

ESTUDIO POR ESPECTROMETRÍA MOSSBAUER DE UNA CLINOPTILOLITA-MORDENITA NATURAL.

C. Díaz, A. Picart.

Centro Nacional de Investigaciones Científicas.
(CNIC), Academia Naval, Cuba.

RESUMEN

Se demuestra con ayuda de la espectrometría Mössbauer etc. que el Fe presente en la clinoptilolita-mordenita natural, se encuentra en estado trivalente, ocupando sitios octaédricos en la estructura cristalina del aluminosilicato.

ABSTRACT

It is shown by Mössbauer spectroscopy etc. that Fe occupies octahedral trivalent sites in the crystalline structure of the natural clinoptilolite-mordenite.

INTRODUCCIÓN

La mordenita es un aluminosilicato de red ortorrómbica (1), siendo sus parámetros de la red variables, oscilando de acuerdo a la composición química, origen, etc, alrededor de los valores típicos: $a = 18,1 \text{ \AA}$; $b = 20,5 \text{ \AA}$ y $c = 7,5 \text{ \AA}$ (2). Las unidades estructurales que la componen son anillos de 5 y 4 tetraedros de $(\text{AlO}_4, \text{SiO}_4)$ (3). Tiene un sistema de canales elípticos paralelos al eje "c" de $6,95 \cdot 5,81 \text{ \AA}^2$ intercomunicados por ventanas de $3,87 \cdot 4,72 \text{ \AA}^2$ (3). Recientemente se ha propuesto (4) interpretar su estructura como formada por capas corrugadas de anillos de 6 tetraedros unidas entre sí por anillos de 4 miembros, lo cual crea una diferencia entre los átomos de Al y Si de acuerdo a su pertenencia a las capas o a las uniones entre capas. Los cationes que compensan la carga negativa de la red del aluminosilicato ocupan 6 posiciones definidas (5), siendo sus números de coordina-

ción 6 y 7 para las muestras hidratadas y 4 para las muestras deshidratadas (6). El volumen de poro de este material, determinado roentgenográficamente (7) es de 0,16 cc/g, obteniéndose por estudios de absorción de agua y otros un valor que oscila entre 0,14 y 0,16 cc/g.

Por otra parte, la clinoptilolita cristaliza en red monoclinica, oscilando sus parámetros alrededor de $a = 7,4 \text{ \AA}$; $b = 17,9 \text{ \AA}$ y $c = 15,9 \text{ \AA}$ con $\beta = 91^\circ 29'$, estando compuesta por unidades estructurales de 9 tetraedros unidas en la forma 4-4-1 (2). Posee 3 sistemas de canales (a, b y c). Los dos primeros son paralelos al eje cristalográfico "c" y el tercero al eje "b", (8). Su volumen de poro es similar al de la mordenita.

Objeto de estudio de este trabajo fue la muestra procedente de Piojillo, en el centro del país. Su contenido en hierro es alto, casi tanto como la de Kekhorzula, en la Georgia soviética (9), lo cual hace que la espectrometría Mössbauer sea útil en su investigación.

En el trabajo estudiamos la posición que en la zeolita ocupan los iones hierro, lo cual no sólo tiene importancia fundamental, sino también práctica en el uso del mineral como catalizador o soporte de éstos.

MATERIALES Y MÉTODOS

La composición química de esta zeolita determinada por vía húmeda está en la Tabla I, mientras que los resultados del análisis de fases por el método de difracción de Rayos X se muestra en la Tabla II.

TABLA I
COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LA ROCA
ZEOLÍTICA

<u>Óxido</u>	<u>% en peso</u>
SiO ₂	66,58
Al ₂ O ₃	12,45
CaO	2,70
MgO	0,70
K ₂ O	0,82
Na ₂ O	1,66
Fe ₂ O ₃	1,95

Nota: sólo se tomaron en consideración estos óxidos aunque en otros análisis también se reportan TiO₂ (0,33%) y MnO (0,03%).
El resto lo consideramos agua.

TABLA II

COMPOSICIÓN DE FASES DE LA ROCA ZEOLÍTICA

Clinoptilolita	40 ± 10 %
Mordenita	40 ± 10 %
Otros	10 ± 10 %

Nota: en otros se detectaron montmorillonita cálcica, vidrio volcánico y carbonato de calcio, etc.

Para la obtención de los espectros Mössbauer, se utilizó un espectrómetro "Harwell" de 256 canales en régimen de aceleración constante con fuente de Co⁵⁷ en Rh. Los espectros Mössbauer se obtuvieron por transmisión con un tiempo de conteo de 100 horas por espectro, usando portamuestras de plexiglás cargados con 200 mg de zeolita. Estos espectros fueron tratados numéricamente con ayuda de un programa de regresión no lineal, que por el método de los mínimos cuadrados ajusta lorentzianas y dobletes al espectro, dando los resultados en forma de amplitudes, semianchos, posiciones y desplazamientos cuadrupolares de las lorentzianas y los dobletes

con sus errores y dibujando los espectros experimental, teórico y las lorentzianas que lo forman.

Se determinaron por fluorescencia de Rayos X (FRX) las concentraciones de iones calcio, potasio y hierro en un equipo con detector de semiconductores "Laben" en las muestras naturales y tratadas con disoluciones de HCl de varias concentraciones, dándose los resultados en la Tabla III.

TABLA III

VARIACIÓN DE LA COMPOSICIÓN DEL MINERAL AL SER TRATADO CON DISOLUCIONES DE HCl 1,8 N A VARIOS TIEMPOS. (EN %)

	Natural	Tratada 15'	Tratada 30'	Tratada 60'
Fe ₂ O ₃	100	94,2	82,0	65,5
K ₂ O	100	63,2	57,4	57,4
CaO	100	45,6	39,6	35,2
		<u>Tratada 120'</u>		
		53,3		
		57,4		
		34,4		

Para los tratamientos ácidos de la zeolita se tomaron muestras de la roca molidas a 250-400 mesh de un gramo de peso y se trataron con disoluciones de HCl 1,8 Normal a razón de 20 mls de disolución por gramo de zeolita, hirviéndose a reflujo en Baño de María durante 15, 30, 60 y 120 minutos.

Los sólidos fueron lavados con 200 mls de agua destilada tibia en 4 porciones y secados en estufa a 120 °C durante una hora.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Tabla III, se muestran los resultados obtenidos por FRX del tratamiento ácido a distintos tiempos sobre la roca zeolítica, referente a la composición química de la roca.

Puede verse que en los primeros 15 minutos de tratamiento, sólo sale el 5% del hierro presente, mientras que el calcio y el potasio, en el mismo intervalo, salen casi en el 50%. En el gráfico puede verse que la forma de salida del hierro es muy distinta a la de los otros dos. Posteriormente el hierro continúa descendiendo mientras que el calcio y el potasio se mantienen constantes. Esto hace pensar que el hierro se encuentra en la estructura

en forma distinta al potasio y al calcio. La variación de la magnitud de efecto Mössbauer, relacionada con la concentración de hierro en la muestra, varía en general de manera concordante a los datos de PRX, como puede verse en la Tabla IV.

TABLA IV

VARIACIÓN DE LA MAGNITUD DE EFECTO MÖSSBAUER CON EL TRATAMIENTO.

<u>Muestra</u>	<u>Magnitud de efecto</u>
Natural	0,68
Tratada 15'	0,65
Tratada 30'	0,61
Tratada 60'	0,54
Tratada 120'	0,41

Los parámetros Mössbauer se muestran en la Tabla V donde A es la amplitud de la lorentziana o el doblete, P es la posición de la lorentziana o del centro de gravedad del doblete referidos al nitroprusito de sodio,

Γ es el semiancho de los picos y Δ es la distancia que separa los picos de un doblete, mientras que el área reportada en por ciento, indica la relación del área de una lorentziana o de un doblete con respecto al área total del espectro.

El espectro Mössbauer de la clinoptilolita-mordenita natural (figura 1) muestra cuatro lorentzianas, formando un doblete central perfectamente definido el cual se caracteriza por un corrimiento isomérico $\delta_1 = 0,62$ mm/seg y un desdoblamiento cuadrupolar $\Delta_1 = 0,44$ mm/seg y dos lorentzianas laterales que interpretadas como un "doblete" tendrían un corrimiento isomérico de $\delta_2 = 0,72$ mm/seg y un desdoblamiento cuadrupolar de $\Delta_2 = 1,23$ mm/seg.

Estos dos dobletes no están bien definidos en esta muestra por ser ella una mezcla de dos zeolitas. Así, el espectro de una mordenita natural con 85% de pureza (figura 2) resuelto numéricamente por computación, muestra dos dobletes bien definidos con parámetros $\delta_1 = 0,62$ mm/seg, $\Delta_1 = 0,42$ mm/seg y $\delta_2 = 0,66$ mm/seg, $\Delta_2 = 1,07$ mm/seg. Además de esto, esta muestra contiene montmorillonita cuyo espectro se puede resolver en la forma más simple por computación como compuesto por un doblete de parámetros $\delta = 0,62$ mm/seg y $\Delta = 0,46$ mm/seg (es de señalar que la montmorillonita contribuye poco al espectro de la cli-

noptilolita-mordenita natural por ser minoritaria en la composición de dicha muestra, sólo de 5 a 10 %. Por otra parte, la extracción de iones no afecta los dobletes ni en posición ni en desdoblamiento (Tabla V), sin embargo disminuye el área relativa del "doblete" central, indicando que existen distintas posiciones para el Fe, pues hay una extracción preferencial de los sitios que se representan en el doblete central.

CONCLUSIONES

- 1.- Que el Fe se encuentra en el mineral en estado trivalente, lo cual es evidente de los valores del corrimiento isomérico ($0,60 < \delta < 0,75$ mm/seg) (10).
- 2.- Existen dos posiciones fundamentales para el Fe (representadas por los dobletes uno y dos), dos para la mordenita y dos para la clinoptilolita, los cuales se superponen en el espectro por su similitud estructural y que se evidencian en la extracción de iones.
- 3.- Ambas posiciones del Fe son octaédricas por sus parámetros Mössbauer (10).

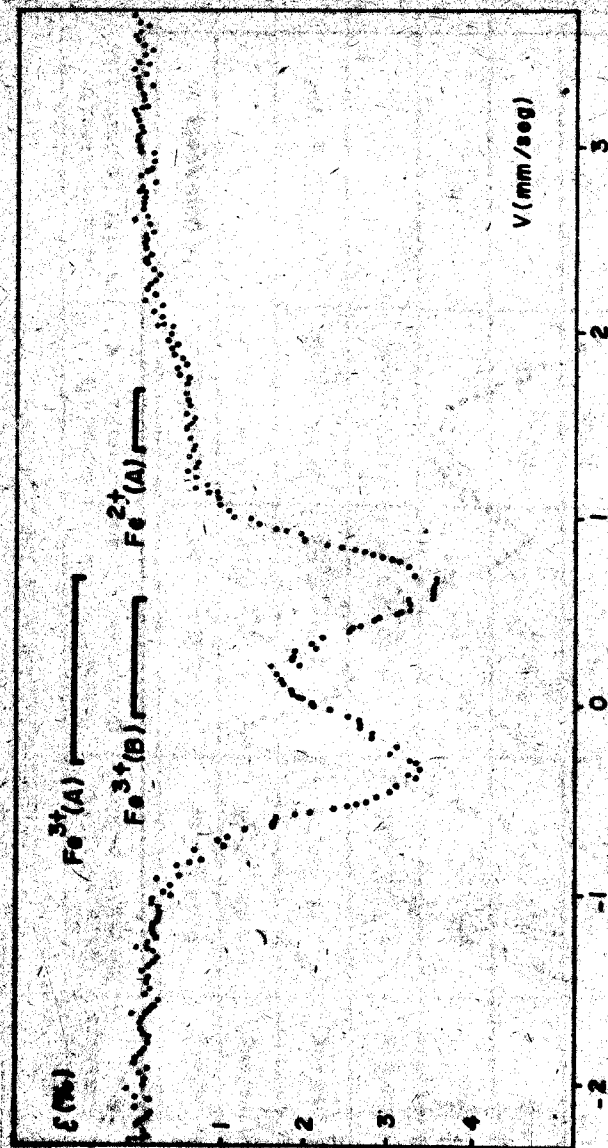


Fig 1 Espectro Mössbauer de la clinoptilolita-mordenita natural resuelto numéricamente, en cuatro lorentzianas.

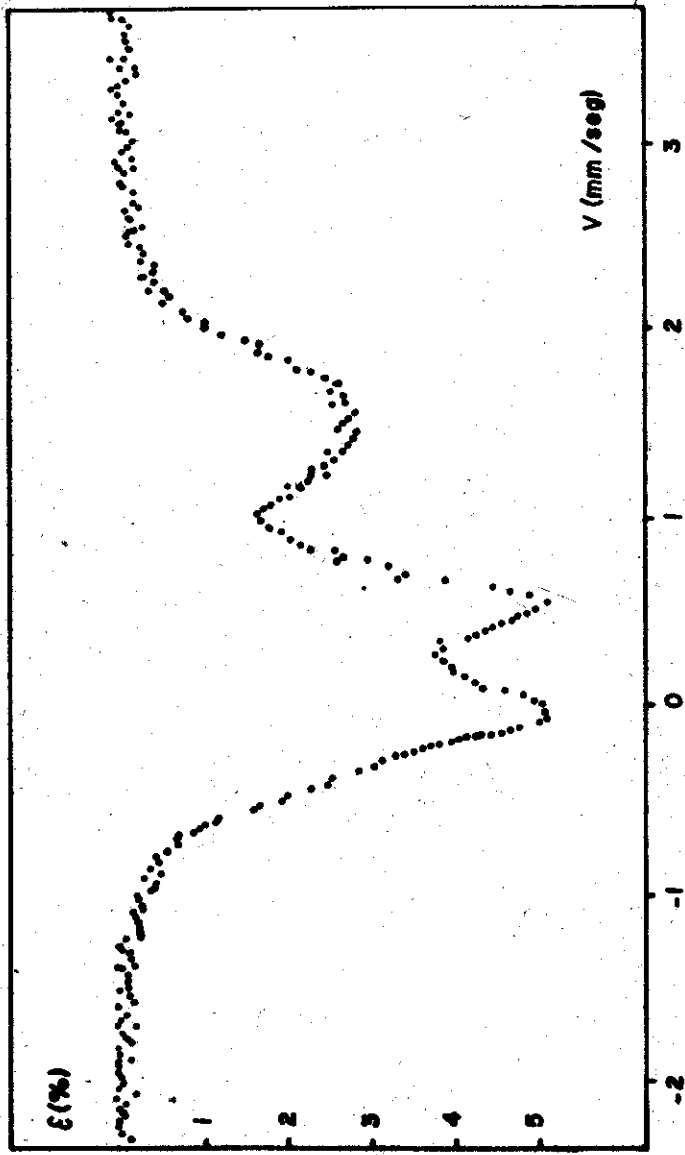


Fig. 2 Espectro Mössbauer de la mordenita natural resuelto por computación.

TABLA V
PARÁMETROS MÖSSBAUER DE LOS ESPECTROS

Muestra Parámetros	Clinoptilolita Mordenita natural	Clinoptilolita Mordenita tratada 2 horas	Mordenita natural	Montmorillonita ferrica (monttronita) *
S_1 mm/seg	$0,62 \pm 0,02$	$0,62 \pm 0,02$	$0,62 \pm 0,02$	$0,62 \pm 0,01$
S_2 mm/seg	$0,72 \pm 0,02$	$0,72 \pm 0,02$	$0,66 \pm 0,02$	
Δ_1 mm/seg	$0,44 \pm 0,03$	$0,39 \pm 0,03$	$0,42 \pm 0,03$	$0,46 \pm 0,02$
Δ_2 mm/seg	$1,23 \pm 0,02$	$1,20 \pm 0,03$	$1,07 \pm 0,03$	
A_1 %	82,9	65,6	80,1	100
A_2 %	17,1	34,4	19,9	
Γ_1	0,44	0,36	0,39	0,46
Γ_2	0,38	0,48	0,41	
Magnitud de efecto	0,68	0,41	1,5	3,5

4.- Estas posiciones del Fe se encuentran en la estructura del aluminosilicato sustituyendo al Al, por:

- i - La valencia del Fe que coincide con la del Al.
- ii - La magnitud de efecto y el ancho de los picos que son del orden de los encontrados para otros aluminosilicatos donde el Fe ocupa posiciones en la estructura.
- iii - Por la permanencia del Fe durante la extracción de iones y su cinética, totalmente diferente a las del K y el Ca, que se hallan en los poros del mineral.

BIBLIOGRAFÍA

- (1) Meier, W.H.,
Z. Kristallogr., 115, 439 (1961).
- (2) Brech, D.W.,
Zeolite Molecular Sieves, Wiley Interscience,
N.Y., (1974).
- (3) Eberly, J.
R, Zeolite, Chemistry and Catalysis, Ed. by Rabo
J.R., J.A.C.S., Washington, D.C., (1976).

- (4) Meier, W. H.,
Natural Zeolites, Ed. by Sand, L.B. and Mumpton,
F. A. Pergamon Press, N.Y., (1978).
- (5) Schlernker J.L.,
Mat. Res. Bull., 13,901 (1978).
- (6) Schlernker et al,
Mat. Res. Bull., 14,751, (1979).
- (7) Dubinin, M.M., et al,
Izv. Akad. Nauk, SSSR, no. 7, 1500 (1965).
- (8) Dubinin, M.M., et al,
Izv. Akad. Nauk, SSSR no. 4, 731, (1976).
- (9) Urótadze, S.I. et al,
Zh. Prikl. Khim., (lenigr.) 1975, 48, (12),
2680-3.
- (10) Bancroft, G.M., et al,
Geochimica et Cosmochimica Acta, 31, 2219,
(32,547, 1968).

Recibido 4-5-82.