

**SORCION DE**  
*Fe<sup>3+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Ce<sup>3+</sup>, Cs<sup>+</sup> Y Ba<sup>2+</sup>*  
**EN ZEOLITA X**

**TESIS QUE PRESENTA:**

**VERONICA MARTINEZ MIRANDA**

**PARA OBTENER EL GRADO DE:**

**MAESTRIA EN QUIMICA**

**OCTUBRE, 1994**

**UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA-IZTAPALAPA**

**DIVISION DE CIENCIAS BASICAS E ING.**

EL PRESENTE TRABAJO SE REALIZO EN LAS  
INSTALACIONES DE LA UNIVERSIDAD AUTONOMA  
METROPOLITANA DE IZTAPALAPA Y DEL INSTITUTO  
NACIONAL DE INVESTIGACIONES NUCLEARES BAJO  
LA DIRECCION DEL DR. PEDRO BOSCH Y DE LA DRA.  
SILVIA BULBULIAN .

---

## AGRADECIMIENTOS

Al Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares la beca que me proporcionó para la realización de mis estudios de maestría y de este trabajo de tesis.

Al Sistema Nacional de Investigación agradezco el apoyo que me brindaron.

A la Dra. Silvia Bulbulian y al Dr. Pedro Bosch, mis más sinceras gracias, por todo el apoyo que me han brindado, y muy en particular a la Dra. Silvia por la motivación que día con día me ha dado.

## INDICE

INTRODUCCION Y OBJETIVOS	i
<b>I.- GENERALIDADES</b>	
<b>I.1.- ZEOLITAS</b>	1
I.1.A.- DEFINICION	1
I.1.B.- ESTRUCTURA Y PROPIEDADES	1
I.1.C.- ZEOLITA FAUJASITA X	2
I.1.D.- INTERCAMBIO CATIONICO	4
I.1.E.- USO DE LAS ZEOLITAS EN RADIOQUIMICA	7
<b>I.2.- ELEMENTOS ALCALINOS, ALCALINOTERREOS, DE TRANSICION Y LANTANIDOS EN SOLUCION</b>	8
I.2.A.- ELEMENTOS ALCALINOS ( <i>Na</i> Y <i>Cs</i> )	8
I.2.B.- ELEMENTOS ALCALINOTERREOS ( <i>Ba</i> )	8
I.2.C.- ELEMENTOS DE TRANSICION Y LANTANIDOS ( <i>Co</i> , <i>Fe</i> Y <i>Ce</i> )	9
a).- PROPIEDADES ACIDAS DE LOS CATIONES	9
b).- PRECIPITACION DE LOS HIDROXIDOS	11
c).- ASOCIACION CON ANIONES Y CATIONES	11
<b>I.3.- REACCIONES NUCLEARES</b>	12
I.3.A.- REACCIONES NUCLEARES CON NEUTRONES	12
I.3.B.- REACCIONES DE DISPERSION	13
I.3.C.- REACCION ( $n, \gamma$ )	13
I.3.D.- PROPIEDADES NUCLEARES DEL HIERRO, COBALTO, CESIO, BARIO Y CERIO,	13
<b>I.4.- REACTORES NUCLEARES</b>	14
<b>I.5.- DETECTORES DE RADIACION <math>\gamma</math></b>	17
I.5.A.- DETECTORES DE CENTELLEO	18
I.5.B.- DETECTORES SEMICONDUCTORES	18

<b>II.- PARTE EXPERIMENTAL</b>	
<b>II.1.- MATERIALES Y EQUIPO</b>	22
II.1.A.- REACTIVOS Y SOLUCIONES	22
II.1.B.- EQUIPO	22
II.1.C.- SOLUCIONES RADIATIVAS	23
II.1.D.- ZEOLITA X. TRATAMIENTO CON $NaCl$	24
<b>II.2.- SORCION SIN CONTROL DE pH</b>	26
<b>II.3.- SEGUNDO INTERCAMBIO CON IONES <math>Na^+</math></b>	28
<b>II.4.- SORCION A pH CONTROLADO</b>	29
<b>III.- RESULTADOS</b>	
<b>III.1.- SORCION SIN CONTROL DE pH</b>	32
<b>III.2.- SEGUNDO INTERCAMBIO CON IONES <math>Na^+</math></b>	36
<b>III.3.- SORCION A pH CONTROLADO</b>	38
<b>IV.- DISCUSION DE RESULTADOS</b>	43
<b>V.- CONCLUSIONES</b>	51
<b>BIBLIOGRAFIA</b>	54

# INTRODUCCION Y OBJETIVOS

Los procesos de sorción se utilizan ampliamente en la industria tanto para eliminar impurezas como para separar algún producto químico.

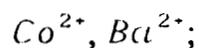
Las zeolitas pueden sorber diferentes cationes por diversos mecanismos. El propósito de este trabajo es el de estudiar el mecanismo de sorción y en particular estudiar si el radio iónico de los elementos a retener o su carga son parámetros importantes en la sorción de los iones en zeolitas.

Así pues los objetivos de este trabajo son: Comparar el comportamiento de los iones  $Cs^+$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $Ce^{3+}$  y  $Fe^{3+}$  al intercambiarse con los cationes de la zeolita X. En particular el estudio pretende:

1.- Comparar el efecto del radio iónico:

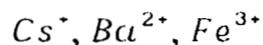
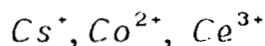
- a).- Misma carga
- b).- Radios diferentes

en los siguientes pares de iones:



2.- Comparar el efecto de la carga:

- a).- Diferentes cargas



En el capítulo I se presentan las generalidades sobre los diversos temas presentados en este trabajo.

Estos temas son: primero, las zeolitas; su definición, estructura y comportamiento ante las reacciones de intercambio iónico, enfocando el estudio únicamente a la zeolita X, y de una manera más general planteando el uso de las zeolitas en la radioquímica. El segundo tema que se discute es el comportamiento químico de los iones  $Cs^+$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $Ce^{3+}$  y  $Fe^{3+}$  en solución, agrupándolos en tres grupos que son: los elementos alcalinos, alcalinotérreos, y los metales (transición y lantánidos). Finalmente, el último tema tratado en este capítulo se refiere al comportamiento nuclear de la materia: a los neutrones y su interacción con la materia

y en general a las reacciones nucleares. Se describen las propiedades radioquímicas y en general la reacción nuclear  $(n, \gamma)$  de cada uno de los cationes utilizados y la formación de su radiosótomo en el reactor Triga Mark III del Centro Nuclear de México.

El capítulo II describe la parte experimental del trabajo especificando las instalaciones, equipo y los reactivos utilizados, así como la preparación de soluciones radiactivas, el tratamiento de estabilización que se le dió a la zeolita, la sorción de los diferentes cationes en la zeolita y los diversos tratamientos que se le dan a este aluminosilicato. Así mismo se describe el método de cuantificación de los elementos por análisis por activación neutrónica.

En el capítulo III se presentan los resultados obtenidos y en el capítulo IV se discuten estos resultados.

En el capítulo V se presentan las conclusiones más relevantes de este trabajo.

**CAPITULO I**  
**GENERALIDADES**

## I.1.- ZEOLITAS

Las zeolitas son polímeros inorgánicos de origen volcánico formados por tetraedros de  $AlO_4$  y  $SiO_4$ . Por el arreglo estructural entre estos tetraedros, se origina un exceso de carga negativa, que se puede neutralizar con diferentes cationes.

Los tetraedros pueden agruparse y disponerse en la red cristalina de modo muy diverso aceptando de esta manera, una gran variedad de cationes que neutralizan el exceso de carga negativa<sup>(6)</sup>. Los silicatos provienen de la polimerización del grupo tetraédrico  $SiO_4^{4-}$ . La gran variedad de silicatos se debe a las posibilidades que estos tetraedros tienen para unirse consigo mismo y con otros grupos. Al aumentar el grado de polimerización se van formando unidades cada vez más complejas.

### I.1.A.- DEFINICION

El término "zeolita" se utilizó inicialmente para designar a una familia de minerales naturales cristalinos, que presentaba como propiedades particulares el intercambio de iones y la deshidratación reversible. Esta última propiedad dió origen al nombre genérico de zeolita, el cual deriva de dos palabras griegas, zeo: que ebulle, y lithos: piedra.

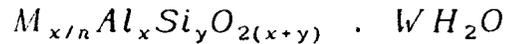
Si se considera el número de átomos de oxígeno que forman los anillos o ventanas por los cuales se penetra al espacio intracristalino (cavidades), las zeolitas pueden clasificarse en zeolitas de poro extragrande ( $\Theta > 9\text{Å}$ ), de poro grande ( $6\text{Å} < \Theta < 9\text{Å}$ ), de poro mediano ( $5\text{Å} < \Theta < 6\text{Å}$ ) y de poro pequeño ( $3\text{Å} < \Theta < 5\text{Å}$ ), dependiendo de que el acceso al interior de los mismos se realice a través de anillos de 18, 12, 10 u 8 átomos de oxígeno, respectivamente<sup>(20)</sup>.

### I.1.B.- ESTRUCTURA Y PROPIEDADES

En las zeolitas la unidad estructural básica o "unidad primaria de construcción" es un tetraedro, constituido por cuatro átomos de oxígeno alrededor de un átomo central, generalmente de *Si* o *Al*. Ahora bien, siendo el aluminio trivalente, los

tetraedros  $AlO_4$  inducen cargas negativas o centros ácidos en la estructura que se deben neutralizar con cationes. Estos cationes junto con las moléculas de agua se encuentran ocupando el espacio intracristalino de los aluminosilicatos<sup>(7,18)</sup>.

J. V. Smith<sup>(37)</sup> ha propuesto una fórmula que desde el punto de vista químico define a las zeolitas:



donde:

$M$ : es un catión

$n$ : la valencia del catión

$x$ : número de átomos de  $Al$

$y$ : número de átomos de  $Si$

$W$ : número variable de moléculas de agua

Como ya se ha mencionado, la estructura presenta largos canales y huecos de intercomunicación que ocupan los cationes y las moléculas de agua. Las moléculas de agua se introducen en los huecos sin participar en la cohesión de la red, por lo tanto el número de átomos de oxígeno ( $Z$ ) guarda una relación de dos con la suma del número de  $Si$  y de  $Al$ , es decir:

$$\frac{Z}{X + Y} = 2$$

### I.1.C.- ZEOLITA FAUJASITA X

La estructura de la faujasita  $X$  es cúbica y está constituida por celdas elementales de 192 tetraedros de  $SiO_4^{4-}$  y  $AlO_4^{5-}$ . Esta estructura es muy estable y rígida.

En este caso los tetraedros se unen formando un cuboctaedro, figura 1.a, conocido como la unidad sodalita, figura 1.b, que es la base estructural del mineral.

Como se observa en la figura 1.c el apilamiento de las cavidades sodalitas produce a su vez grandes cavidades, que están interconectadas con poros de tamaños variables, estas cavidades o poros explican la gran superficie interna de la zeolita  $X$ .

En el caso de la zeolita X, empleada en este trabajo, el catión que neutraliza la carga negativa es el  $Na^+$  que se encuentra en los canales y cavidades del mineral. El diámetro de estos canales es de 8 Å. La pequeña cavidad de comunicación es el prisma exagonal. La gran cavidad tiene un diámetro de 12.5 Å dando acceso a la cavidad sodalita de 6.6 Å de diámetro por las caras exagonales.

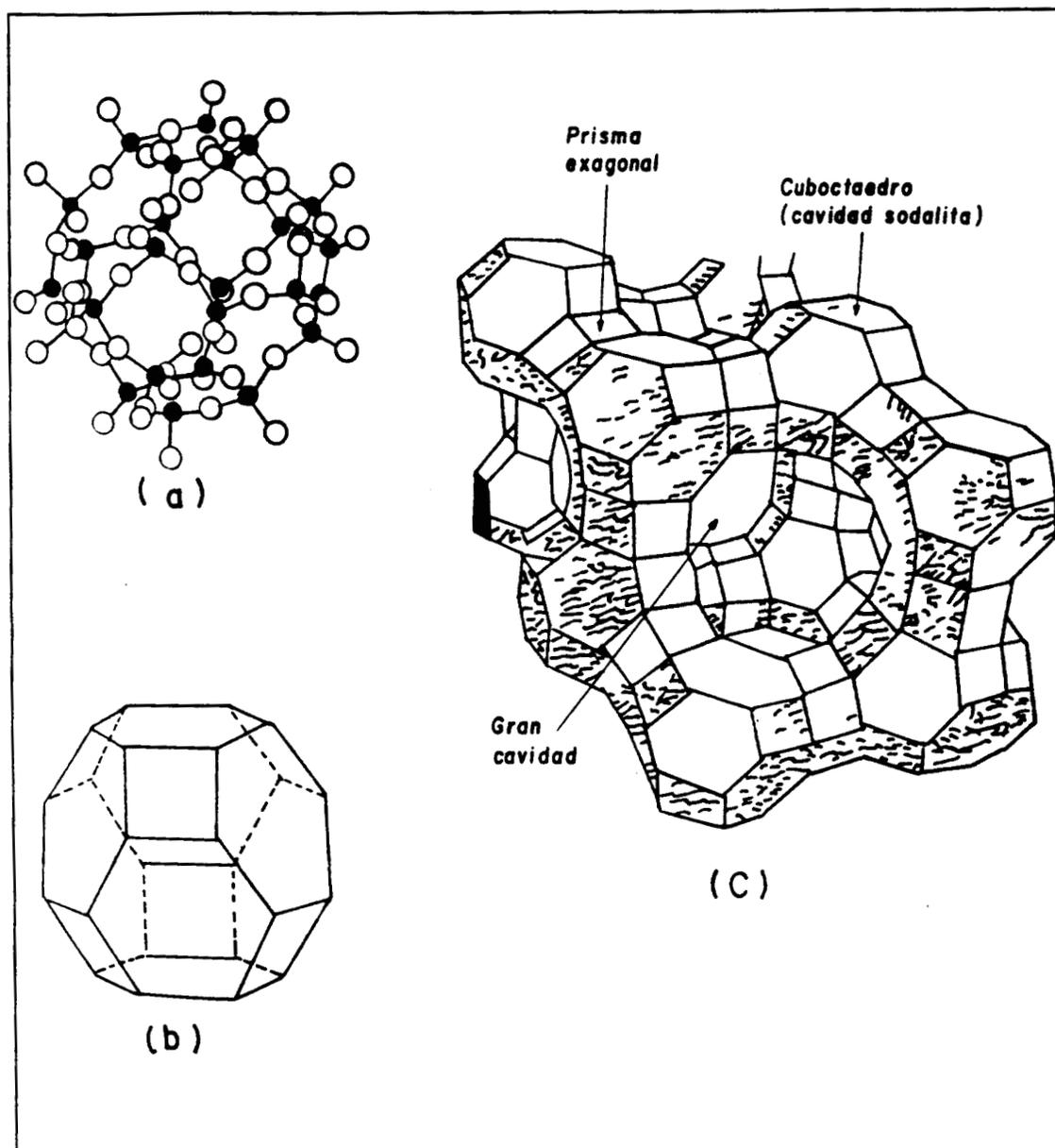
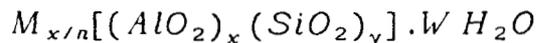


Figura 1.- Estructura de la zeolita X. (b) Representación simplificada del cuboctaedro, (a) en el que aparecen los átomos de oxígeno (o) y los de aluminio o silicio(●). Estos cuboctaedros unidos forman a la zeolita X (c).

La composición química de las faujasitas esta dada por:



en donde  $M$  es un catión de valencia  $n$  y  $W$  son las moléculas de  $H_2O$ .

En esta última fórmula se ponen de relieve los tetraedros del  $Al$  y  $Si$ , el número de átomos de aluminio ( $x$ ) en la zeolita  $X$ , varía de 96 a 77. En la zeolita  $Y$ ,  $x$  varía de 76 a 48. Convencionalmente se utiliza el parámetro  $R$  que es la razón entre el número de átomos de  $Si$  ( $y$ ) y el número de átomos de  $Al$  ( $x$ ).

$$R = \frac{y}{x}$$

El valor de  $R$  varía de 1 a 1.5 si se trata de una zeolita  $X$ , pero está comprendido entre 1.5 y 3 en la zeolita  $Y$ .

#### I.1.D.- INTERCAMBIO CATIONICO

Una de las característica más importantes de las zeolitas es la de intercambiar parcialmente o totalmente sus cationes de compensación de carga, como  $Na^+$ ,  $K^+$  y  $NH_4^+$ , por otros cationes. Además del intercambio catiónico, las zeolitas pueden someterse a diversos tratamientos (desaluminización, realuminización, tratamientos hidrotérmicos, etc.), por medio de los cuales es posible darles las propiedades físicas y químicas deseadas.

Existen varios procedimientos mediante los cuales se puede efectuar el intercambio catiónico en una zeolita, por ejemplo:

- 1.- Intercambio por contacto con una solución salina acuosa (intercambio hidrotérmico) o con un solvente no acuoso.
- 2.- Intercambio por contacto con una sal fundida.
- 3.- Intercambio por contacto con un compuesto gaseoso.

En general, es el intercambio hidrotérmico es el procedimiento más utilizado en el caso de las zeolitas. En esta investigación se sustituyó el ion  $Na^+$  por iones  $Ba^{2+}$ ,  $Cs^+$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  o  $Ce^{3+}$ . Estos iones pueden ocupar diferentes sitios de adsorción en la red de la zeolita  $X$ , figura 2<sup>(8)</sup>. Se muestra, esquemáticamente en la figura 3, la superficie de una zeolita en forma sódica que se intercambia con iones calcio. Explícitamente se muestran los átomos de silicio  $Si$ , aluminio  $Al$ , oxígeno  $O$ , sodio  $Na$  y calcio  $Ca$ . Las paredes de los canales que forman la superficie interna están tapizadas de iones de oxígeno. Estos canales contienen un arreglo regular de cationes (figura 3) localizados en:

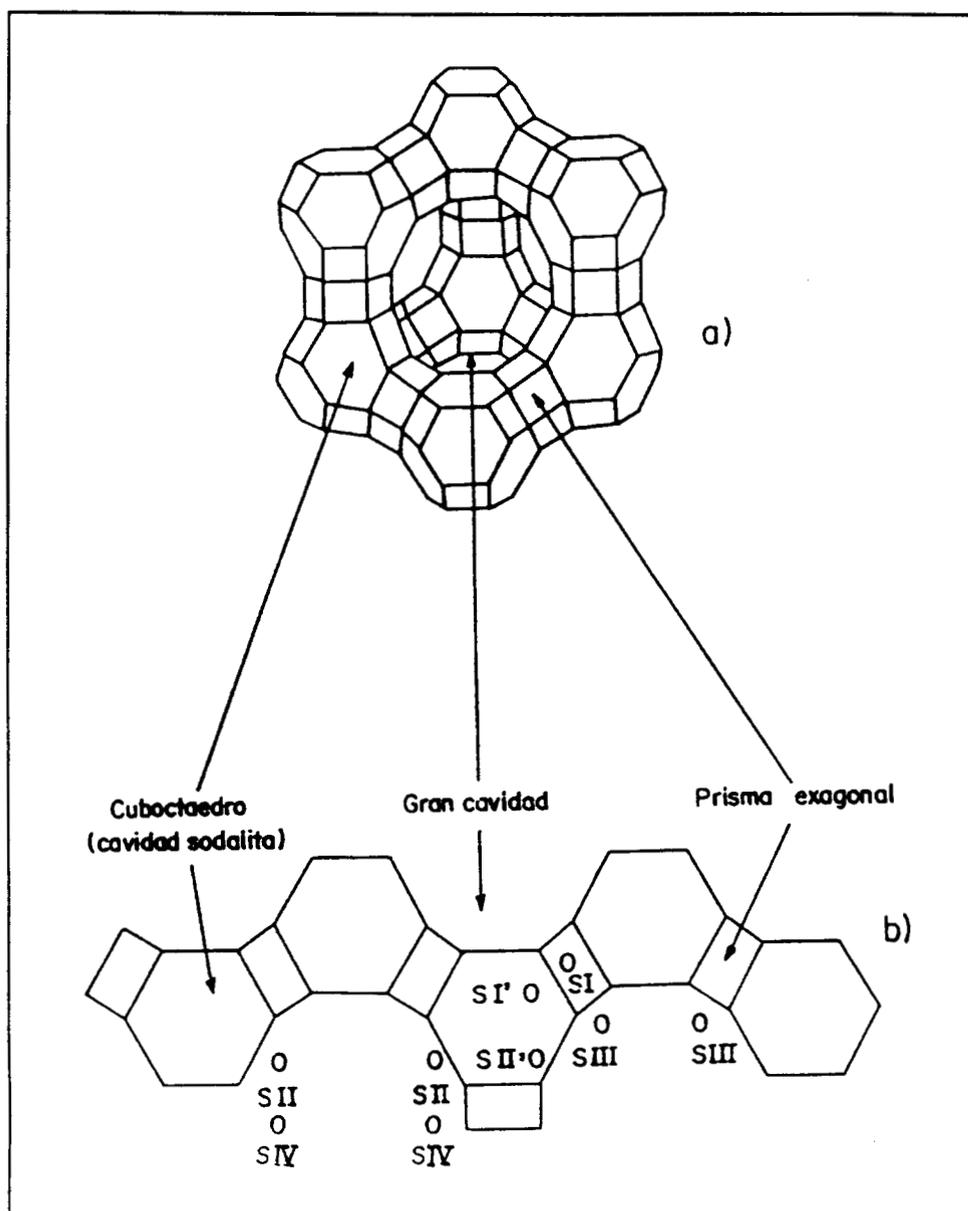
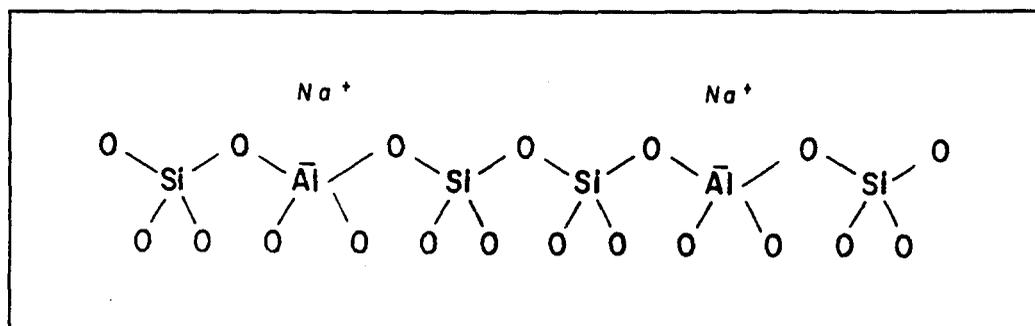
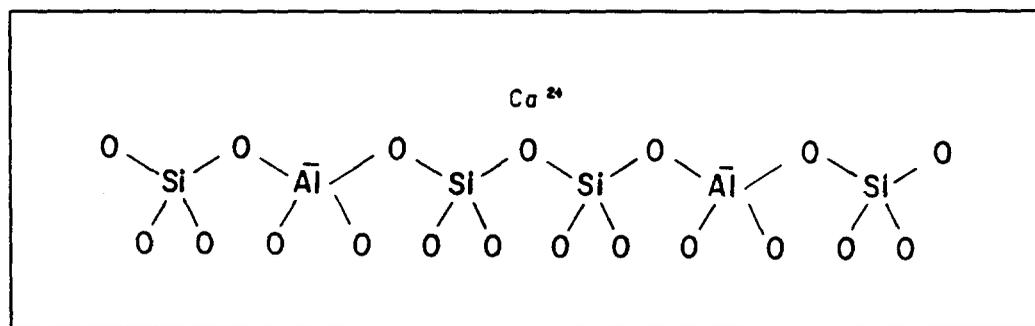


Figura 2.- Localización de los sitios cationicos en la red de la zeolita  $X$ .

- a).- Los sitios  $S_I$  localizados en el centro de los prismas hexagonales.
- b).- Los sitios  $S_I'$  situados dentro de las cavidades sodalitas y cercanos a la base de los prismas hexagonales.
- c).- Los sitios  $S_{II}$  situados en el mismo eje que los precedentes pero localizados en las grandes cavidades.
- d).- Los sitios  $S_{II}'$  simétricos a los precedentes, pero en las cavidades sodalitas.
- e).- Los sitios  $S_{III}$  y  $S_{IV}$  se encuentran ubicados en la gran cavidad.



a).- Zeolita en forma sódica.



b).- Zeolita en forma cálcica.

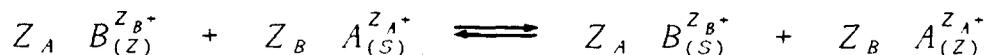
Figura 3.- Estructura superficial de la zeolita al sustituir los iones  $Na^+$  (figura 3.a) por iones  $Ca^{2+}$  (figura 3.b).

Según la regla de Loewenstein, dos aluminios no pueden compartir el mismo oxígeno, por lo tanto en una celda unitaria el número de átomos de aluminio es siempre menor o como máximo igual al número de átomos de silicio. Se sabe que el proceso de intercambio catiónico en la zeolita depende de:

- 1.- La naturaleza de las especies catiónicas, de su carga y de su radio iónico,
- 2.- La temperatura,
- 3.- La concentración de las especies catiónicas en solución,
- 4.- Las especies aniónicas asociadas al catión en solución,
- 5.- El disolvente (la mayor parte de los intercambios se efectúan en solución acuosa, aunque también se pueden utilizar disolventes orgánicos) y,
- 6.- Las características estructurales de la zeolita estudiada.

Todos estos factores hacen que el intercambio iónico produzca alteraciones importantes en las propiedades físicas como: la estabilidad, la adsorción, la selectividad o la actividad catalítica<sup>(36)</sup>.

El proceso del intercambio iónico en las zeolitas puede describirse con la ecuación siguiente:



En esta ecuación  $Z_A$  y  $Z_B$  son las cargas de los cationes de intercambio  $A$  y  $B$ , los subíndices  $z$  y  $s$  se refieren a los cationes en la zeolita o en la solución respectivamente<sup>(8)</sup>.

### I.1.E.- USO DE LAS ZEOLITAS EN RADIOQUIMICA

Para eliminar cesio ( $^{137}\text{Cs}$ ) y estroncio ( $^{90}\text{Sr}$ ) de alto nivel radiactivo en las aguas de desecho de los procesos del proyecto Hanford de Energía Atómica en los Estados Unidos de Norte America (U.S.A.) se han utilizado clinoptilolita y chabazita. Desde 1960 las zeolitas intercambiadas se usan en la purificación de las aguas de la planta con un bajo nivel de  $^{137}\text{Cs}$ . En proyectos similares se han usado zeolitas

naturales para eliminar y fijar productos de fisión de vida media larga, incluyendo los de la planta de reproceso nuclear Sellafield en la Gran Bretaña, así como en plantas de Bulgaria, Canada, Francia, Alemania del Este, Hungría, Japón y Rusia.

En la purificación del agua contaminada por el accidente de Three Mile Island, U.S.A., se usaron zeolitas naturales y sintéticas. Se bombeó el agua radiactiva a través de una serie de columnas que contenían 10 m<sup>3</sup> de zeolitas mezcladas. A medida que las columnas se iban saturando con los cationes radiactivos se colocaba una nueva columna. Así se trataron alrededor de 0.6 millones de galones de agua contaminada y se logró eliminar un poco más de 0.5 millones de curies de radiación <sup>(34)</sup>.

## **I.2.- ELEMENTOS ALCALINOS, ALCALINOTERREOS, DE TRANSICION Y LANTANIDOS EN SOLUCION**

### **I.2.A.- ELEMENTOS ALCALINOS (*Na* Y *Cs*)**

En solución, los iones de los elementos del grupo I están hidratados, pero el grado de hidratación no está bien definido. Es probable que el sodio posea una esfera de hidratación primaria con cuatro moléculas de agua<sup>(11)</sup>.

Es probable que el ion *Cs*<sup>+</sup> tenga seis moléculas de agua en la primera esfera de hidratación. Por lo tanto es de esperarse que se formen capas sucesivas de moléculas de agua, unidas en forma cada vez menos definida y cada vez más débil. Aparentemente, cuanto mayor es el catión, menos tiende a unirse a capas exteriores adicionales. A pesar de que los radios cristalográficos aumentan en el grupo I con el número atómico, los radios de los iones hidratados disminuyen, como puede observarse en la tabla 1.

La disminución del tamaño de los iones hidratados se manifiesta de diversas maneras. Aumenta la movilidad de los iones en la conducción electrolítica y también aumenta, en general, la fuerza de las uniones con resinas de intercambio iónico.

### **I.2.B.- ELEMENTOS ALCALINOTERREOS (*Ba*)**

En solución acuosa, el ion bario no se hidroliza. La insolubilidad de los cloruros y de los nitratos decrece dentro del grupo II.

Existen algunos iones en otros lugares de la clasificación periódica, que poseen propiedades semejantes a las del  $Ba^{2+}$ . Así, por ejemplo, el europio divalente,  $Eu^{2+}$ , posee un radio muy parecido al del  $Ba^{2+}$ . Los iones  $Sm^{2+}$  e  $Yb^{2+}$ , también son semejantes al  $Ba^{2+}$ , pero se oxidan mucho más fácilmente que el  $Eu^{2+}$  y no pueden existir en solución acuosa<sup>(11)</sup>.

PROPIEDADES DE HIDRATACION	$Na^+$	$Cs^+$
RADIO CRISTALOGRAFICO, Å	1.16 <sup>(9)</sup>	1.69
RADIO APROXIMADO DEL ION HIDRATADO, Å	2.76	2.28
NUMERO APROXIMADO DE HIDRATACION	16.60	9.90
ENERGIA DE HIDRATACION, kcal/mol	97.00	61.10
MOVILIDAD IONICA (a dilución $\infty$ , 18°C)	43.50	68.00

Tabla 1.- Datos sobre la hidratación de los iones acuosos sodio y cesio. Los radios cristalográficos son valores para una coordinación de seis.

### I.2.C.- ELEMENTOS DE TRANSICION Y LANTANIDOS (*Co, Fe Y Ce*).

En esta parte se presenta una revisión de las reacciones del cobalto, del hierro y del cerio disueltos en agua<sup>(3,9,24)</sup>, considerando únicamente las reacciones posibles que se puedan llevar a cabo con los cationes utilizados en este trabajo y las sales a utilizar.

#### a).- PROPIEDADES ACIDAS DE LOS CATIONES.

Un ácido, según Bronsted<sup>(11)</sup>, puede definirse como toda aquella sustancia que puede ceder un protón en disolución. Los cationes se consideran ácidos porque pueden reaccionar con agua dando iones hidronio.



(En general, las reacciones con agua se denominan reacciones de hidrólisis).

Los iones de los lantánidos con el mismo estado de oxidación, disminuyen gradualmente de tamaño y tienen configuraciones electrónicas similares.

La acidez tiende a aumentar si el radio iónico disminuye, naturalmente, siempre y cuando el radio de los iones hidratados varíe de la misma manera que los radios iónicos cristalinos. Por lo tanto, manteniendo constantes los demás factores, puede decirse que la acidez de un catión está en proporción inversa a su tamaño iónico.

En los cationes de un mismo elemento se nota un efecto mucho mayor del estado de oxidación sobre el tamaño del ion como sobre la constante de equilibrio de la hidrólisis, tabla 2. Se han acuñado los términos "*radio iónico*" y "*densidad de carga*" para designar a la carga del ion dividida por el volumen. Los iones con una elevada densidad de carga tienden a retener los hidroxilos de las moléculas de agua produciendo protones.

CATION	TAMAÑO DEL ION (Å)	k
$Ce^{3+}$	1.034	$1 \times 10^{-9}$
$Ce^{4+}$	0.91	0.72
$Fe^{2+}$	0.85	$3 \times 10^{-10}$
$Fe^{3+}$	0.628	$2.5 \times 10^{-3}$
$Co^{2+}$	0.80	$5 \times 10^{-10}$
$Co^{3+}$	0.56	$4 \times 10^{-2}$

Tabla 2.- Constante de equilibrio de la hidrólisis de dos cationes del mismo elemento en distintos estados de oxidación.

La densidad de carga de los iones  $M^{3+}$  de los elementos  $3d$  varía poco, por lo tanto, en la acidez de los iones metálicos hidratados deben intervenir otros factores como el efecto del campo de los ligandos sobre la escisión de los orbitales  $d$  y el orden de llenado de los niveles electrónicos. Por lo tanto, al comparar la acidez de los cationes no solamente se debe considerar la densidad de carga.

## b).- PRECIPITACION DE LOS HIDROXIDOS

El resultado final de la hidrólisis es la formación de un hidróxido. Todos los hidróxidos de los elementos de transición son insolubles en agua.

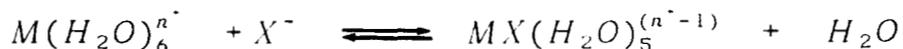
El pH máximo al que puede llegar la disolución antes de que el hidróxido precipite, está determinado por el producto de solubilidad y la concentración del catión. Este pH tiene una gran importancia práctica porque determina el margen en que puede trabajarse con una disolución. En la tabla 3 pueden verse los productos de solubilidad de los elementos que se utilizaron en este trabajo y el pH de precipitación para disoluciones 0.001 M.

CATION	$K_{ps}$	pH DE PRECIPITACION
$Co^{2+}$	$1 \times 10^{-14}$	8.5
$Fe^{3+}$	$1 \times 10^{-38}$	2.4
$Ce^{3+}$	$1.6 \times 10^{-21}$	8.1

Tabla 3.-Producto de solubilidad y pH de precipitación de las disoluciones 0.001 M de los iones de cobalto, hierro y cerio.

## c).- ASOCIACION CON ANIONES Y CATIONES.

En el inciso a) de esta sección se presentó la reacción de los aniones hidratados que produce iones hidroxilados. Sin embargo, ésta no es la única reacción que debemos considerar porque el catión también puede estar en equilibrio con el anión de la sal:



Por lo tanto, la especie mayoritaria presente en la disolución depende del equilibrio establecido, la concentración de cada especie, y el valor de las constantes de equilibrio.

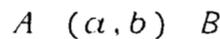
### I.3.- REACCIONES NUCLEARES

#### I.3.A.- REACCIONES NUCLEARES CON NEUTRONES

En un contexto general, una reacción nuclear podría definirse como las transformaciones inducidas en los núcleos, por la interacción de partículas nucleares (neutrones, protones, deuterones, partículas alfa, fotones, núcleos pesados, etc.) con nucleos atómicos y así producir nuevos núclidos, generalmente inestables y por lo tanto radiactivos, y se emiten partículas nucleares iguales o distintas de las iniciadoras de la reacción.

Las reacciones nucleares tienen que estar equilibradas en cuanto al número de masa  $A$  y al número de carga de los núcleos  $Z$ .

Una reacción nuclear se representa de la siguiente forma:



donde:

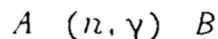
$A$  = núcleo blanco

$\alpha$  = partícula incidente

$b$  = partícula emitida

$B$  = núcleo resultante

Si se captura un neutrón y se emite radiación gamma, la reacción se conoce como  $(n, \gamma)$ , y se representa como sigue:



La probabilidad de las reacciones con neutrones depende esencialmente, de la energía del neutrón incidente y de las características del núcleo blanco.

Con neutrones de baja energía ( $0.025 \text{ eV}$ , también llamados neutrones térmicos) se puede llevar a cabo la reacción  $(n, \gamma)$ . Generalmente, al ir aumentando la energía cinética del neutrón disminuye la probabilidad de producirse la captura y cuando la energía del neutrón llega a ser de 2 a 3  $\text{Mev}$  se llevan a cabo las reacciones de transmutación como la  $(n, p)$ .

El reactor nuclear es el equipo más utilizado para efectuar el análisis por activación, debido a los flujos neutrónicos que se pueden obtener y a las facilidades para la irradiación de muestras. En menor grado los aceleradores de partículas cargadas se utilizan, como fuentes de neutrones en análisis por activación.

Cuando un haz de neutrones atraviesa la materia, dichas partículas interactúan con los núcleos del material en varias formas, que se pueden clasificar como reacciones de dispersión y reacciones de absorción. Someramente se describen a continuación:

### I.3.B.- REACCIONES DE DISPERSION

A).- Dispersión elástica: es una colisión entre una partícula incidente, y un núcleo blanco. En este proceso no se transfiere energía para excitar los niveles nucleares. Se conservan tanto el momento como la energía cinética del sistema y se transfiere la energía cinética de la partícula incidente al núcleo blanco.

B).- Dispersión inelástica: el neutrón, al colisionar con un núcleo blanco, le transfiere parte de su energía en forma de excitación. Después de la colisión, el neutrón tiene menos energía cinética mientras que el núcleo blanco se encuentra excitado en un nivel de energía superior al del nivel del estado base. El núcleo excitado vuelve a un estado de energía más bajo por emisión de radiación gamma.

### I.3.C.- REACCION ( $n, \gamma$ )

En esta reacción, el núcleo blanco captura al neutrón y se forma un núcleo compuesto, excitado. Este a su vez, por emisión de radiación  $\gamma$ , alcanza un estado menos excitado.

### I.3.D.- PROPIEDADES NUCLEARES DEL HIERRO, COBALTO, CESIO, BARIO Y CERIO

En la tabla 4 se presentan las propiedades nucleares de los elementos de interés en este trabajo. En las dos primeras columnas se presentan los isótopos naturales de los elementos, así como su abundancia isotópica dada en porcentaje. La tercera

columna muestra la sección eficaz de captura neutrónica ( $\sigma$ ) para cada isótopo, es decir, indica el área efectiva de un núcleo determinado, para la captura de neutrones térmicos y está dada en barns/átomo del isótopo.

En las columnas de la tabla 4 se muestran los productos de la irradiación neutrónica (productos de la reacción  $(n, \gamma)$ ) y las características de cada uno, como: tiempo de vida media ( $t_{1/2}$ ), en segundos (s), minutos (m), días (d) o años (a); y las energías características de la radiación gamma emitida (en KeV), así como su abundancia relativa del isótopo natural de cada elemento, en porcentaje<sup>(25)</sup>.

#### **I.4.- REACTORES NUCLEARES**

Un reactor nuclear se basa en la fisión nuclear de ciertos átomos pesados, generalmente  $^{235}\text{U}$ , llamados materiales fisionables, capaces de sufrir una reacción tipo  $(n, f)$ . En esta reacción se produce un promedio de dos a tres neutrones por núcleo fisionado, los que a su vez producen nuevas fisiones y permiten establecer una reacción en cadena que debe controlarse. Así, se obtiene un alto flujo de neutrones en exceso que pueden utilizarse para irradiar muestras<sup>(26)</sup>.

La mayoría de los reactores nucleares contienen básicamente la misma clase de componentes:

- a).- El combustible
- b).- La fuente de neutrones
- c).- El núcleo del reactor
- d).- El moderador para termalizar los neutrones
- e).- El refrigerante del combustible, que además se usa para extraer el calor generado por la fisión
- f).- El sistema de transporte del refrigerante
- g).- El sistema de control y las barras de seguridad para controlar la reacción en cadena
- h).- El edificio del reactor

ISOTOPO ESTABLE	ABUND. (%)	$\sigma$ (BARNES/ ATOMO)	ISOTOPO FORMADO	$t_{1/2}$	ESPECTRO GAMMA keV (% EN ABUND.)
$^{58}Fe$	0.31	1.1	$^{59}Fe$	45.5d	1095(56), 1292(44)
$^{59}Co$	100	19	$^{60}Co$	5.3a	1173(100), 1332(100)
			$^{60m}Co$	10.5m	0.059(2.1), 1.33(0.25)
$^{133}Cs$	100	28	$^{134}Cs$	2.05a	570 (23*), 605(98), 1038(1), 1168(1.9), 1365(3.4)
			$^{134m}Cs$	2.9h	128(14)
$^{132}Ba$	0.097	7	$^{133}Ba$	7.2a	276(7), 302(14), 356 (69), 382 (8)
$^{134}Ba$	2.42	< 4	$^{135m}Ba$	28.7h	268(16), 231, 262
$^{138}Ba$	71.66	0.4	$^{139}Ba$	82.9m	166(23), 1430(0.4)
$^{136}Ce$	0.193	6.0	$^{137}Ce$	9.0h	446(2.3)*, 481(0.06)*, 698(0.04), 920(0.10)*
			$^{137m}Ce$	34.4h	168(0.4), 255(11), 762(0.15), 825(0.5)*
$^{140}Ce$	88.48	0.6	$^{141}Ce$	32.5h	145(48)

Tabla 4.- Propiedades nucleares de los isótopos en estudio.

El reactor Triga Mark III del Centro Nuclear de México es un reactor para investigación, del tipo piscina, fabricado por la General Atomic Co. Utiliza uranio enriquecido al 20 y 70%, homogéneamente combinado con hidruro de circonio como moderador.

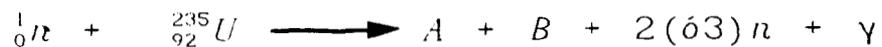
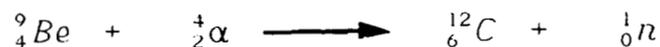
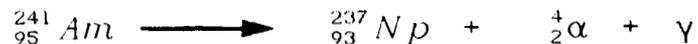
Dentro del núcleo se cuenta con varias posiciones experimentales de irradiación:

- \* El sistema fijo de irradiación de cápsulas (SIFCA), útil cuando se requiere irradiar simultáneamente un número grande de muestras.
- \* El sistema neumático de irradiación de cápsulas (SINCA), se utiliza por la rapidez con que las muestras pueden retirarse del flujo de neutrones, pudiéndose medir radionúclidos con tiempos de vida media de varios segundos.
- \* El dedal central, que tiene el mayor flujo de neutrones, es útil cuando se requiere aumentar la sensibilidad del análisis.
- \* El tubo seco, que permite irradiar muestras sin tomar demasiadas precauciones para asegurar su hermeticidad.

En la figura 4 se presenta un corte transversal del núcleo del reactor y se señalan allí las posiciones descritas.

Los neutrones necesarios para iniciar la reacción en cadena se obtienen de una fuente de neutrones formada por  $^{241}_{95}\text{Am}$  y  $^9_4\text{Be}$ . Las reacciones que se llevan a cabo en dicha fuente y en el combustible de reactor son las siguientes:

Cuando un núcleo sufre una desintegración radiactiva, su estado de energía se reduce y tiende a alcanzar la estabilidad.



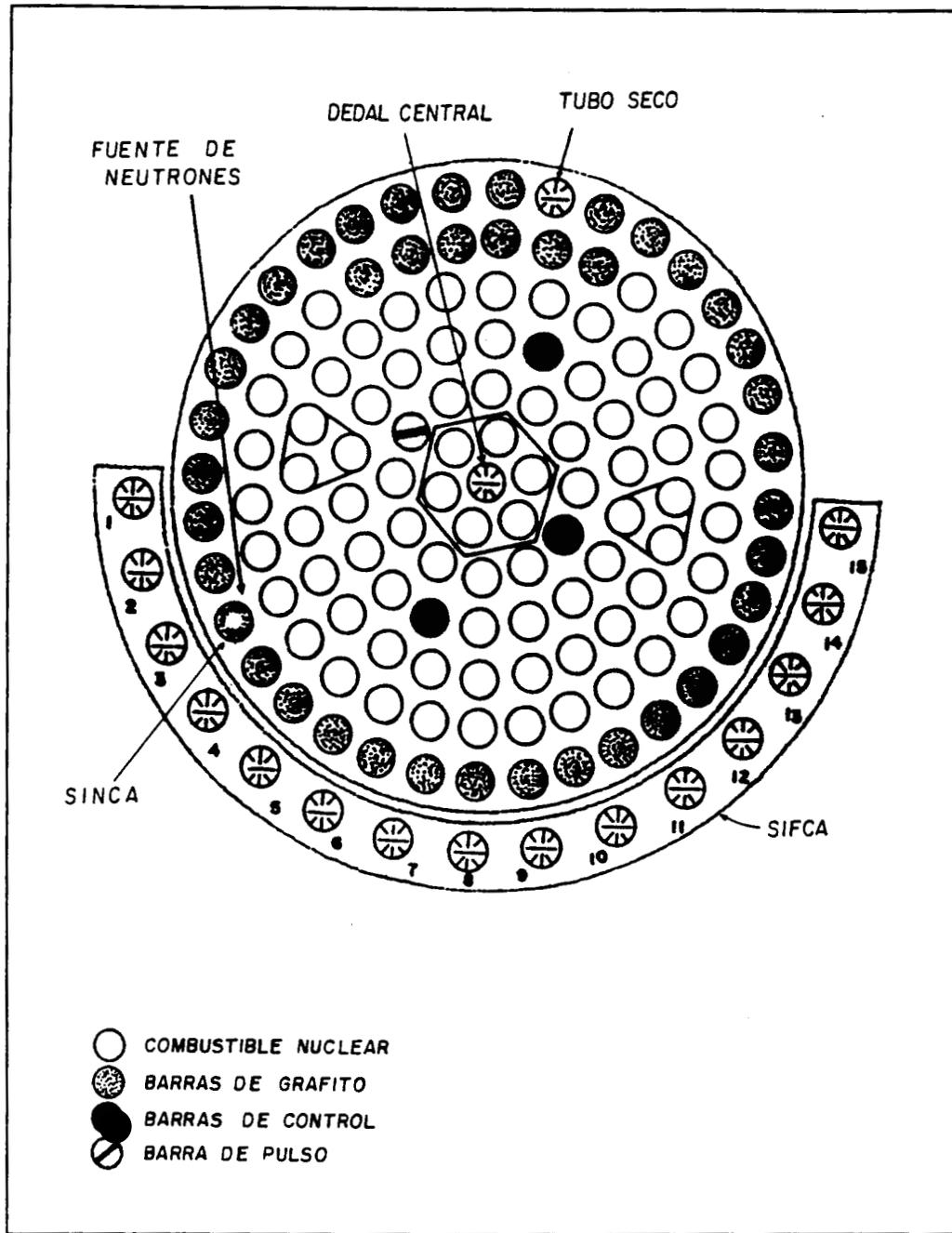


Figura 4.- Corte transversal del núcleo del reactor nuclear Triga Mark III.

### I.5.- DETECTORES DE RADIACION $\gamma$

Existen varios mecanismos, también llamados modos de decaimiento radiactivo, mediante los cuales un átomo tiende a estabilizarse. Los conocidos son ocho: los decaimientos alfa ( $\alpha$ ), beta menos ( $\beta^-$  antineutrino) y beta más ( $\beta^+$  positronio), la

captura electrónica ( $CE$ ), la emisión de rayos gamma ( $\gamma$ ), la conversión interna ( $CI$ ), la transición isomérica ( $TI$ ) y la fisión espontánea. Para los propósitos de este trabajo sólo nos abocaremos al decaimiento por emisión de rayos gamma.

Los espectrómetros nucleares que miden la radiactividad constan de un detector de radiaciones, de una fuente de voltaje, de amplificadores para las señales en función de su energía, y de una unidad de lectura, ya sea un graficador o un impresor<sup>(22)</sup>.

Los tipos de detectores más usados para producir los pulsos de corriente al absorber los rayos gamma, son conocidos como detectores de centelleo y detectores semiconductores.

### III.5.A.- DETECTORES DE CENTELLEO

En el cristal del detector de centelleo, el paso de la radiación nuclear provoca la excitación de los átomos del cristal, que, entonces, emiten luz, o "centellas", al desexcitarse. Esta luz produce a su vez una corriente eléctrica, gracias a un dispositivo denominado fotomultiplicador, que aprovecha la luz producida en el detector para que una placa metálica emita electrones<sup>(29)</sup>.

En la figura 6 se describe el sistema usado en un contador de centelleo:

Para detectar rayos  $\gamma$  o  $X$ , se emplean con frecuencia sustancias fluorescentes como cristales de yoduro de sodio y de cesio activados con talio. Los detectores de centelleo ofrecen una respuesta muy rápida y el impulso eléctrico que originan es proporcional a la energía perdida por la radiación que lo atravesó.

### III.5.B.- DETECTORES SEMICONDUCTORES

Los detectores semiconductores, utilizan la interacción de la radiación con un material que no es buen conductor ni buen aislante como el germanio puro. Los átomos de este elemento poseen cuatro electrones de valencia y, a temperatura muy baja, en el germanio cristalino, un átomo y su vecino comparten los electrones periféricos unidos por un enlace covalente (cristal del tipo  $N$ ). A temperatura ambiente los átomos vibran alrededor de su posición de equilibrio en el cristal y los enlaces pueden llegar a romperse, dejando electrones libres que se mueven en el interior del

cristal. En el lugar que deja un electrón queda un hueco, que equivale a una carga positiva (cristal del tipo *P*). También debido a las vibraciones, un electrón puede llenar un hueco cercano<sup>(22)</sup>.

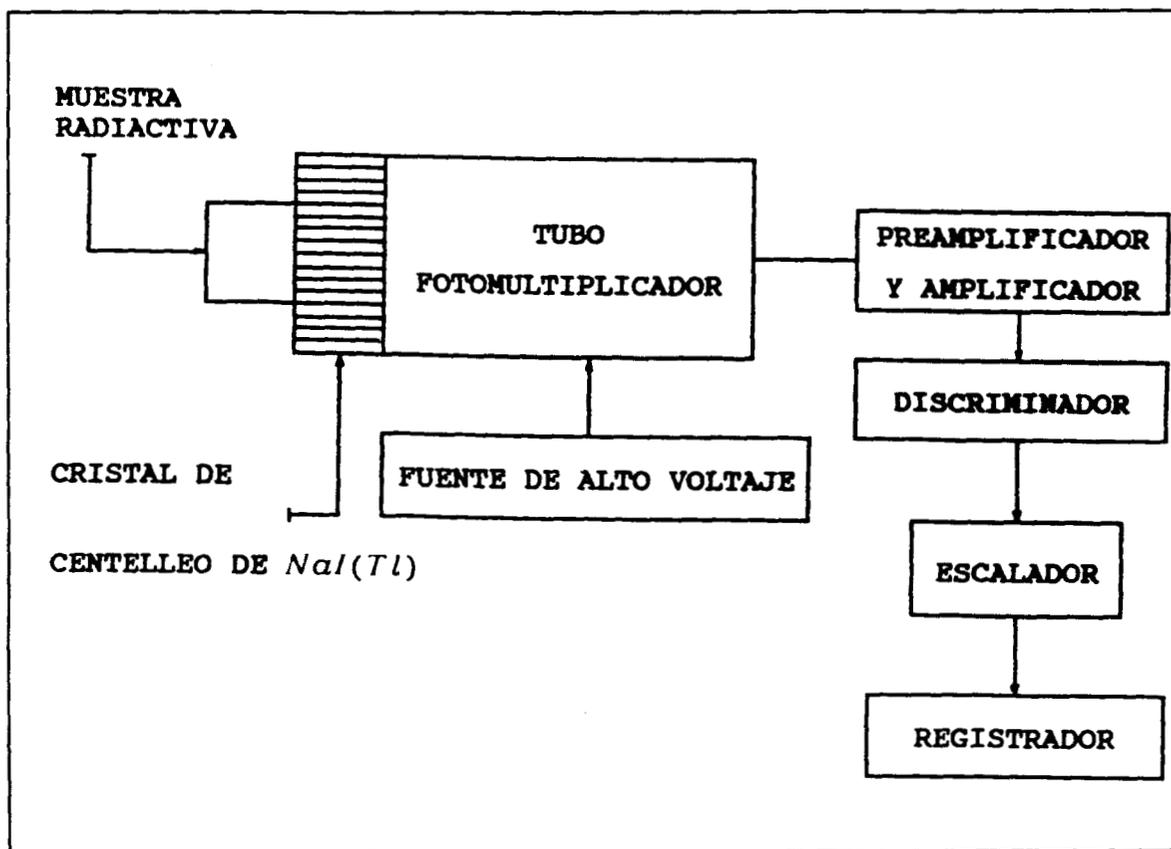


Figura 6.- Módulos electrónicos de detección por centelleo.

Cuando la radiación incide sobre un cristal como los mencionados, la energía absorbida rompe algunos de los enlaces y crea huecos; si se aplica en los extremos del cristal una diferencia de potencial esos electrones forman una corriente que puede medirse. Cuando un cristal de tipo *P* se pone en contacto con uno de tipo *N*, una nube de electrones libres se difunde a través de la superficie de contacto, del cristal *N* hacia el *P* (ver figura 7). En ambos cristales se establece una diferencia de potencial llamada potencial de contacto, y, como la incidencia de la radiación aumenta la conductividad, entonces la corriente producida es proporcional a la energía absorbida.

El detector de germanio hiperpuro utilizado en el presente trabajo es un cristal de germanio con una concentración de impurezas menor que  $3 \times 10^{10}$  átomos/cm<sup>3</sup>.

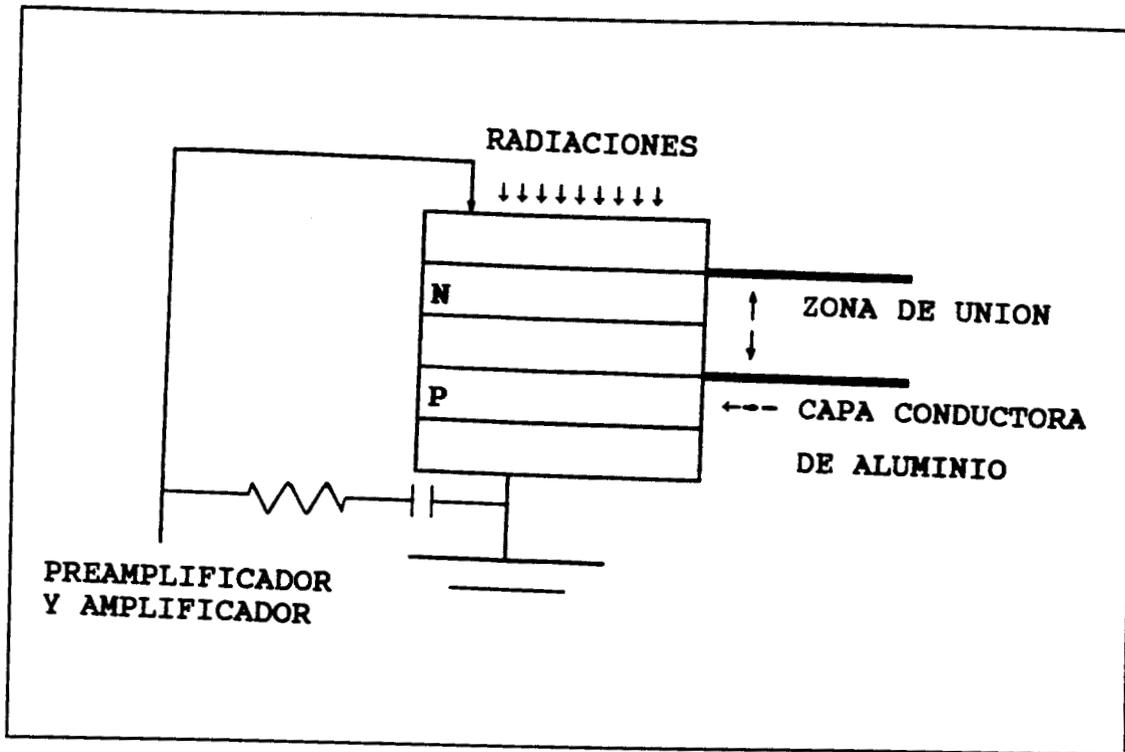


Figura 7.- Detector semiconductor

**CAPITULO II**  
**PARTE EXPERIMENTAL**

## II.1.- MATERIALES Y EQUIPO

### II.1.A.- REACTIVOS Y SOLUCIONES

Los reactivos que se usaron en este trabajo son de grado analítico y fueron los siguientes: nitrato de cesio, nitrato de bario, nitrato de hierro (III) con nueve moléculas de agua, nitrato de cobalto (II) hexahidratado, nitrato de cerio (III) hexahidratado, nitrato de sodio, cloruro de sodio, hidróxido de sodio y nitrato de plata. El agua que se utilizó fue agua desionizada y hervida, tabla 5. Para ajustar el pH se prepararon dos soluciones, una al 3% de  $NaOH$  y otra al 5% de  $HNO_3$ .

AGUA	pH
DESIONIZADA	5
DESIONIZADA Y HERVIDA	5
DESIONIZADA Y HERVIDA	7

Tabla 5.- pH del agua utilizada.

### II.1.B.- EQUIPO

Los equipos que se emplearon para la detección, la identificación y la medida de la radiactividad de los diferentes isótopos en este trabajo fueron:

- a).- Un detector de  $NaI$  impurificado con talio ( $NaI(Tl)$ ) acoplado a un analizador monocanal Picker, Spectroscales IIIA, con el que se midió la radiactividad del  $^{60}Co$ .
- b).- Un detector de germanio hiperpuro acoplado a una computadora que funciona como analizador multicanal de altura de pulsos, con el programa Nucleus PCA. Con este equipo se pudo identificar y determinar cuantitativamente los elementos radiactivos  $^{139}Ba$ ,  $^{60}Co$ ,  $^{59}Fe$ ,  $^{141}Ce$  y  $^{134}Cs$ .

La actividad de las muestras radiactivas se determinó en las soluciones remanentes, ya sea con un detector de  $NaI(Tl)$  acoplado a un monocanal Picker y/o un detector de estado sólido de  $Ge$  hiperpuro acoplado a un analizador de pulsos multicanal de 4096 canales. Las energías que se midieron para calibrar fueron:  $^{204}Tl$  con una energía de 70.84 KeV,  $^{22}Na$  con una energía de 511 y de 1274.5 KeV y  $^{137}Cs$  con una energía de 662 KeV.

Esto se efectuó para cada uno de los iones a estudiar y las energías<sup>(26)</sup> que se midieron para los radioisótopos se muestran en la tabla 6.

RADIOISOTOPO	ENERGIAS MEDIDAS (KeV)
$^{59}Fe$	1095, 1292
$^{60}Co$	1173, 1332
$^{134}Cs$	605, 796
$^{139}Ba$	166
$^{141}Ce$	145

Tabla 6.- Energías medidas de los radioisótopos en estudio.

El equipo que se utilizó para obtener los difractogramas de rayos  $X$  fue un generador Siemens acoplado a un difractor modelo D-500 y un tubo de rayos- $X$  con ánodo de cobre. La radiación  $K\alpha$  se separó con un monocromador de haz difractado.

## II.1.C.- SOLUCIONES RADIATIVAS

Los radionúclidos que se utilizaron en este trabajo se obtuvieron por irradiación ( $n, \gamma$ ) en el reactor nuclear Triga Mark III del Centro Nuclear de México. Se partió de las sales de cada elemento que se colocaron en un contenedor de polietileno (de alta pureza y especial para irradiaciones), se selló perfectamente y se cubrió con dos pequeñas bolsas de polietileno, teniendo cuidado, durante el proceso de preparación,

de no contaminar las muestras con impurezas del medio. La muestra así preparada se puso en un contenedor de polietileno. Dependiendo de la posición en la que se irradió se colocó un lastre o no.

Para la producción de los radioisótopos se irradiaron los compuestos  $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ,  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ ,  $Ba(NO_3)_2$ ,  $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  y  $CsNO_3$  en las condiciones que se muestran en la tabla 7.

ISOTOPO A PRODUCIR	CONDICIONES DE IRRADIACION			TIEMPO DE DECAIMIENTO
	CANTIDAD	POSICION	TIEMPO	
$^{60}Co$	50 mg	SIFCA	20 min	3 DIAS
$^{134}Cs$	1 g	TUBO SECO	30 min	3 DIAS
$^{139}Ba$	1 g	TUBO SECO	2 hrs	3 DIAS
$^{141}Ce$	50 mg	SIFCA	30 min	5 DIAS

Tabla 7.- Condiciones de irradiación.

Se mezclaron soluciones de  $NaNO_3$  0.05N con cada uno de los compuestos  $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ,  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ ,  $Ba(NO_3)_2$ ,  $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  y  $CsNO_3$ , en una concentración 0.05N y después se les agregó una pequeñísima cantidad del radioisótopo correspondiente. Por ejemplo: para preparar una solución mixta de nitrato de cobalto se mezclaron las siguientes soluciones: 0.05N  $Co(NO_3)_2 \cdot (H_2O)_6$  y 0.05N  $NaNO_3$  y luego se agregó una cantidad muy pequeña de  $^{60}Co(NO_3)_2 \cdot (H_2O)_6$  (radiactivo).

## II.1.D.- ZEOLITA X. TRATAMIENTO CON $NaCl$

Se utilizó una zeolita X (Strem. Chemicals Inc.) cuya fórmula, según el fabricante, es:  $Na_{86}(AlO_2)_{86}(SiO_2)_{106} \cdot XH_2O$ . Por pérdida de húmeda se determinaron 319 moléculas de  $H_2O$  por celda unitaria.

La zeolita *X* se estabilizó con una solución de *NaCl* 5M. Después de siete días, se centrifugó y se realizaron lavados para eliminar los iones cloruro, hasta que la solución sobrenadante dió una reacción negativa con el nitrato de plata. Finalmente la zeolita se secó a 80 °C. A continuación la zeolita sódica se colocó en un ambiente húmedo (recipiente sellado con un vaso con agua).

La cantidad de sodio presente en la zeolita (*Z*) se cuantificó por análisis por activación neutrónica (método del comparador)<sup>(26)</sup>, irradiando dos muestras de la zeolita estabilizada, junto con la sal de nitrato de sodio que se usó como patrón (*P*). Las condiciones de irradiación se muestran en la tabla 8.

ISOTOPO A PRODUCIR	CONDICIONES DE IRRADIACION			TIEMPO DE DECAIMIENTO
	CANTIDAD	POSICION	TIEMPO	
<sup>24</sup> Na	15 mg DE Z	SINCA	30 SEG	2 HRS
	5 mg DE P	SINCA	30 SEG	2 HRS

Tabla 8.-Condiciones de irradiación. *Z*= Zeolita, *P*= Patrón.

La radiactividad del <sup>24</sup>Na en la zeolita estabilizada y el patrón, se midió con ayuda del detector de germanio hiperpuro. Para determinar la concentración de Na en la zeolita (*W<sub>m</sub>*) se utilizó la siguiente fórmula:

$$W_m = \frac{A_m W_p}{A_p}$$

en donde:

*W<sub>p</sub>* = Concentración de Na<sup>+</sup> en el patrón (meq)

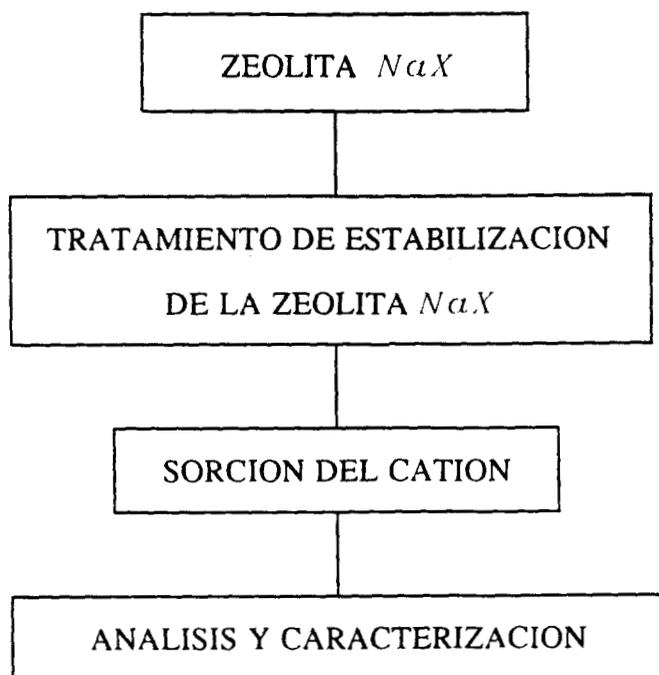
*A<sub>m</sub>* = Actividad de la muestra en cuentas por segundo (cps)

*A<sub>p</sub>* = Actividad del patrón (cps)

## II.2.- SORCION SIN CONTROL DE pH

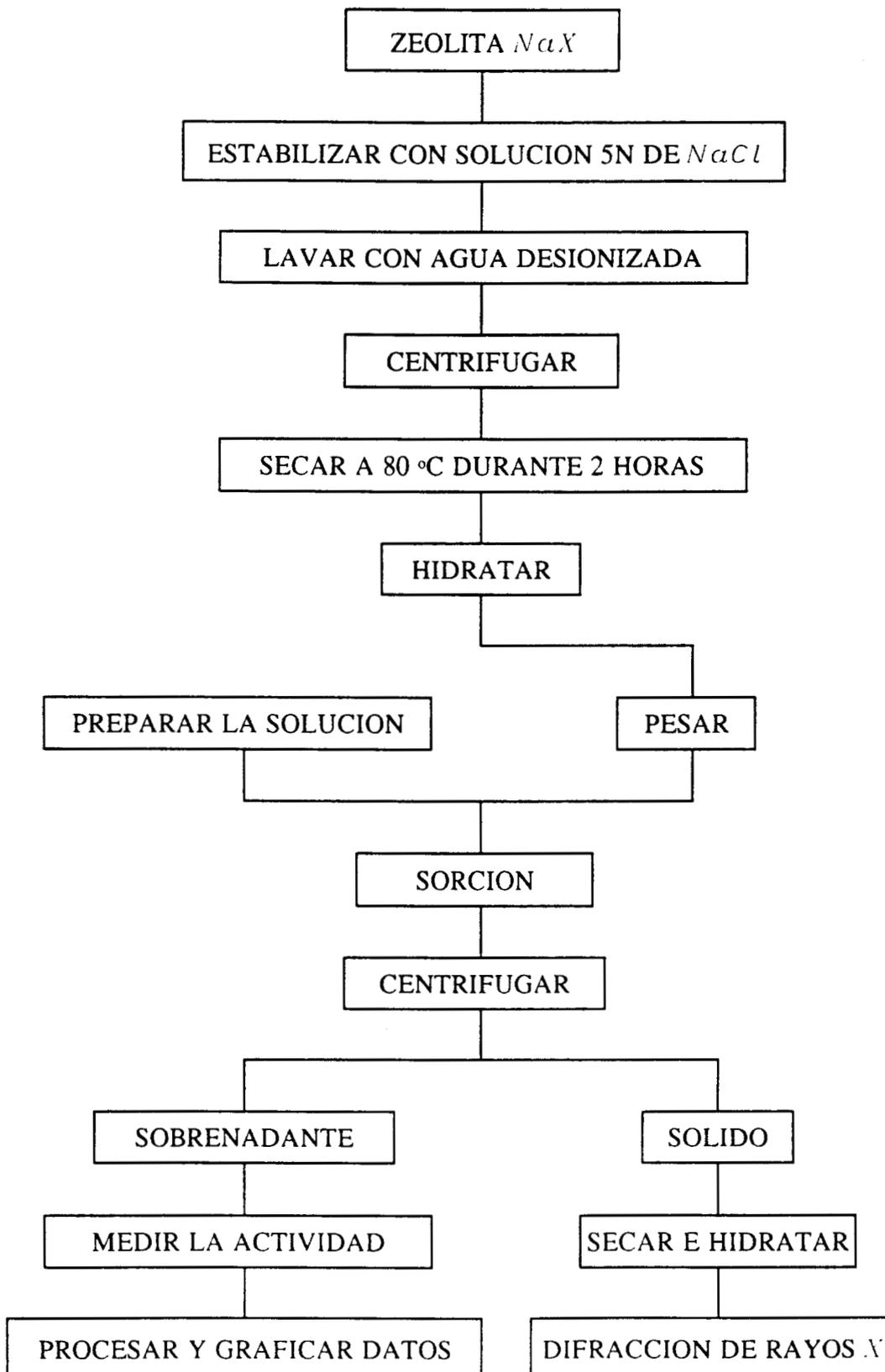
La sorción de cationes se lleva a cabo de la siguiente manera: se toman 5 ml de la solución radiactiva como referencia. Por otro lado se le añaden 20 ml de la misma solución radiactiva a 200 mg de zeolita durante tiempos que van desde 5 hasta 240 minutos, y de 24 hasta 72 horas. En cada periodo se usan 20 ml de la solución radiactiva. Después de cada contacto se separa la solución radiactiva residual por centrifugación y se cuenta en cada ocasión una alícuota de 5 ml, que se compara con 5 ml de la solución de referencia. Se calcula el material radiactivo que entra a la zeolita, mediante las relaciones de las medidas de actividad y concentraciones de las soluciones y, finalmente, se grafican los meq del material radiactivo por gramo de zeolita contra el tiempo transcurrido. Los diagramas I y II ayudan a explicar el proceso.

DIAGRAMA I.- ETAPAS DE LA SORCION DE CATIONES



A continuación se presentan estas etapas, en detalle, en el diagrama II.

DIAGRAMA II.- SORCION SIN CONTROL DE pH

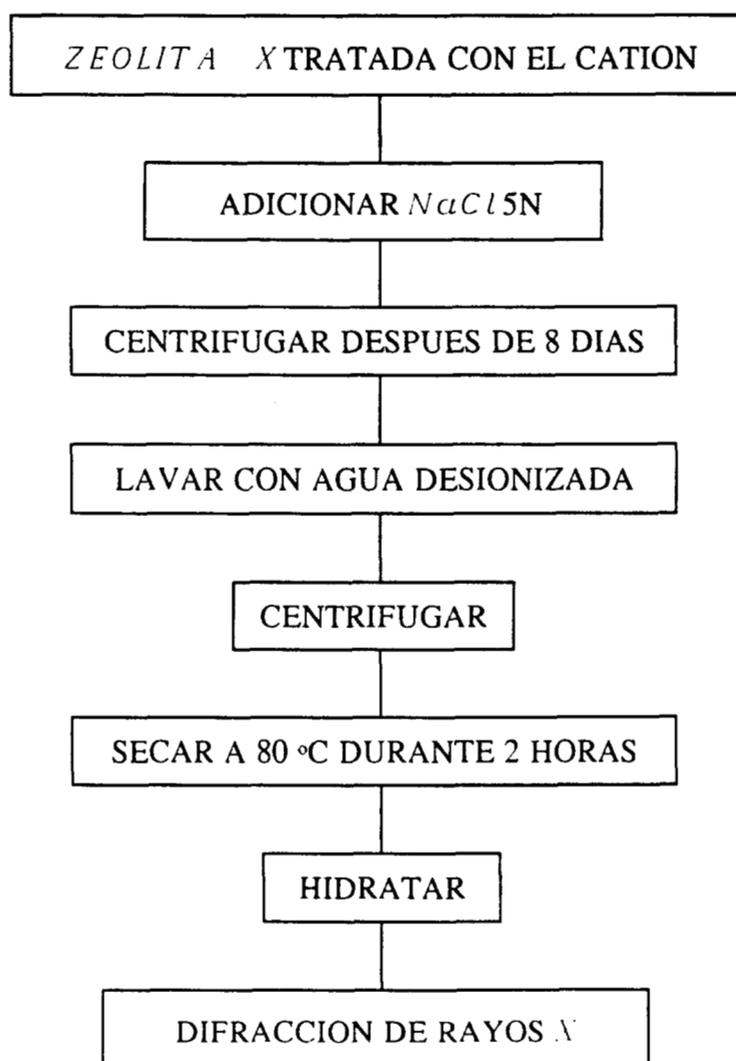


Cada una de las zeolitas intercambiadas se lavó tres veces con agua desionizada, se secó a 80°C durante 2 hrs, y se estabilizó en un ambiente húmedo ocho días, luego se obtuvo el difractograma.

### II.3.- SEGUNDO INTERCAMBIO CON IONES $Na^+$

Para estudiar la estabilidad de la estructura de la zeolita, los cationes de la zeolita ( $Cs^+$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $Ce^{3+}$  y  $Fe^{3+}$ ) se intercambiaron una vez más por iones  $Na^+$ , como se muestra en el diagrama III.

DIAGRAMA III.- SEGUNDO INTERCAMBIO CON IONES  $Na^+$



A 150 mg de las zeolitas que habían estado en contacto con cada catión se les adicionaron 15 ml de solución de cloruro de sodio 5 N. Ocho días después se separaron las fases, líquido y sólido, por centrifugación. Las zeolitas intercambiadas con sodio se lavaron diez veces con agua desionizada, con la finalidad de eliminar el exceso de cloruro de sodio. Por último, se secaron a 80 °C durante 2 hrs, y se estabilizaron en un ambiente húmedo por ocho días, luego se obtuvo el difractograma de rayos X de cada una de las zeolitas intercambiadas con sodio.

#### II.4.- SORCION A pH CONTROLADO

Para lograr la retención del catión sin alterar la cristalinidad de la zeolita hubo que variar las condiciones establecidas. Estudiamos, por lo tanto, para valores fijos del pH, el efecto del tiempo de intercambio y el efecto de la concentración.

Se estabilizó el pH tanto de las soluciones como el de la zeolita. En ocasiones, para realizar este control, hubo necesidad de mezclar la zeolita con las sales a estudiar en forma sólida y después adicionar el agua hervida y neutra, dependiendo del ion a intercambiar.

En el caso particular del intercambio con  $Co^{2+}$ . Se pesan 0.3 g de  $Co(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  y 200 mg de zeolita  $NaX$  estabilizada y se mezclan durante 10 minutos, después se le adiciona 5 ml de agua lentamente y se agita durante 1 hora. El pH en el que se lleva a cabo el intercambio es de 7. Después se filtra y la zeolita intercambiada se lava varias veces. Las condiciones experimentales para estudiar cada uno de los iones se describen en la tabla 9.

Para la cuantificación de los iones retenidos por la zeolita se utilizó la técnica de análisis por activación neutrónica, con el método del comparador. Esta técnica ya fue descrita en la primera parte de este trabajo, para la determinación de sodio. Se utilizaron como patrones las sales en su forma de nitratos como se hizo anteriormente para el  $Na^+$ . Cada patrón contenía 5 mg de estas sales con excepción del patrón de hierro para el cual se usó 15 mg de nitrato férrico. Las condiciones de irradiación se muestran en la tabla 10.

CATION	TIEMPO DE MEZCLADO	pH DEL AGUA	pH INICIAL	TIEMPO DE INTERCAMBIO
$Co^{2+}$	10 min	7	7	60 min
$Fe^{3+}$	15 min	7	6.5-7	45 min
$Ba^{2+}$	10 min	5	7	60 min
$Cs^{+}$	10 min	5	8	60 min
$Ce^{3+}$	10 min	7	7	60 min

Tabla 9.- Condiciones de intercambio a pH controlado

ISOTOPO A PRODUCIR	CONDICIONES DE IRRADIACION			TIEMPO DE DECAIMIENTO
	CANTIDAD	POSICION	TIEMPO	
$^{24}Na$	15 mg	SINCA	30 SEG	2 HRS
$^{59}Fe$	50 mg	SIFCA	16 HRS	24 DIAS
$^{60}Co$	15 mg	SIFCA	10 MIN	3 DIAS
$^{134}Cs$	15 mg	SIFCA	30 SEG	1 DIA
$^{139}Ba$	15 mg	SIFCA	30 MIN	3 DIAS
$^{141}Ce$	15 mg	SIFCA	10 MIN	3 DIAS

Tabla 10.- Condiciones de irradiación.

**CAPITULO III**  
**RESULTADOS**

### III.1.- SORCION SIN CONTROL DE pH

Para estudiar la sorción de los elementos se utilizó la zeolita estabilizada en solución de  $NaCl$ . El  $Na^+$  presente en la zeolita  $NaX$  así estabilizada se determinó por medio de la técnica de análisis por activación neutrónica. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 11.

ZEOLITA	meq $Na/g$ Z	ATOMOS DE $Na^+$
$NaX$	4.5	86
$NaX$ ESTABILIZADA	4.2	80

Tabla 11.- Cuantificación de  $Na$  por análisis por activación de la zeolita estabilizada. \* Por celda unitaria.

Como se observa en la tabla 11 la zeolita  $X$  tratada con  $NaCl$  tiene menos iones  $Na^+$  y esto se debe al intercambio de iones  $H_3O^+$  por iones  $Na^+$  (8,17,30).

La sorción y el intercambio de los iones  $Ce^{3+}$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  y  $Cs^+$  se siguieron durante 72 horas como se muestra en la figura 7.

En estas curvas, se observa que el ion  $Ce^{3+}$  llega al equilibrio de sorción después de un tiempo aproximado de 24 horas, siendo el ion que más tarda en alcanzar el equilibrio, pero el que más se retiene en la zeolita, 4.8 meq de  $Ce^{3+}/g$  de zeolita.

El ion  $Ba^{2+}$  presenta un máximo de intercambio de 3.0 meq de  $Ba^{2+}/g$  a las 2 horas de contacto con la solución y pierde 0.3 meq de  $Ba^{2+}/g$  antes de alcanzar el equilibrio (a las 5 horas aproximadamente).

El ion  $Co^{2+}$  alcanza a las 20 horas el equilibrio de intercambio, teniendo primero un intercambio máximo de 2.3 meq de  $Co^{2+}/g$  pero perdiendo la mitad del  $Co^{2+}$  inicialmente intercambiado antes de alcanzar el equilibrio.

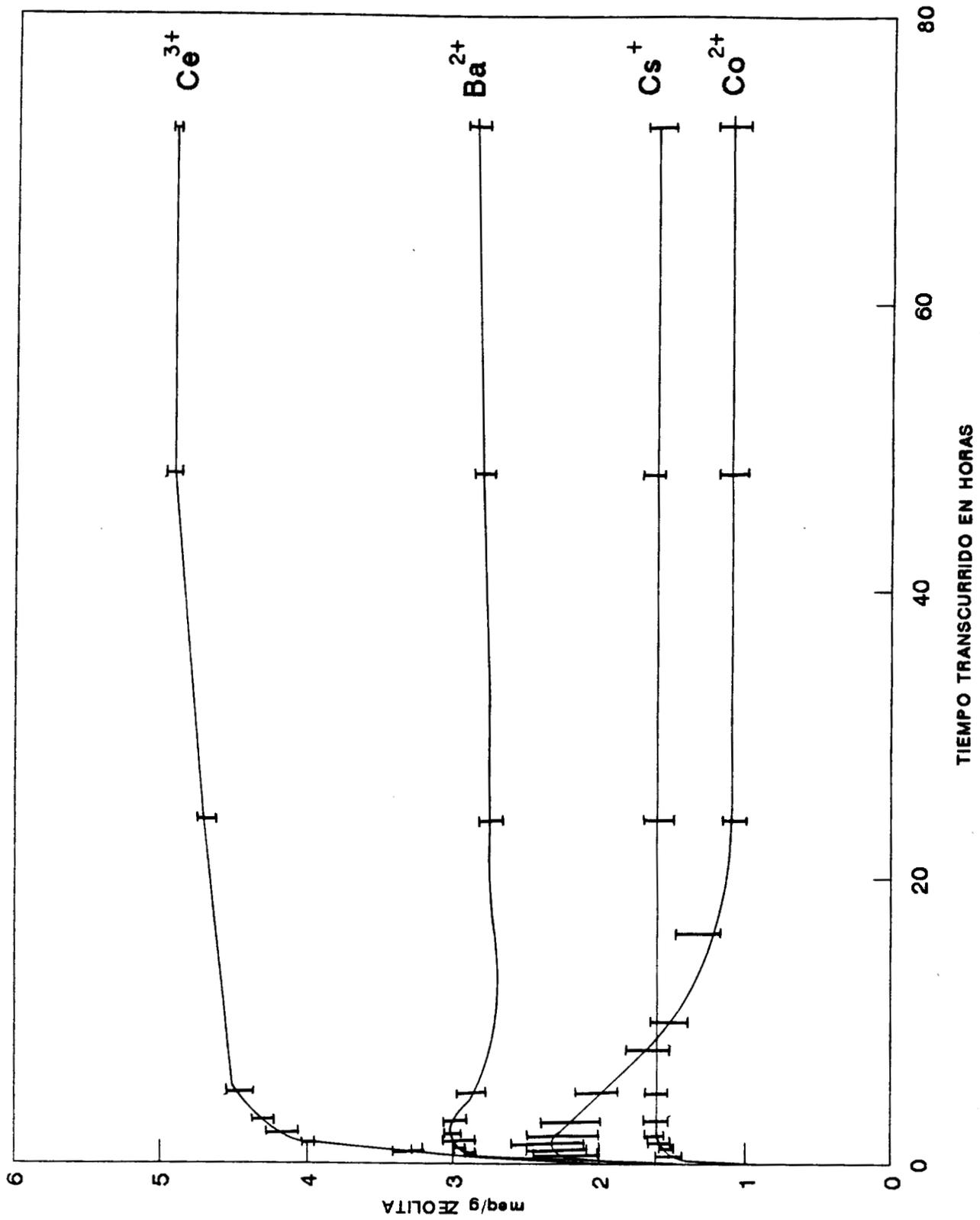


Figura 7.- CURVAS DE SORCION

El ion  $Cs^+$  en una hora alcanza el equilibrio de intercambio iónico, el valor aproximado fue de 1.6 meq de  $Cs^+$ /g. Se observa claramente que el ion  $Cs^+$  es el ion que alcanza más rápidamente el equilibrio: en un tiempo aproximado de 1 hora, y presenta una curva muy semejante a las que se encuentran reportadas en la literatura<sup>(15,21)</sup>.

Para el ion férrico, otro de los elementos que se propuso estudiar, no se pudo construir su curva de intercambio ya que al poner en contacto la solución mixta de  $Fe(NO_3)_3 \cdot (H_2O)_9$  con la zeolita, se inicia la precipitación del ion férrico en forma hidroxilada. Aunque la zeolita tiene un pH básico<sup>(8)</sup>, el ion férrico es ácido<sup>(24,3,9)</sup>, y se hidroliza inmediatamente.

En la figura 8 se muestran los patrones de difracción de rayos X de la zeolita inicial y de la estabilizada con una solución 5N de  $NaCl$ . La cristalinidad aumenta con este proceso.

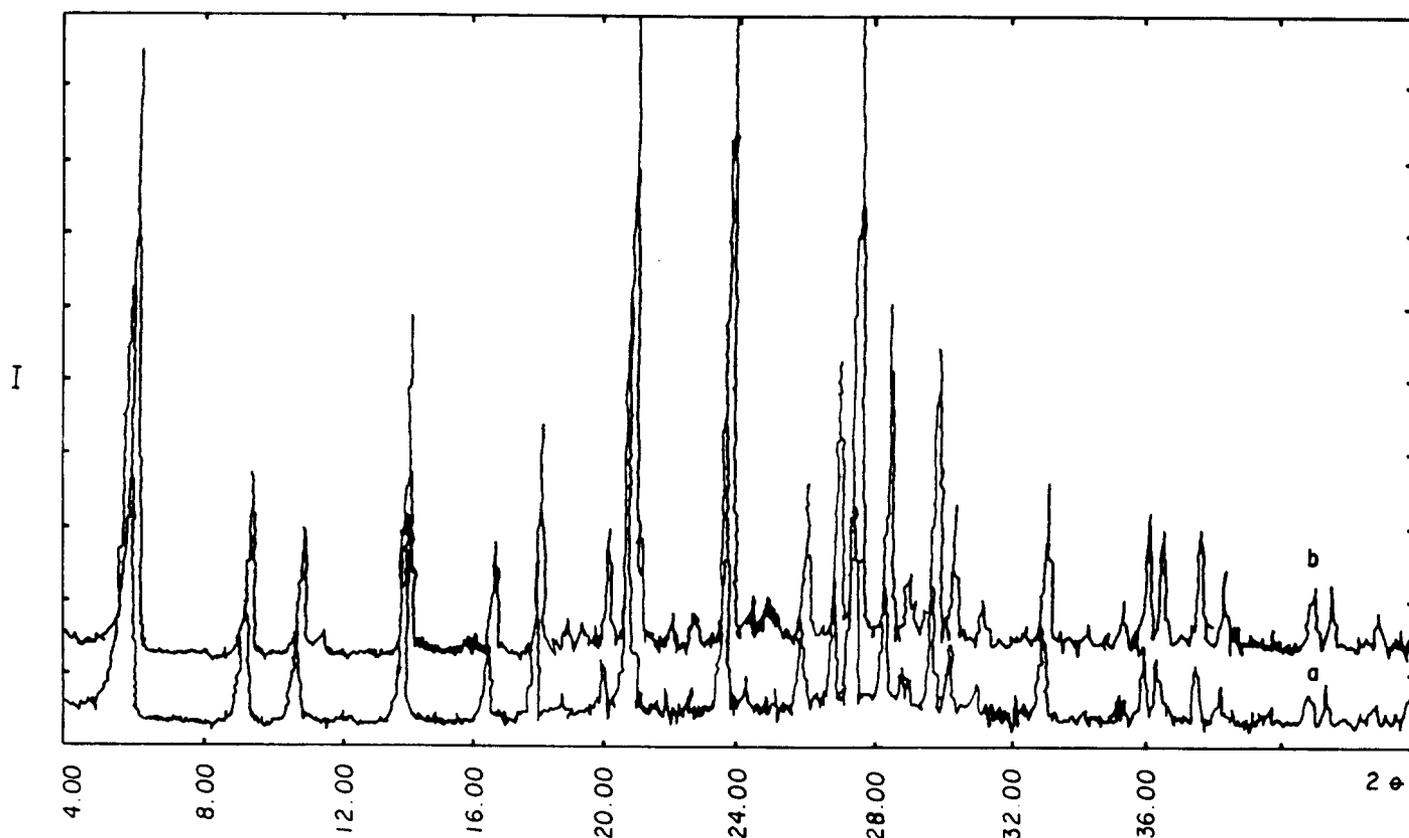


Figura 8.- Difractogramas de la zeolita inicial (a) y de la estabilizada con solución 5N de  $NaCl$  (b).

Se muestran, en la figura 9 los patrones de difracción de rayos X de las zeolitas, y en la tabla 11 los porcentajes de cristalinidad correspondiente.

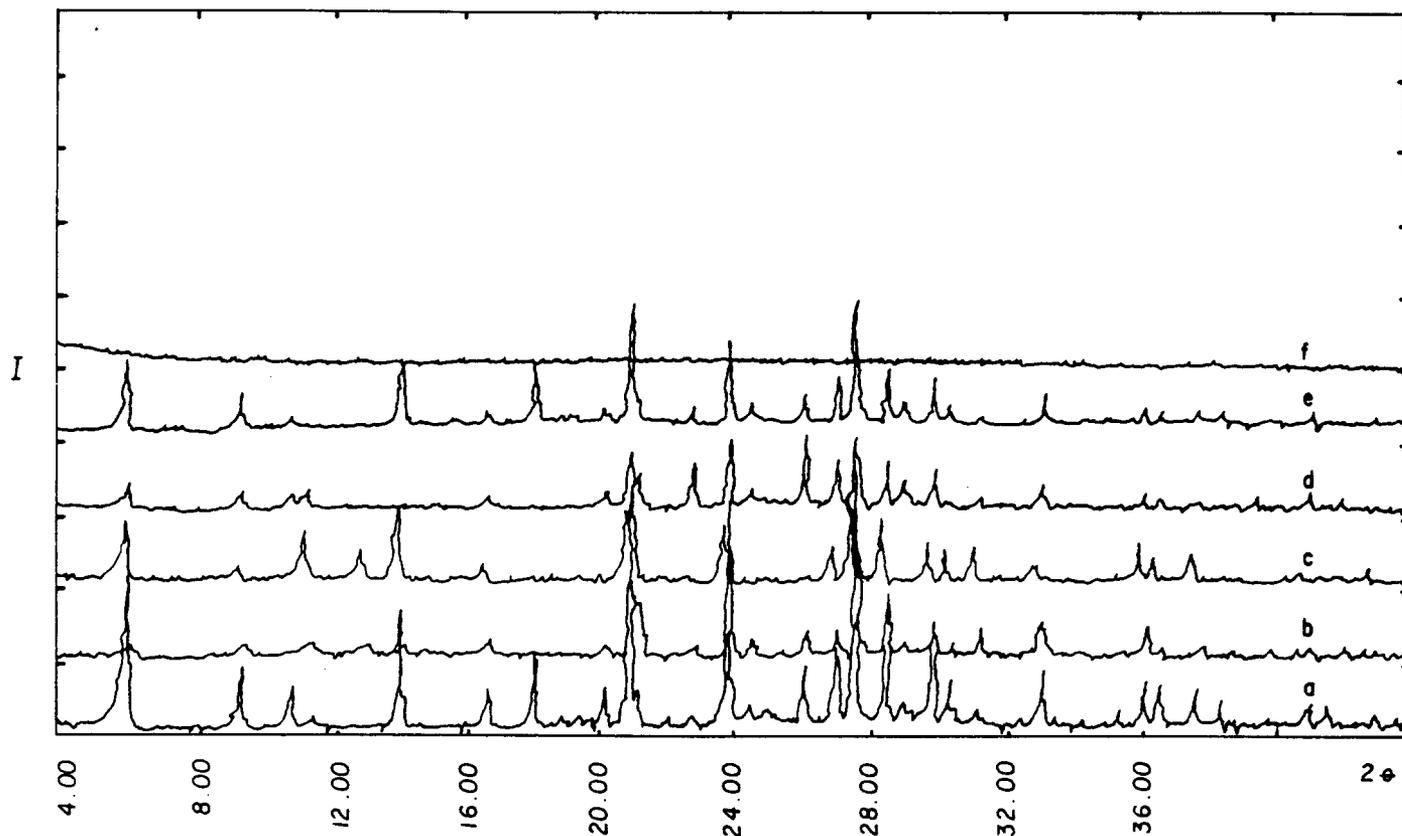


Figura 9.- Difractogramas de las zeolitas estabilizada con (a) una solución 5N de  $NaCl$ , intercambiada (b) con Bario, (c) con Cerio, (d) con Cesio, (e) con Cobalto y (f) con hierro.

La zeolita puesta en contacto con una solución isonormal de  $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O - NaNO_3$  pierde su cristalinidad en un 70% aproximadamente, y presenta en el patrón de difracción de rayos X un pico adicional correspondiente a una distancia interplanar de  $d=6.24 \text{ \AA}$  que se atribuye a un compuesto de cerio no identificado.

Se puede decir que la zeolita tratada con una solución del ion  $Ba^{2+}$ , pierde casi toda la cristalinidad. En el difractograma se observa claramente la aparición de dos nuevos picos ( $d=7.03 \text{ \AA}$  y  $d=6.05 \text{ \AA}$ ) que deben asignarse a una fase cristalina diferente de la zeolita X. Aparentemente se trata de la zeolita  $Na - P^{27,13}$  que se sintetiza durante el tratamiento a partir del aluminosilicato no cristalino.

ION INTERCAMBIADO	% DE CRISTALINIDAD
$Ce^{3+}$	32
$Ba^{2+}$	8
$Co^{2+}$	40
$Cs^+$	17
$Fe^{3+}$	0

Tabla 11.- Porcentajes de cristalinidad de las zeolitas puestas en contacto con soluciones de los iones  $Ce^{3+}$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Cs^+$  y  $Fe^{3+}$ .

La zeolita tratada con el ion  $Co^{2+}$  mantiene en un 40% la cristalinidad, es la zeolita que conserva la cristalinidad en mayor porcentaje, comparada con las demás zeolitas tratadas con los diferentes iones.

La zeolita colocada en la solución de la sal de  $Cs^+$  mantiene sólo en un 20% aproximadamente su cristalinidad, la mitad del valor obtenido con el ion  $Co^{2+}$ . Esta zeolita presenta dos picos adicionales: ( $d = 7.02 \text{ \AA}$ ) asignado a la zeolita  $Na - P$  y el otro ( $d = 5.68 \text{ \AA}$ ) se atribuye a un compuesto de cesio no identificado<sup>(13)</sup>.

En el caso de la zeolita tratada con el ion  $Fe^{3+}$  la cristalinidad se pierde totalmente. En efecto, la red de la zeolita se destruye a pH menores de tres<sup>(8)</sup> y la acidez de este ion, inicialmente, es de pH 2.

### III.2.- SEGUNDO INTERCAMBIO CON IONES $Na^+$

Todas las zeolitas se volvieron a intercambiar con  $Na^+$ .

En efecto ya ha sido reportado que por procesos de intercambio las zeolitas resultantes pueden perder parcial o totalmente la cristalinidad. Aunque la función del catión es únicamente balancear la deficiencia de carga debido al aluminio, la

cristalinidad de la zeolita se altera<sup>(1,2,8,28,32,35,38)</sup>. Por ejemplo la zeolita *A* por difracción de rayos *X* pierde cristalinidad al intercambiarse con el ion  $Ba^{2+}$ <sup>(35)</sup>, pero al intercambiarse nuevamente con  $Na^+$  recobra su cristalinidad hasta un 90%, resultados semejantes encontraron M. Solache et al.<sup>(38)</sup> y A. Rodríguez et al.<sup>(32)</sup> al intercambiar zeolita *Y* con  $Co^{2+}$ .

Por lo tanto en este trabajo se llevó a cabo un segundo intercambio con  $Na^+$  con el propósito de determinar si en todos los casos se recupera la cristalinidad perdida. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 12.

ION INTERCAMBIADO	% DE CRISTALINIDAD
$Ce^{3+}$	72
$Ba^{2+}$	100
$Co^{2+}$	100
$Cs^+$	27
$Fe^{3+}$	0

Tabla 12.- Porcentajes de cristalinidad de las zeolitas intercambiadas con los iones  $Ce^{3+}$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Cs^+$  y  $Fe^{3+}$ , y puestas en contacto con una solución 5N de  $NaCl$  durante ocho días.

La zeolita *X* se había intercambiado inicialmente con cerio, al intercambiarla con sodio recobra parcialmente la cristalinidad (72%). En el difractograma aparecen dos picos adicionales ya observados en las zeolitas intercambiadas con bario y cesio respectivamente, ( $d = 7.17 \text{ \AA}$  y  $d = 6.22 \text{ \AA}$ ) que se deben asignar a la zeolita  $Na - P^{27,13}$ . Al intercambiarse con el ion  $Na^+$  desaparecen los picos adicionales observados anteriormente.

La zeolita tratada con el ion  $Ba^{2+}$  recobra su cristalinidad en un 100%, y además desaparecen completamente los dos picos adicionales presentes en la zeolita

intercambiada con el ion  $Ba^{2+}$ , asignados a la zeolita  $Na - P$ . Este resultado es similar a lo observado por Sherry<sup>(35)</sup> en la zeolita  $A$ , quien con un segundo intercambio con  $Na^+$  obtuvo porcentajes altos en cristalinidad.

La zeolita intercambiada con  $Co^{2+}$  también recupera el 100% de la cristalinidad en el proceso del segundo intercambio con  $Na^+$ . Este resultado es similar a los obtenidos por M. Solache et al.<sup>(38)</sup> y A. Rodríguez et al.<sup>(32)</sup>.

En el caso de la zeolita intercambiada con  $Cs^+$  sólo se recobra el 27% de la cristalinidad. Continúan apareciendo en el difractograma los picos adicionales observados en la zeolita de cesio. Sólo se recuperó un 10% de la cristalinidad perdida.

La tabla 12 muestra que la destrucción de la zeolita tratada con la solución férrica es semejante a la destrucción de la zeolita tratada con  $HCl$  concentrado (tabla 13), es decir con la zeolita destruida completamente. La cristalinidad en las dos zeolitas es cero. En ambos casos es imposible recuperar la cristalinidad de la zeolita a pesar del intercambio con  $Na^+$  (tablas 12 y 13).

MUESTRA	% DE CRISTALINIDAD
a) ZEOLITA TRATADA CON $HCl$	0
b) ZEOLITA TRATADA CON $HCl$ E INTERCAMBIADA CON SODIO	0

Tabla 13.- Porcentaje de cristalinidad de la zeolita  $X$  a) en  $HCl$  concentrado y b) después tratada con  $NaCl$  5N.

### III.3.- SORCION A pH CONTROLADO

En general las zeolitas tratadas con las soluciones radiactivas por las técnicas anteriores (III.1) resultaron ser de baja cristalinidad. Es por esto que se intentaron otras condiciones de intercambio. Los resultados de sorción del ion  $Co^{2+}$  a pH controlado se muestran en la tabla 14 en la que se estudia el efecto de la concentración de la solución y del tiempo de contacto sobre la cristalinidad, manteniendo el pH

constante. Nótese que para un pH 6-7, un tiempo de 1 hora y una concentración de 2.1 meq/5ml, una fracción de la zeolita intercambiada mantiene su cristalinidad (94%). Se escogió este ion debido a que es un ion cuyo comportamiento se ha estudiado ampliamente en otras zeolitas<sup>(2,10,15,28,32,38)</sup>.

CONDICIONES DE INTERCAMBIO	CONC. <sup>(a)</sup> <i>meq</i>	pH	TIEMPO (hrs)	CRISTALINIDAD %	
$NaX + \text{sol.}^{(b)} \text{ de } Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	4.2	5	2	60	
$NaX + \text{sol.}^{(c)} \text{ de } Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	4.2	5	2	55	
$NaX + \text{sol.}^{(b)} \text{ de } Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	4.2	5	24	60	
$NaX + \text{sol.}^{(b)} \text{ de } Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	4.2	6-7	1	55	
$NaX + \text{sol.}^{(d)} \text{ de } Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	2.1	6-7	1	49	94
$NaX + H_2O^{(d)} + Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	2.1	6.5	1	62	
$NaX + Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O^{(e)}$	2.1	6.5	1	76	

Tabla 14.- Porcentajes de cristalinidad de las zeolitas intercambiadas con cobalto variando las condiciones de intercambio. <sup>(a)</sup> Concentración. <sup>(b)</sup> Agua desionizada pH 5. <sup>(c)</sup> Agua desionizada y hervida pH 5. <sup>(d)</sup> Agua desionizada, hervida a pH 7. (Control de pH con  $NaOH$  al 3%. <sup>(e)</sup> La zeolita se mezcló con la sal por 10 minutos y después se le adicionó agua<sup>(d)</sup>.

Controlando el pH en el proceso de sorción se logró conservar la cristalinidad de las zeolitas. Este resultado indica que el pH es un factor muy importante y sus variaciones afectan la cristalinidad de la zeolita más que el tiempo de intercambio y la concentración de la solución.

Establecidas unas mejores condiciones de sorción, es decir, un pH constante de 6.5, un tiempo de contacto de 1 hora y una concentración en la solución de 2.1 meq/5ml, condiciones con las que se logró mantener un alto porcentaje de cristalinidad (76%), se cuantificó en cada caso, por análisis por activación neutrónica la cantidad de sodio y del ion retenido por la zeolita. Los resultados se muestran en la tabla 15.

La zeolita estabilizada con sodio contiene 4.2 meq de  $Na^+$ /g de zeolita (tabla 11). Al ponerla en contacto con la solución de cerio, la zeolita retiene 1.6 meq de  $Ce^{3+}$ /g de zeolita y mantiene 3.4 meq de  $Na^+$ /g de zeolita. Por lo tanto sólo 0.8 meq de  $Na^+$ /g de zeolita se intercambian por  $Ce^{3+}$  y 0.8 meq de  $Ce^{3+}$ /g de zeolita se retienen por precipitación o por hidrólisis<sup>(8)</sup>.

El ion  $Ba^{2+}$  se intercambia en la zeolita sólo en 0.6 meq/g y se encontró que la zeolita contiene 3.3 meq de  $Na/g$ , por lo tanto existe 0.3 meq/g que se intercambian necesariamente con iones  $H_3O^+$ <sup>(8,17,30)</sup>. Sin embargo estas consideraciones son discutibles ya que, como se muestra en la tabla 16, en este caso la cristalinidad, aun en estas condiciones, no se mantiene.

ION INTERCAMBIADO	(meq/g Z)	$Na$ (meq/g Z)	$Na$ NO ENCONTRADO (meq/g Z)
$Ce^{3+}$	1.6	3.4	0.0
$Ba^{2+}$	0.6	3.3	0.3
$Co^{2+}$	1.7	2.4	0.1
$Cs^+$	0.7	3.0	0.5
$Fe^{3+}$	0.8	3.4	0.0

Tabla 15.- Cantidad de sodio y de ion retenido por la zeolita X. El intercambio se hizo a pH 6.5, concentración de la solución 2.1 meq/5ml y tiempo de contacto de 1 hora.

La cantidad de cobalto intercambiado en la zeolita es de 1.7 meq de  $Co^{2+}$ /g. Se encontraron 2.4 meq de  $Na$ /g en la zeolita y por lo tanto la cantidad de iones  $H_3O^+$  en los sitios zeolíticos debe ser de 0.1 meq/g de zeolita.

La zeolita colocada con la sal de cesio contiene 0.7 meq de  $Cs^+$ /g y 3.0 meq de  $Na^+$ /g, y 0.5 meq/g deben ser de iones  $H_3O^+$ .

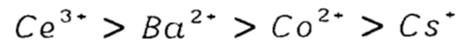
Con estas condiciones se logró intercambiar al ion  $Fe^{3+}$  manteniendo la cristalinidad de la zeolita, tabla 16. Se intercambiaron 0.8 meq de  $Fe^{3+}$ /g de zeolita y quedaron retenidos 3.4 meq de  $Na^+$ /g.

ION INTERCAMBIADO	% DE CRISTALINIDAD
$Ce^{3+}$	84
$Ba^{2+}$	18
$Co^{2+}$	76
$Cs^+$	56
$Fe^{3+}$	94

Tabla 16.- Porcentajes de cristalinidad de las zeolitas puestas en contacto con sal de los iones  $Ce^{3+}$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Cs^+$  y  $Fe^{3+}$ , y controlando el pH.

**CAPITULO IV**  
**DISCUSION DE RESULTADOS**

Discutamos primero el efecto del tamaño del radio iónico en la sorción de los elementos. En general todos los iones estudiados en este trabajo excepto el  $Cs^+$  tienen el tamaño adecuado para ocupar todos los sitios dentro de la zeolita  $X$ , y si no los ocupan es debido a otros parámetros. En efecto, la figura 7 muestra la sorción de los diferentes elementos y se puede observar que el punto máximo está dado por la siguiente secuencia:



Es bien claro que el  $Cs^+$  tiene un radio iónico muy grande y no puede entrar libremente a todos los sitios de la zeolita, sin embargo, su tamaño permite entrar a la gran cavidad. Este efecto del radio iónico explica el comportamiento del ion  $Cs^+$ , sin embargo no explica el comportamiento de todos los demás iones estudiados.

Veamos ahora en forma general cual es el efecto de la carga en la sorción de los iones:

Cuando el catión es divalente, balancea dos sitios catiónicos distorsionando quizás en alguna forma la estructura cristalina de la zeolita. Esto se observa en la pérdida de cristalinidad de las zeolitas intercambiadas con  $Ba^{2+}$  y  $Co^{2+}$  debido probablemente a las grandes distancias internucleares que se deben esperar entre los iones divalentes y los átomos de oxígeno en la red. La cristalinidad se recupera al volver a intercambiar el  $Co^{2+}$  o el  $Ba^{2+}$  con los iones  $Na^+$ . Por otro lado, el comportamiento de estos iones en el proceso de sorción en la zeolita es muy similar, ambos presentan un máximo de sorción y luego se observa un proceso de desorción, debido posiblemente a cambios estructurales en la zeolita o a propiedades químicas del elemento en particular.

Para el caso del ion  $Fe^{3+}$  se observa que existe una destrucción en la estructura de la zeolita, este resultado está de acuerdo con lo que Riley<sup>(33)</sup> menciona respecto a que el efecto mismo de la carga 3+ tiende a destruir la estructura de la zeolita. Así es que los resultados del efecto de carga obtenidos en este trabajo están de acuerdo con aquellos que se encuentran reportados en la literatura.

Es importante tomar en cuenta, además, que los cationes  $Na^+$  pueden intercambiarse por iones  $H_3O^+$ , aunque sea en pequeñas cantidades<sup>(5,8,17,18,30)</sup>.

A pesar de lo anterior, ni los efectos de radio iónico ni los de carga iónica explican todos los resultados obtenidos, por lo que se requiere considerar el comportamiento químico de cada catión en los medios y pH estudiados.

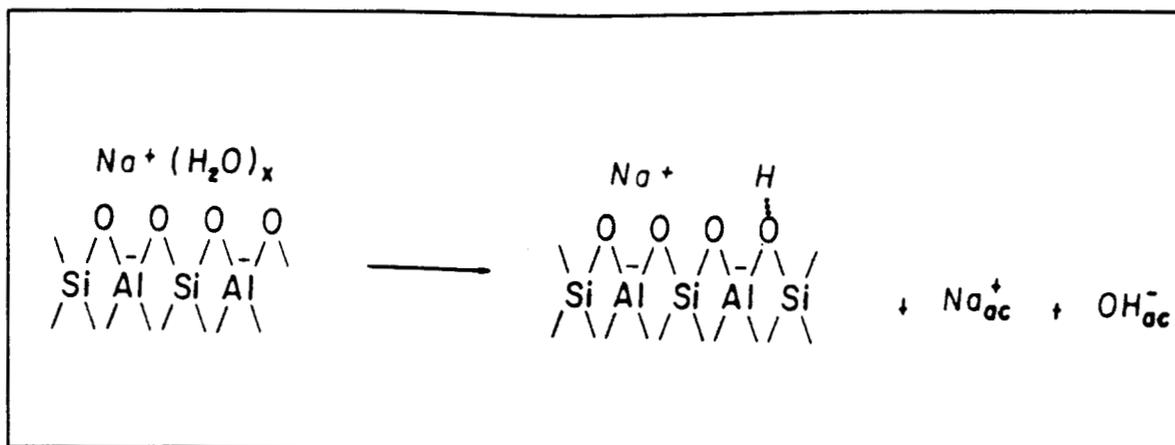
A continuación se discutirá con más detalle la sorción de cada elemento en la zeolita.

La retención del ion  $Ce^{3+}$  podría seguir un mecanismo de intercambio determinado ya que su radio que es semejante al del ion  $Na^+$ . Por lo tanto es de esperarse que el intercambio iónico se facilite. En efecto, el ion  $Ce^{3+}$  hexahidratado tiene un radio iónico de 1.19 Å y el ion sodio hexahidratado de 1.16 Å<sup>(9,11)</sup>.

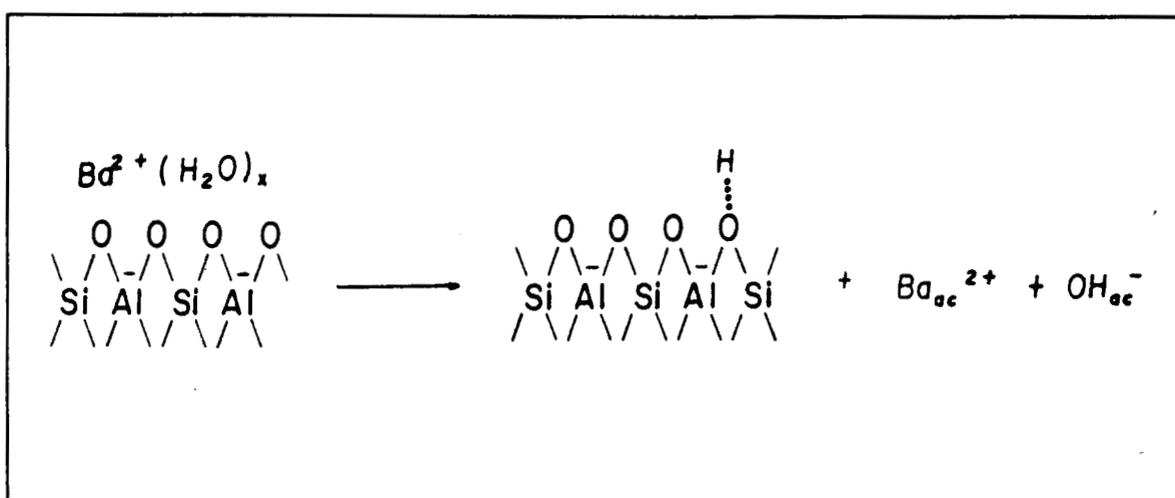
La sorción de  $Ce^{3+}$  en la zeolita (figura 7) (4.8 meq/g) es mayor que la capacidad de intercambio por celda unitaria que es de 4.5 meq de  $Na^+$ /g. De acuerdo con Breck<sup>(8)</sup> sólo un 75% del  $Na^+$  puede intercambiarse por  $Ce^{3+}$ , es decir que en el mejor de los casos 3.1 meq de  $Na^+$  podrían intercambiarse, por iones  $Ce^{3+}$ , que ocupan los sitios  $S_{II}$ ,  $S_{III}$  y  $S_{IV}$ . Por lo tanto, el resto, 1.7 meq, se deben encontrar fuera de la gran cavidad<sup>(23)</sup>. Lo que indica que durante el proceso de sorción no sólo se lleva a cabo el intercambio catiónico sino que el ion cerio se hidroliza<sup>(39,40)</sup> y precipita debido a que la zeolita en solución acuosa tiene un pH de 9<sup>(8)</sup>. En el mecanismo de hidrólisis de los iones trivalentes causado por la zeolita, se forman cuatro grupos hidroxilos por cada seis cationes inicialmente intercambiados<sup>(8)</sup>. De acuerdo con el esquema I.

En el caso del bario, el intercambio en el punto máximo (figura 7) es de 73.5%. A las 72 horas de intercambio se desorbe un 20%. El 26.5% de  $Na^+$  no se intercambia con el ion  $Ba^{2+}$  y esto se debe probablemente a su valencia y su estado de hidratación<sup>(5)</sup>, que son factores que inhiben el acceso a los sitios que se encuentran en los prismas exagonales. En cuanto al tamaño iónico el  $Ba^{2+}$  (1.34 Å) podría tener un comportamiento similar al del  $K^+$  (1.33 Å) ya que son similares. El radio iónico de Pauling del  $Ba^{2+}$  es de 1.34 Å y el del  $K^+$  es 1.33 Å. Sin embargo Barrer<sup>(5)</sup> ya ha reportado que el  $K^+$  se intercambia por completo pero que el  $Ba^{2+}$  sólo se intercambia en un 74% con el  $Na^+$  en la faujasita X (Linde). Este último porcentaje de intercambio es un valor muy similar al que nosotros encontramos.





Esquema II.- Hidrólisis del sodio.

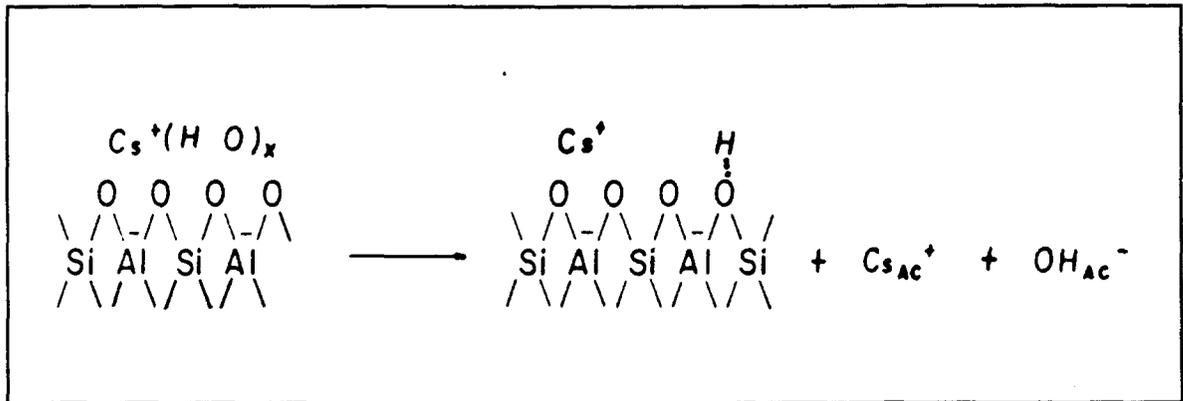


Esquema III.- Hidrólisis del bario.

El ion  $\text{Cs}^+$  sustituye sólo el 48% de los sodios que se encuentran en la zeolita, esto se debe a que el cesio no ocupa todos los sitios intercambiables por problemas estéricos<sup>(8,15)</sup>. El  $\text{Cs}^+$  tiene un diámetro aproximado de 3.38 Å<sup>(15)</sup> y simplemente no logra pasar por las ventanas que dan acceso a los sitios de los prismas exagonales, ya que las ventanas tienen un diámetro libre de 2.4 Å<sup>(8)</sup>. Por lo tanto, los iones  $\text{Cs}^+$  intercambiados deben de estar localizados en los sitios catiónicos más accesibles que son los  $S_{III}$  y  $S_{IV}$  ubicados en la gran cavidad, figura 2. En resumen, los factores que pueden afectar el intercambio del ion  $\text{Cs}^+$  son:

a).- El tamaño del ion  $\text{Cs}^+$  que entra con dificultad en los canales de la zeolita.

- b).- El tamizado del ion puede también estar acompañado de un efecto de exclusión de tamaño. Es decir que no existe más espacio en las cavidades para acomodar los iones  $Cs^+$ .
- c).- La hidrólisis que produce la sustitución del catión por iones hidrógeno o hidronio, que, a su vez, compiten con los iones  $Cs^+$  por los sitios catiónicos. El mecanismo planteado se presenta en el esquema IV.



Esquema IV.- Hidrólisis del cesio.

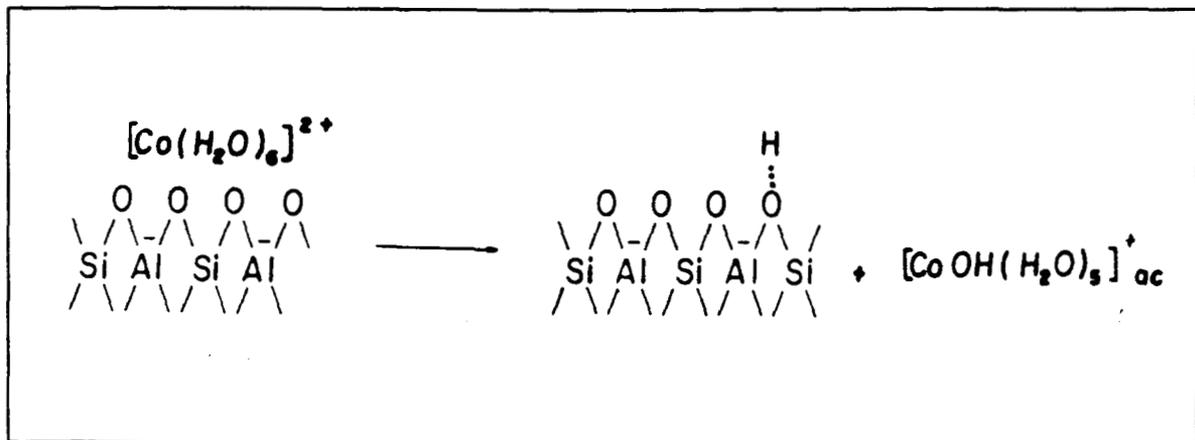
En general cuando se sustituye un átomo monovalente grande como el  $Cs^+$  por uno pequeño como el  $Na^+$ , se lleva a cabo una reacción endotérmica y para aumentar el porcentaje de intercambio el sistema requiere calentamiento. Cuando se intercambia por iones pequeños como  $Ca^{++}$  y  $Sr^{++(5)}$  por  $Na^+$ , la reacción es exotérmica.

En general todos los iones estudiados excepto el ion  $Cs^+$  tienen el tamaño adecuado para ocupar todos los sitios, y si no los ocupan es debido a otros factores como la carga o las propiedades químicas de los iones.

En la zeolita X, se puede decir que los iones sodio se liberan y llevan a cabo un verdadero intercambio con los iones  $Cs^+$ . Además los iones sodio pueden ser intercambiados también por iones hidrógeno o hidronio, llevándose a cabo ambos intercambios.

El ion  $Co^{2+}$  presenta un comportamiento semejante al del ion  $Ba^{2+}$ , presenta un máximo de sorción mucho más definido y después de 5 horas alcanza el equilibrio.

Se ha reportado que el ion  $Co^{2+}$  ocupa los sitios catiónicos de los prismas exagonales ( $S_I$  y  $S_{II}$ ) y que tiende a formar aglomerados de iones  $Co^{2+}$  en la gran cavidad<sup>(4)</sup>. Sin embargo la curva del  $Co^{2+}$  de la figura 7 muestra un máximo bien definido que indica que el  $Co^{2+}$  se empieza a desorber a partir de ese punto. Esto podría explicarse de dos formas: 1º) que las aglomeraciones de iones  $Co^{2+}$  en la gran cavidad pueden salirse con mayor facilidad que de otros sitios, y 2º) que el proceso de hidrólisis que se lleva a cabo en la zeolita permite que los iones hidronios compitan y desplacen a los iones  $Co^{2+}$  de su sitio, ver esquema V.



Esquema V.- Hidrólisis del ion cobalto.

La zeolita tratada con el ion férrico se destruye por efecto del pH, debido a que este ion es un ácido fuerte y a que el hidróxido de hierro se precipita. Esto no permite construir la curva de sorción.

El efecto de diferencia de cargas es muy claro, ya que un ion con carga (+), nada más balancea un sitio y el comportamiento de hidrólisis que presenta es específico. La única excepción es el  $Ba^{2+}$  que se comporta como los iones alcalinos.

En cuanto a los resultados obtenidos para las zeolitas intercambiadas por segunda vez con iones sodio hemos comprobado que los iones  $Ba^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  y  $Ce^{3+}$  se comportan análogamente en la zeolita, su presencia hace que la zeolita pierda parte de su cristalinidad, pero, al intercambiarse con iones sodio, la zeolita recupera la cristalinidad hasta un 100% en el caso de los iones divalentes y hasta un 72% en el

caso del ion  $Co^{3+}$ . Son iones de familias completamente diferentes y por consiguiente su comportamiento también y sin embargo tienden a presentar un comportamiento similar.

En cuanto al  $Fe^{3+}$  la zeolita se destruye completamente y no se recupera al volver a tratar esa zeolita con  $NaCl$ .

Los valores más altos de la cristalinidad (mayor que 60%) sólo se consiguieron a  $pH > 5$ . Desde el momento de preparar las soluciones, el pH debe controlarse ya que el agua desionizada tiene un pH de 5, que se mantiene al preparar la solución de nitrato de cobalto. El pH de la zeolita en agua es de 7.5. Al poner en contacto las soluciones, inicialmente, el pH es de 6.5, que enseguida sufre un cambio drástico hasta 5, valor que se mantiene a lo largo del intercambio. Este desajuste de pH podría justificar la parcial destrucción de la red de las zeolitas.

De los resultados que se muestran en la tabla 14, se comprueba claramente que variando el pH, el tiempo de intercambio, la concentración y las condiciones en que se lleva a cabo el intercambio, se logra conservar la cristalinidad de las zeolitas hasta un 76%.

Tomando en cuenta los estudios publicados<sup>(16,19,12)</sup>, se establecieron condiciones experimentales para lograr mantener la cristalinidad de la zeolita e intercambiar el ion  $Fe^{3+}$ .

En la pérdida de cristalinidad influye ampliamente el tipo de ión, porque el ion provoca una modificación estructural al grado de que pueden aparecer nuevos picos en el difractograma de rayos X, ( $d \approx 7.14 \text{ \AA}$  y  $d \approx 6.19 \text{ \AA}$ ) que se pueden asignar a una zeolita P ( $Na - P$ ). Esta modificación, aparentemente, no depende de que el ion sea mono, di o trivalente, o del tamaño del mismo, ni de las condiciones en que se lleve a cabo el intercambio. Tampoco guarda relación alguna con los sitios que ocupa cada ion.

## **CONCLUSIONES**

Los resultados obtenidos en este trabajo mostraron que son varios los procesos por medio de los cuales se sorben los iones  $Cs^+$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $Ce^{3+}$   $Fe^{3+}$  en la zeolita X.

En particular, la baja sorción del  $Cs^+$  (1.6 meq/g de zeolita) se explica por un efecto de radio iónico. El  $Cs^+$  es muy grande y no puede acceder a todos los sitios de intercambio de la zeolita. La forma de la curva está de acuerdo con la que se suele encontrar en la bibliografía, es decir que la sorción se debe a un proceso de intercambio catiónico. En los otros iones no se observó ningún efecto del tamaño del radio iónico, ya que todos ellos son suficientemente pequeños y pueden acceder a todos los sitios de intercambio de la zeolita.

También se observó un efecto de la carga del ion con los iones divalentes. En estos casos, además de un efecto considerable del pH, se encontró una pérdida de cristalinidad parcial de la zeolita al ponerla en contacto con la solución de los iones divalentes  $Ba^{2+}$  y  $Co^{2+}$ . Sin embargo, cuando estos sólidos fueron tratados de nuevo con  $NaCl$  para eliminar el  $Ba^{2+}$  y  $Co^{2+}$ , volvieron a recuperar su cristalinidad. Por lo tanto, la pérdida de cristalinidad durante el intercambio con cationes divalentes, se debe atribuir a la formación de un estado microcristalino.

En los iones trivalentes no se pudo observar este efecto. En general en los procesos de sorción a pH controlado la pérdida de cristalinidad fue pequeña.

Se comprobó que en la sorción, además del radio iónico y de la carga, intervienen otros parámetros, como el pH, y que los mecanismos de sorción pueden ser diferentes. La retención de los iones depende principalmente de las especies químicas presentes durante el proceso de sorción y el pH del medio. Este es el caso del  $Ce^{3+}$  que se retiene en mayor grado que los otros iones, ya que son dos las formas de sorción: por intercambio catiónico y por precipitación sobre la zeolita.

Sin control de pH, en todos los casos se destruye la red cristalina de la zeolita en mayor o menor grado. A pH controlado se logró mantener la cristalinidad de la zeolita, pero el porcentaje de sorción no aumentó. En el caso particular del ion  $Fe^{3+}$ , la red de la zeolita se destruye en su totalidad pero al controlar el pH la zeolita

mantiene su cristalinidad hasta un 94%. El parámetro determinante en la retención del ion  $Fe^{3+}$ , es, por lo tanto, el pH y está, desde luego, relacionado con la acidez propia de este ion.

Finalmente se encontró que la zeolita  $X$ , provoca la hidrólisis de los iones, originando iones  $H_3O^+$  que compiten por los sitios catiónicos.

En el caso de los iones divalentes se observaron, curvas de sorción poco usuales: primero una sorción rápida seguida de un proceso de desorción debido posiblemente a procesos de hidrólisis.

## **BIBLIOGRAFIA**

- 1.- Aguirre C. C. E., "Estudio de zeolitas de hierro por el efecto Mössbauer y la Resonancia Paramagnética Electrónica". Tesis de Licenciatura. Toluca Méx. (Marzo de 1993).
- 2.- Arellano V. F., García I. and Solache-Ríos M., J. Rad. and Nucl. Chem. Letter. (en prensa)
- 3.- Baes C. F. and Mesmer R. E., "The Hydrolysis of Cations", John Wiley and Sons Inc., (1976).
- 4.- Baker D. M., Godber J. and Ozin A. G., J. Am. Chem. Soc., 107, 3033, (1985).
- 5.- Barrer R.M., Rees L.V.C. and Shamsuzzoha M., J. Inorg. Nucl. Chem., 28, 629, (1965).
- 6.- Bekkum H. V., Flanigen E. M. and Jansen J.C., "Introduction to zeolite and Practice", Elsevier Science. Publishers B. U. Amsterdam, (1991).
- 7.- Bosch P. y Schifter I., "La zeolita una piedra que hierve". Colección La Ciencia desde México. No.55, FCE- SEP-CONACYT, México D. F., (1988).
- 8.- Breck D., "Zeolite Molecular Sieves", Wiley Interscience. New York, (1974).
- 9.- Burgess J., "Ions in solution". Basic Principles of chemical Interactions. John Wiley and Sons. New York, (1987).
- 10.- Carrera L. M., Gómez S., Bosch P. and Bulbulian S., Zeolites, 13, 622, (1993).
- 11.- Cotton F. A. "Química Inorgánica", Ed. Limusa, México D. F., (1981).
- 12.- Delgass W. N., Garten R. L. and Boudart M., Chem. Phys., 50, 4603, (1969).
- 13.- Diffraction Data Cards JCPDS, USA, (1974).
- 14.- Dyer A. and Sheshenia M., J. Inorg. Nucl. Chem., 40, 99, (1978).
- 15.- Erten H. N., Aksoyoglu S. and Göktürk H., Radiochemical Acta, 4445, 147, (1988).
- 16.- Evimiridis N. P., Inorg. Chem. 25, 4362, (1986).
- 17.- Franklin K. R. and Townsend R. P., J. Chem. Soc., Faraday Trans. 84, 1, 2755, (1988).
- 18.- Gal J. I. and Radovanov. P., J. Chem. Soc., Faraday Trans. 71, 1, 1671, (1975).

- 19.- Gao Z. and Rees L. V. C., *Zeolite*, **2**, 72, (1992).
- 20.- Gianetto G. P., "Zeolitas Características, Propiedades y Aplicaciones Industriales". Ed. Innovación Tecnológica. Caracas, Venezuela. (1990).
- 21.- García I., Solache-Rios M., Bosch P. and Bulbulian S., *J. Phys. Chem.*, **97**, 1249, (1993).
- 22.- Jiménez-Reyes M., *Ciencia y Desarrollo*, **23**, 79, (1978).
- 23.- Kim G., Kompany T., Ryoo R., Ito T. and Fraissard J., *Zeolites*, **14**, 427, (1994).
- 24.- Larsen E. M., "Elementos de Transición", Ed. Reverté S.A. Barcelona, España, (1972).
- 25.- Lederer C. M., Hollander J. M. and Perlman I., "Tables of isotopes", John Willey and Sons, INC., (1968).
- 26.- López C., "Análisis por activación". Curso Internacional de entrenamiento del OIEA sobre la aplicación de técnicas analíticas nucleares en recursos energéticos fósiles. Noviembre (1990), México D. F.
- 27.- Meier W. M. and Olson D. H., "Atlas of Zeolite Structure Types". Published on Behalf of the Structure Commission of the International Zeolite Association", Butterworth-Heinemann, Stoneham, MA, USA, (1992).
- 28.- Nava M. I., "Intercambio de Cobalto y Cadmio en zeolita X". Tesis de Licenciatura. Toluca, Méx. ( Por sustentarse).
- 29.- Navarrete M. y Cabrera L., "Introducción al estudio de los radioisótopos". Compañía Federal de Electricidad. México D. F., (1979).
- 30.- Olguín G. M. T., "Fijación de uranio y productos de fisión del uranio 235 en arcillas y zeolitas". Tesis de Doctorado en Ciencias. U.A.M.-I., México, D. F. (Junio de 1994)
- 31.- Lai P. P. and Rees L. V. C., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **72**, 1809, (1975)
- 32.- Rodríguez A., Solache-Rios M. J., García I., Bosch P. and Bulbulian S., (enviado para publicarse).
- 33.- Riley E. P. and Seff K., *Inorg. Chem.*, **13**, 1355, (1974).

- 34.- Rosskill Information Services LTD. "Economy of the Zeolites", 1a. Edición (Agosto 1983).
- 35.- Sherry S. H., J. Phys. Chem. 70, 4, 322, (1966).
- 36.- Smith J. V., "Zeolite Chemistry and Catalysis", ACS Monograph 171 (J. Rabo Ed.) Washington D. C., (1976).
- 37.- Smith J.V., Zeolites, 4, 309, (1984).
- 38.- Solache-Rios M. J. y García I., Comunicación Personal.
- 39.- Subotic' B. and Bronic' J., J. Rad. and Nucl. Chem. 102, 2, 465, (1986).
- 40.- Védrine J. C. and Wicker G., Chem. Phys. Letters. 45, 3, 543, (1977).