilizada con Na⁺ (----) e Intercambiada con Co²⁺

(a)



(b)

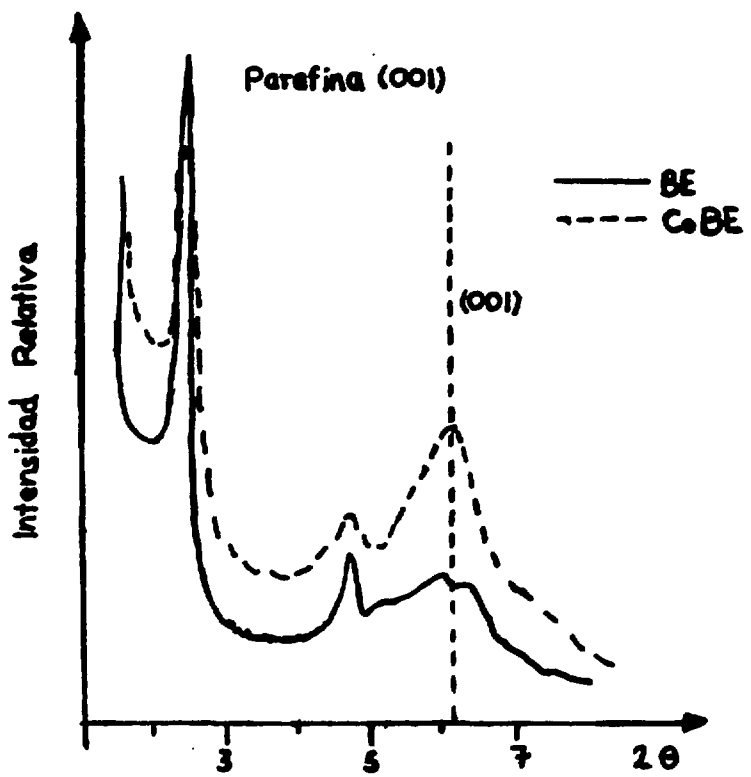


FIGURA 3.5 Determinación del corrimiento de la distancia interplanar (001) al inter-

red, seguido del respectivo a la intercambiada con cobalto y por último del respectivo a la muestra original. Analizando los valores de la tabla 3.1 para las diferentes muestras de erionita, se puede afirmar que los intercambios produjeron cambios en los dos parámetros de red de la erionita, al igual que en el caso de la faujasita y la muestra estabilizada presenta los parámetros de red más grandes, seguida de la intercambiada con cobalto y por último la original.

La figura 3.5 presenta el corrimiento de la distancia interplanar (001) al intercambio con cobalto para la bentonita original (a) y la expandida (b). La variación es apreciable en el caso de la bentonita original, pero si la bentonita está expandida no hay ningún desplazamiento. En el caso de la bentonita original se presenta también el corrimiento debido a la estabilización.

3.2 CINETICA DE ADSORCION DEL COBALTO.

En la tabla 3.2 se presentan los resultados del análisis por activación con neutrones y se muestran los contenidos de sodio y cobalto en cada uno de los aluminosilicatos estudiados tanto en su forma sódica como intercambiados con cobalto. Se encontró que en la zeolita Y no estabilizada con Na^+ el intercambio con Co^{2+} fue muy inferior.

La figura 3.7 muestra el comportamiento cinético del intercambio catiónico $\text{Na}^+ \rightleftharpoons 1/2\text{Co}^{2+}$ en cada uno de los materiales estudiados.

Los valores de los intercambios para cada sólido en equilibrio están dados para tiempos muy largos, en ocasiones de más de 8 días. Estos valores calculados en función de por ciento de cobalto intercambiado por gramo del sólido son:

- para la zeolita Y: 4.07 ± 0.32 % de Co/gr de zeolita deshidratada
- para la erionita: 3.09 ± 0.20 % de Co/gr de erionita deshidratada
- para la bentonita: 2.36 ± 0.10 % de Co/gr de bentonita
- para la bentonita expandida: 0.70 ± 0.05 % de Co/gr de bentonita expandida

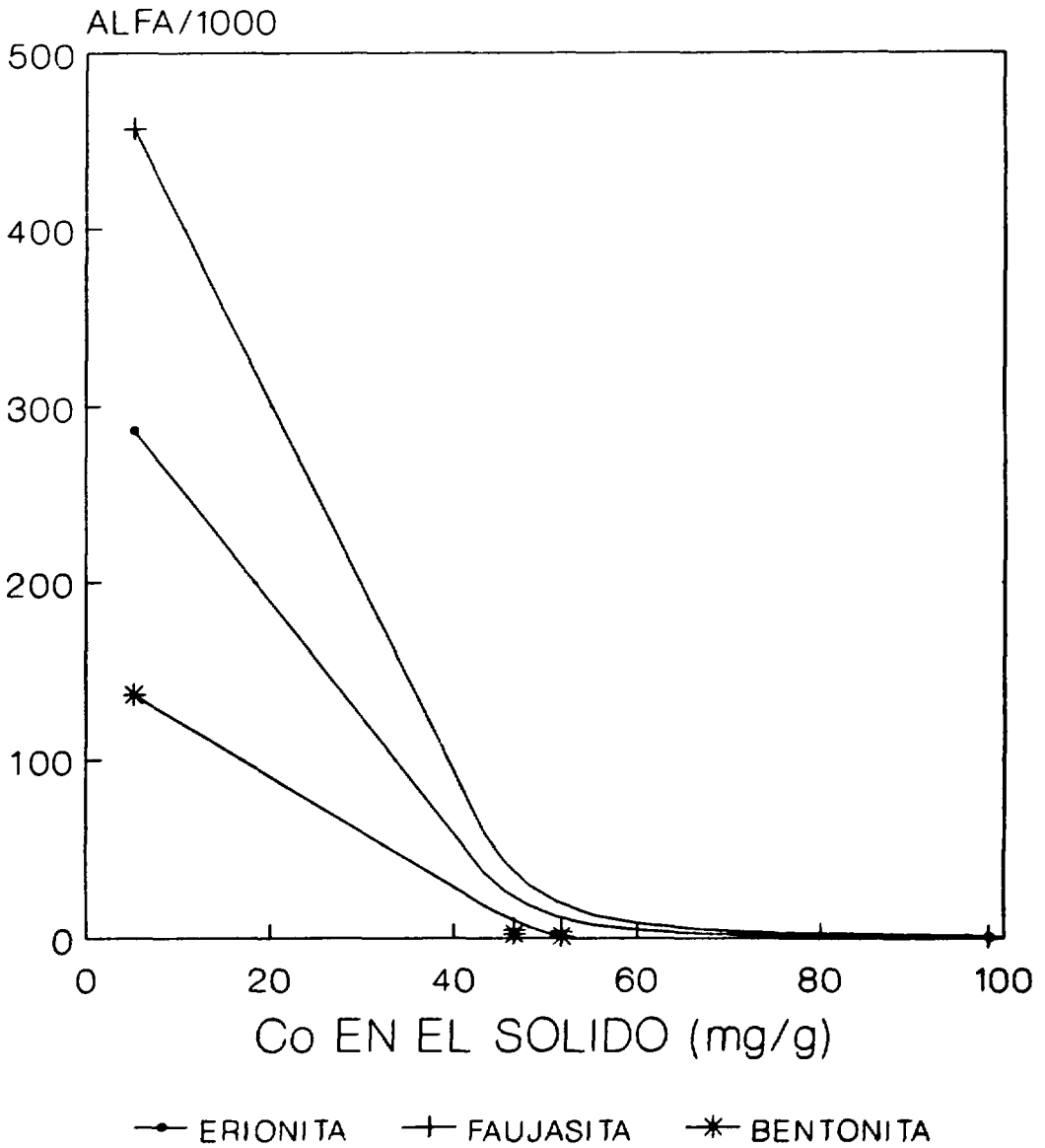
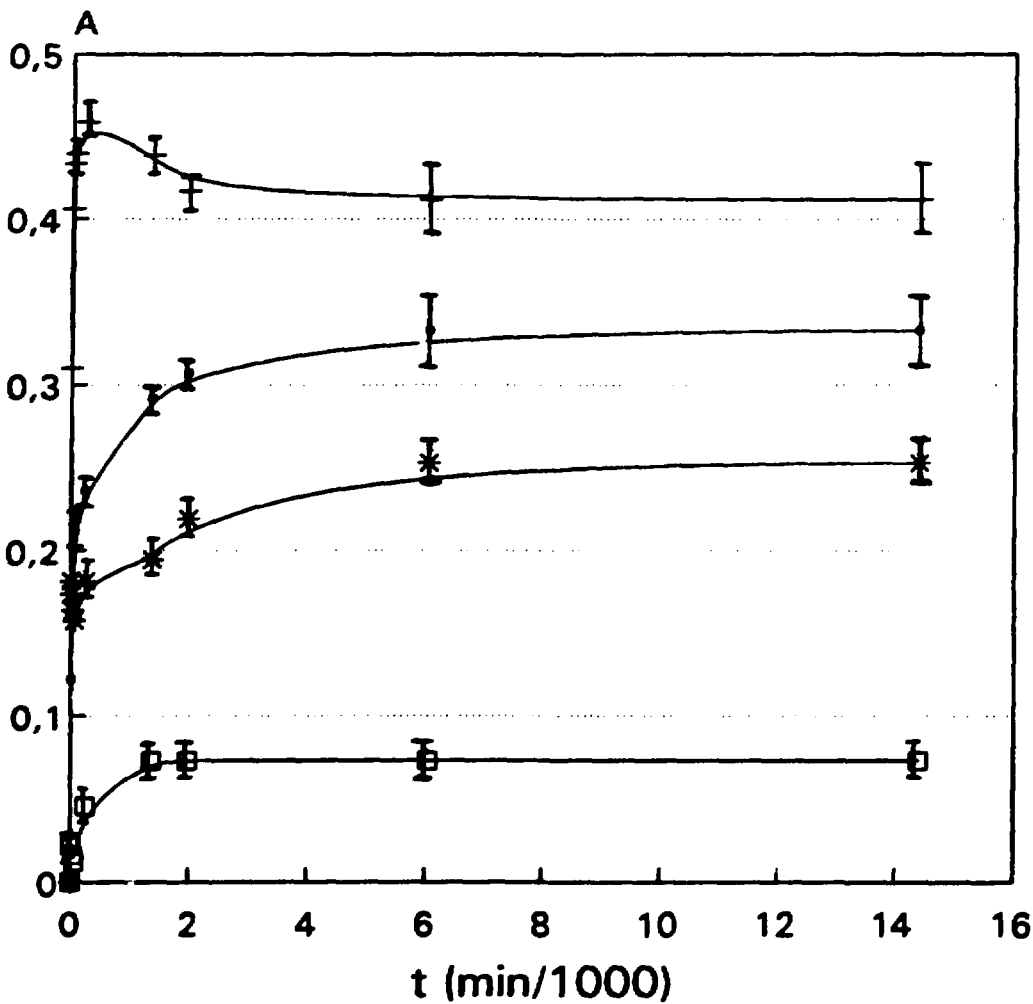


FIGURA 3.6 Factor de separación calculado (alfa) vs concentración de cobalto en el sólido expresado en mg/g



—●— ERIONITA —+— FAUJASITA
 —*— BENTONITA —□— BENTONITA EXPANDIDA

FIGURA 3.7 Cinética de intercambio Na-Co. Actividad del ^{60}Co intercambiado en el sólido vs tiempo de contacto del sólido con la solución isonormal. Las barras muestran la desviación estándar de las medidas.

TABLA 3.1 PARAMETROS DE RED*

MUESTRA	SIMETRIA	PARAMETROS DE RED Å
Y	cúbica	a=25.20
NaY	cúbica	a=25.26
CoY	cúbica	a=25.25
E	hexagonal	a=b=13.23 c=15.25
NaE	hexagonal	a=b=13.23 c=15.49
CoE	hexagonal	a=b=13.23 c=15.45
B	monoclínica	a=5.25 b=8.78 c=12.67
NaB	monoclínica	a=5.25 b=8.78 c=12.41
CoB	monoclínica	a=5.25 b=8.78 c=14.16
BE	monoclínica	a=5.25 b=8.78 c=14.16
CoBE	monoclínica	a=5.25 b=8.78 c=14.16

* Las iniciales Y, E, B y BE se refieren a la faujasita Y, la erionita, la bentonita y la bentonita expandida respectivamente.

TABLA 3.2 CONCENTRACION DE SODIO Y COBALTO DETERMINADA CON ANALISIS POR ACTIVACION NEUTRONICA*

MUESTRA	%PESO-Na	%PESO-Co
NaY	7.10±.23	-----
CoY	2.69±.03	4.39±.03
NaE	3.48±.03	-----
CoE	0.53±.01	3.25±.03
NaB	1.05±.02	-----
CoB	0.32±.01	2.32±.03
CoBE	0.29±.02	0.65±.03

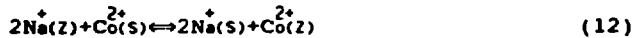
* Las iniciales Y, E, B y BE se refieren a la zeolita Y, la erionita, la bentonita y la bentonita expandida respectivamente.

3.3 DISCUSION

La coincidencia entre los picos de los patrones de difracción de la referencia correspondiente y los respectivos a los aluminosilicatos modificados (figuras 3.1 y 3.2) permite afirmar que todos los materiales intercambiados conservan su estructura cristalina.

Los valores presentados en la tabla 3.1 muestran que en el caso de las zeolitas los parámetros de red se alteran tridimensionalmente; no así para la bentonita, cuyo plano basal permanece inalterado aún cuando presenta cambios considerables en la dirección c , como puede observarse comparando el valor correspondiente para la muestra original ($c=12.67\text{\AA}$) con el relativo a la intercambiada con cobalto ($c=14.15\text{\AA}$). Esto es debido a la diferencia estructural, ya que en la red cristalina de la zeolita las fuerzas que unen a los tetraedros de silicio y de aluminio son fuertes, lo que les da una estructura tridimensional. Por el contrario la estructura de las bentonitas es laminar y la fuerza de unión entre laminillas es muy débil. Así los iones se introducen entre las laminillas. El corrimiento de los parámetros de red mostrados en la figura 3.5 (a) demuestra que la bentonita presenta una gran expansión al ponerse en contacto con una solución acuosa de cobalto. Esto no es de extrañar ya que tal expansión no sólo es debida a la introducción del Co^{2+} , sino también a la humedad que acompaña el intercambio. Desde luego no se puede ni debe desechar la posibilidad de que se formen aglomerados o pequeñas partículas de óxido de cobalto entre las hojas de la bentonita. Sólo así se entiende que la expansión, por la introducción del Co^{2+} sea tan grande y del mismo orden que la expansión que presenta la bentonita al intercambiarse con los hidróxidos de aluminio, además esta arcilla no presenta ninguna expansión al ponerla en contacto con la solución acuosa de Co^{2+} , ya que precisamente los hidróxidos de aluminio ocupan todos los sitios de intercambio existentes en la red.

La estabilización de las muestras con Na^+ asegura que el intercambio que se realiza es $\text{Na}^+ \rightleftharpoons 1/2\text{Co}^{2+}$ con lo que la ecuación de intercambio dada por la ecuación (3) sección 1.3 toma la forma:



Así mismo las fracciones equivalentes de cationes $\overset{+}{\text{Na}}$ que se intercambian en la solución y en el sólido, S_{Na} y Z_{Na} dadas por las ecuaciones (4.1) y (4.2) respectivamente toman la forma:

$$S_{\text{Na}} = \frac{m_{\text{S}}^{\text{Na}}}{m_{\text{S}}^{\text{Na}} + 2m_{\text{S}}^{\text{Co}}} \quad (13)$$

Analogamente las fracciones equivalentes de cationes $\overset{2+}{\text{Co}}$ en la solución y en el sólido, S_{Co} y Z_{Co} se expresan como sigue:

$$S_{\text{Co}} = \frac{2m_{\text{S}}^{\text{Co}}}{m_{\text{S}}^{\text{Na}} + 2m_{\text{S}}^{\text{Co}}} \quad (15)$$

$$Z_{\text{Co}} = \frac{2m_{\text{Z}}^{\text{Co}}}{m_{\text{Z}}^{\text{Na}} + 2m_{\text{Z}}^{\text{Co}}} \quad (16)$$

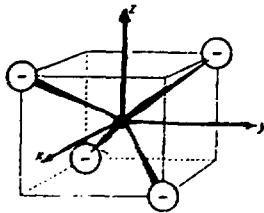
Si consideramos un sistema de intercambio ideal en el que el sólido sólo presenta $\overset{+}{\text{Na}}$ para intercambiar y la solución de intercambio sólo presenta $\overset{2+}{\text{Co}}$, es posible determinar el factor de separación $\alpha_{\text{Na}}^{\text{Co}}$ en función de la cantidad de cobalto aceptado por el sólido, la figura 3.6 presenta los resultados obtenidos aplicando las ecuaciones (12) a (16) a la faujasita, a la erionita y a la bentonita. Las curvas se realizaron suponiendo un intercambio total en la faujasita Y y en la bentonita, en la erionita se considera que todos los cationes de sodio se intercambian por cobalto pero que el potasio, por localizarse en los huecos ϵ y el fierro, por su alta afinidad electrónica permanecen en la estructura.

En cuanto a la cinética de intercambio mostrada en la figura 3.7,

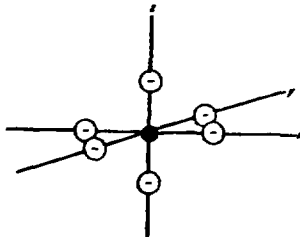
intercambio catiónico en los respectivos aluminosilicatos hidratados y en condiciones de equilibrio. La curva correspondiente a la faujasita es la única que a tiempos cortos de contacto con la solución isonormal adsorbe una cantidad de Co^{2+} superior a la que la caracteriza en condiciones de equilibrio.

Para retener a un catión el aluminosilicato debe presentar sitios de intercambio característicos. Se han hecho estudios que correlacionan la localización de los cationes en la estructura de la faujasita Y con el número de coordinación del catión Co^{2+} (22,23).

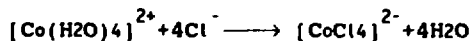
La coordinación del Co^{2+} en la red y su grado de hidratación permite presentar un mecanismo para explicar el aumento y el decremento en la cantidad de Co^{2+} adsorbido antes de alcanzar el equilibrio. A saber: al inicio del intercambio la faujasita Y se encuentra parcialmente deshidratada, por lo que presenta una adsorción rápida, pues todos los iones pasan a ocupar los sitios de coordinación tetraedral, dentro de la red, hay que recordar que la coordinación tetraedral se produce por tres óxigenos de la estructura de la zeolita con un óxigeno de la molécula de agua residual.



Con el aumento de la hidratación parte del cobalto abandona estos sitios, ya que los desaloja el agua que va penetrando y sale hacia sitios de coordinación octaedral, los cuales están asociados con las especies hexahidratadas que flotan entre las moléculas de agua.



La fracción remanente en forma tetraedral reacciona con los iones Cl^- de la solución isonormal de acuerdo con la siguiente reacción:



Las especies $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ son negativas y por lo tanto son repelidas

por los aluminosilicatos y quedan en la solución. Con lo que explicamos la desorción, hasta que se alcanza el equilibrio. Hay que hacer notar que los iones de Co^{2+} coordinados tetraedralmente reaccionan con los iones Cl^- sólo cuando la zeolita está hidratada, ya que es cuando las moléculas de agua se introducen en los sitios I' y II' acarreado al Cl^- .

Por el contrario la erionita es poco sensible a la hidratación ya que su estructura es muy estable⁽¹⁷⁾, presentando además menos sitios de intercambio por celda unidad que la faujasita, sección 1.1.2. La erionita estudiada en este trabajo tiene una relación Si/Al de 4.2. La composición química es muy compleja y contiene cantidades apreciables de K^+ (2.16%W) y Ca^{2+} (1.60%W) como principales especies catiónicas. En general el K^+ muestra resistencia considerable al intercambio catiónico, indicando con ello que se localiza dentro de la estructura en posiciones en las cuales no es libre de moverse durante el intercambio, esta posición es probablemente el hueco ϵ . En el caso de la bentonita sabemos que los sitios de intercambio se localizan en las capas de coordinación octaédrica de las laminillas y son los únicos sitios en donde se puede dar el intercambio. Esto les da su baja capacidad de intercambio, explicando con ello que la cantidad de cobalto intercambiado sea menor que el respectivo a las zeolitas.

La baja capacidad de intercambio se agrava en el caso de la bentonita expandida ya que los pocos sitios de intercambio están ocupados por los hidroxidos de aluminio, y quedan por lo tanto muy pocos sitios libres. Es debido a esto que son pocos los Co^{2+} que se fijan en la red.

Se observa una dependencia lineal de $\alpha_{\text{Co}}^{\text{Na}}$ para valores pequeños de la fracción de cobalto en el sólido, figura 3.6 hasta que se presenta un punto de inflexión el cual nos indica que el sólido acepta al catión de la solución hasta un cierto límite. Para la faujasita Y la pendiente es mayor, que para la erionita y para la bentonita. Con lo que se corrobora el planteamiento de que el material con más sitios de intercambio adsorberá más cobalto. Esta observación concuerda con los resultados cinéticos, si se ordena la selectividad para separar cobalto de los cuatro sólidos estudiados se puede afirmar que:

Y>E>B>BE

CONCLUSION

El uso de trazadores radiactivos permite determinar la cinética de intercambio catiónico de sodio a cobalto de manera adecuada. Ya que la medición del cobalto, gracias a las radiaciones γ que emite se produce en fracciones de minuto. Esta técnica resulta mucho más rápida que los métodos convencionales.

Del mismo modo la medida de los parámetros de la red por difracción de rayos X revela la homogeneidad del intercambio. En el caso de las arcillas estas evaluaciones son fáciles y claras, no así en el caso de la faujasita, debido al tamaño del ion de cobalto que resulta ser muy similar al del ion de sodio.

Tanto los estudios cinéticos como la estimación de los factores de separación demostraron que la selectividad de los materiales estudiados en cuanto a su capacidad de adsorber Co^{++} es como sigue:

Y>E>B>EE

Estos estudios se realizaron en aluminosilicatos estabilizados con sodio, ya que en la zeolita Y no estabilizada el intercambio fue menor. En efecto, el intercambio con sodio es necesario porque es un intercambio reversible. En las arcillas este efecto también se comprobó, pues la bentonita expandida está de hecho intercambiada con aluminio. Este intercambio tal y como se observó no es reversible, es posible que el aluminio ocupe los sitios que el cobalto necesita.

Las curvas de intercambio para la erionita y los dos tipos de arcillas estudiadas crecen en forma cuasi-exponencial. Sin embargo en la zeolita Y la cinética es compleja, ya que se observa un fenómeno de adsorción-desorción antes de alcanzar el equilibrio, el que se explica como el causado por el grado de hidratación de la zeolita. En cuanto a un uso sistemático de estos resultados para el desarrollo de un método de tratamiento de aguas de desecho con contenidos de ^{60}Co , se recomienda usar la erionita natural mexicana ya que su capacidad de adsorción es aceptable cercana a la de la zeolita Y y permite el empleo de un material abundante en nuestro país.

BIBLIOGRAFIA

- 1.-Thomas, J. M. Intercallation Chemistry, Academic Press. Inc., 1982, 55-99.
- 2.-Derouane, E. G., Intercallation Chemistry, Academic Press. Inc., 1982, 101-146.
- 3.-Subotic, B y Bronic, R., J of Radioanalitical and Nuclear Chemistry, 102 - 2, 465-481.
- 4.-Bosch, P. y Schifter, I., La Zeolita Una Piedra Que Hierve, 55, FCE México, 1988.
- 5.-Breck, W., Zeolite Molecular Sieves, Wiley Interscience, New York, 1974.
- 6.-Fang, J. H. y Bloss, D., X-Ray Diffraction Tables, University Press, USA, 1966.
- 7.-Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology. 3, 2^d Ed., Interscience Pub., 1964, 339-360.
- 8.-Amphlett, C. B., Inorganic Ion Exchangers, Elsevier Pub. Co., London, 1964, 15-68.
- 9.-Levenspiel, O. Chemical Reaction Eng. 2^a Ed., J Wiley & Sons. USA, 1976.
- 10.-CRC Handbook, USA, 1979.

REFERENCIAS

- 1.-Smith, J. V., Zeolites, 1984, 4, 309.
- 2.-Meier, W. M. y Olson, D. H., Atlas of Zeolite Structure Types, Structure Comission of Internacional Zeolite Association, 1978.
- 3.-Barrer, R. M., Macleod, D. M. Trans. Faraday Soc., 51, 1290, 1955.
- 4.- Barrer, R. M., Zeolites and Clay Minerals as Sorbents and Molecular Sieves, Academia Press. London, 1978.
- 5.- Pinnavaia, T. J., Science, 220, 365, 1983.
- 6.-Figueras, F., Catal. rev. Sci. Eng., 30. 457, 1988.

- 7.-Brindley, G. W., Semples, R. E., Clay Miner., 12, 299, 1977.
- 8.-Yamanaka, S., Brindley, G. W., Clay Miner., 26, 21, 1978.
- 9.-Lahav, N., Shani, U., Clay Miner., 26, 107, 1978.
- 10.-Sherman, J., Zeolites: Science and Technology, Nato ASI Ser. 80, 583, 1984.
- 11.-Gómez, S., Preparación y Caracterización de Arcillas Pilareadas, Tesis de Maestría, UAM-I, 1991.
- 12.- Diffraction Data Card. JCPDS, USA, 1974.
- 13.-Al-Suhybani, A., J. of Radioanalytical and Nucl. Chem., 141, 25, 1990.
- 14.-Aguilar, G., Aguilar, J., Díaz, G., De Ita, A., Maubert, A. (Coordinadora) et al, Activación de materiales naturales (zeolitas) para su aplicación como adsorbentes naturales, Informe trimestral (CyTED-D), enero 1991.
- 15.-Von Ballmoos, R. y Higgins, J. B., Zeolites, 10, 5, 390-s—393-s.
- 16.-Szostak, R., Molecular Sieves, Catalysis Series, Van Nostran Reinhold, New York, 1989.
- 17.-Egerton, T. A., Hagan, A., Stone, F. S. y Vickerman, D. C., J. Chem. Soc., Faraday Trans. 14, 723, 1972.
- 18.-Wichterlova, B., Jirc, P. y Curinova, A., Z. Chemie, 88, 180, 1974.
- 19.-Giuseppe, G. Zeolitas, Ed. Inovación Tecnológica, Caracas, Venezuela, 1990

TESISTEM

Tel. 658-70-48