

Universidad Autónoma del Estado de México

Facultad de Química



Intercambio de Cobalto y Cadmio en Zeolita X

TESIS

Que para obtener el título de :

QUIMICO

PRESENTA:

Israel Nava Maldonado

Toluca, México.

Noviembre de 1994

1115-111-14450

Universidad Autónoma del Estado de México

Facultad de Química



Intercambio de Cobalto y Cadmio en Zeolita X

TESIS

Que para obtener el título de :

QUÍMICO

PRESENTA:

Israel Nava Maldonado

Toluca, México.

Noviembre de 1994

DEDICATORIA

A MI MADRE:

**QUE CON SU EJEMPLO Y CARIÑO ME HA IMPULSADO
SIEMPRE A SEGUIR ADELANTE**

A MIS HERMANAS:

POR EL APOYO Y CARIÑO QUE SIEMPRE ME BRINDAN

A MIS TIOS:

**CUYO EJEMPLO REPRESENTA PARA MI EL PROGRESO DE
GENTE TRIUNFADORA**

AGRADECIMIENTOS

A DIOS

POR ILUMINAR MI CAMINO

DR. MARCOS SOLACHE RIOS

Y

QUIM. IRMA GARCIA SOSA

**ASESOR DE MI TESIS, SIN CUYA AYUDA Y APOYO NO HUBIERA
SIDO POSIBLE ESTE TRABAJO.**

A LOS MIEMBROS DEL JURADO

**POR SU BUENA DISPOSICION Y GRAN PROFESIONALISMO EN
LA REVISION DE ESTE TRABAJO**



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

DEPENDENCIA: SECRETARÍA ACADÉMICA
(E.V. PROFESIONAL)
OFICIO No. 124/74

POLANCA, MÉXICO
14 DE MARZO DE 1974.

P. DE QUÍM. ISRAEL NAJA MALDONADO.
FACULTAD DE QUÍMICA, U.A.E.M.
P R E S E N T E.

La Secretaría Académica de la Facultad, comunica a usted que el Jurado de su Evaluación Profesional estará formado por:

QUÍM. TELESFORO JESUS MORALES JUAREZ.
PRESIDENTE

M. EN C. FERNANDO UREÑA NUÑEZ.
SECRETARIO

QUÍM. MARIA DE LOS DOLORES ARCE GRANADOS.
PRIMER VOCAL

QUÍM. URIEL DE LA ROSA ALVARADO.
SEGUNDO VOCAL

QUÍM. ESTHER ROMERA TORRES.
TERCER VOCAL

QUÍM. VICENTE BOALAMOS CHOMBO.
CUARTO VOCAL

I.Q. ROSALVA LEAL SILVA.
QUINTO VOCAL

PATRIA, CIENCIA Y TRABAJO




Q.F.B. JOSE BENITO SAMANO NAJERA
SECRETARIO ACADÉMICO

U. A. E. M.
FACULTAD DE QUÍMICA
SECRETARÍA ACADÉMICA

c.c.p. PD. GUADALUPE MUNGUIA REYES
JEFE DE CONTROL ESCOLAR.

INDICE

Introducción pag. 1

CAPITULO I

1.	Generalidades.	3
1. 1.	Silicatos cristalinos.	3
1. 2.	Zeolitas.	9
1. 2. 1.	Zeolita X.	10
1. 3.	Los cationes en la zeolita.	14
1. 4.	Cobalto y cadmio.	15
1. 4. 1.	Propiedades químicas del cobalto.	15
1. 4. 2.	Propiedades químicas del cadmio.	17
1. 4. 3.	Reacción de intercambio catiónico.	21
1. 5. 1.	Reactor nuclear Triga Mark III.	26
1. 5. 2.	Análisis por activación neutrónica.	29

1. 5. 3.	Difracción de rayos X.	34
----------	------------------------	----

CAPITULO II

2.	Parte experimental.	
2. 1.	Equipo.	36
2. 2.	Materiales utilizados.	36
2. 3.	Procedimiento experimental.	37
2. 3. 1.	Acondicionamiento de la zeolita.	37
2. 3. 2.	Caracterización de la zeolita.	37
2. 3. 3. 1.	Isotermas.	43
2. 3. 3. 2.	Intercambio catiónico.	44
2. 3. 3. 2. 1.	Concentración diferente de cadmio.	44
2. 3. 3. 2. 2.	pH diferente.	44
2. 3. 4.	Difracción de rayos X.	45

CAPITULO III

3.	Resultados y discusión.	
3. 1.	Caracterización.	46
3. 2.	Isotermas.	47
3. 3.	Intercambio iónico con cobalto.	51
3. 4.	Intercambio iónico con cadmio.	51
3. 5.	Difracción de rayos X.	52
4.	Conclusiones.	63
5.	Bibliografía.	64

RESUMEN

El creciente desarrollo industrial ha contribuido al deterioro ambiental, en donde, los efluentes se ven cada día contaminados con elementos tóxicos tales como: mercurio, cromo, plomo y cadmio entre otros.

Para la separación de estos elementos se han empleado procesos de sorción, en donde se requiere que el sorbente tenga suficiente estabilidad como la que presentan las zeolitas, las cuales, además son selectivas y tienen marcada capacidad de sorción.

En este trabajo se estudió el comportamiento de sorción de cobalto y cadmio en solución en zeolita X. Los intercambios iónicos se llevaron a cabo a diferentes concentraciones de cadmio y cobalto con diferente pH. El contenido de cobalto y sodio en las muestras intercambiadas se determinó mediante activación neutrónica.

De los resultados obtenidos se encontró mayor selectividad para cadmio que para cobalto en la zeolita X.

INTRODUCCION

Es evidente que grandes cantidades de cadmio se movilizan constantemente a través de las actividades del hombre. Con la industrialización, se han detectado elevadas concentraciones de cadmio en algunos vegetales y animales. A pesar de que aún no se hacen patentes los daños que éste provoca en los ecosistemas, algunas especies animales se encuentran en peligro; por lo que se debe prestar atención a estas tendencias y se deben tomar medidas para reducir, hasta donde sea posible, la liberación constante de cadmio a la atmósfera(1).

La existencia en efluentes industriales de elementos tóxicos como el cadmio o cobalto radiactivo proveniente de desechos radiactivos de instalaciones nucleares ha dado como resultado el estudio de la sorción de estos elementos en algunos minerales como algunas zeolitas y arcillas (2,3).

Las zeolitas y las arcillas son aluminosilicatos cristalinos que han despertado gran interés en la sorción de elementos debido a su bajo costo, su selectividad y marcada capacidad de sorción.

En este trabajo se estudió el comportamiento de sorción de cobalto y cadmio en solución utilizando a la zeolita X.

Se observó que en el intercambio ocurren dos procesos: desplazamiento de los iones de cadmio o cobalto por iones sodio, y el otro es el intercambio de los iones de cadmio o cobalto con iones hidronio.

Se observó que la zeolita X tiene una mayor selectividad para los iones de cadmio que para los de cobalto.

CAPITULO I

1. GENERALIDADES.

1.1. SILICATOS CRISTALINOS.

La unidad fundamental y la estructura de los aluminosilicatos son los grupos tetraédricos $(AlO_4)^{5-}$ y $(SiO_4)^{4-}$, éstos están formados por un átomo de silicio o aluminio situados en el centro con cuatro átomos de oxígeno dispuestos simétricamente en la dirección de las valencias del silicio o aluminio. La unión de estos elementos es de naturaleza covalente-iónica, con el predominio del carácter covalente (figura 1). Además existen unidades primarias de construcción constituidas por anillos formados por 4, 6 y 8 tetraedros así como también poliedros formados por la unión de anillos de 4 y 6 tetraedros principalmente (figura 2), posteriormente estas unidades forman construcciones secundarias más complejas (figura 3) que a su vez se unen para formar la estructura característica de cada zeolita.

Los aluminosilicatos presentan estructuras complejas debido a las muy variadas formas en que se enlazan los tetraedros entre sí, pueden agruparse y disponerse en la red cristalina de modo muy diverso para quedar saturados en cada caso por los cationes apropiados, sin embargo se ha conseguido establecer los siguientes grupos de estructura (figura 4):

a) Mesosilicatos: tetraedros de $(\text{SiO}_4)^{4-}$ independientes entre sí y unidos por cationes.

b) Sorosilicatos: son unidades de dos tetraedros.

c) Ciclosilicatos: tres, cuatro ó seis tetraedros unidos entre sí.

d) Inosilicatos: los tetraedros de $(\text{SiO}_4)^{4-}$ se unen entre sí en forma de cadenas simples o dobles.

e) Filosilicatos: estos silicatos se forman por una polimerización en dos direcciones, generando de este modo una capa plana de anillos hexagonales de tetraedros, cuya unidad estructural es $(\text{Si}_4\text{O}_{10})_n^{4-}$. Estas capas pueden unirse entre sí mediante cationes formando enlaces muy fuertes y originando estructuras características. La distribución interna da lugar a una secuencia estratificada, por lo que su aspecto es laminar.

f) Tectosilicatos: en esta estructura los tetraedros se unen entre sí compartiendo un átomo de oxígeno. Esta unión es en forma tridimensional.

Las zeolitas pertenecen a este último grupo (2,4,5).

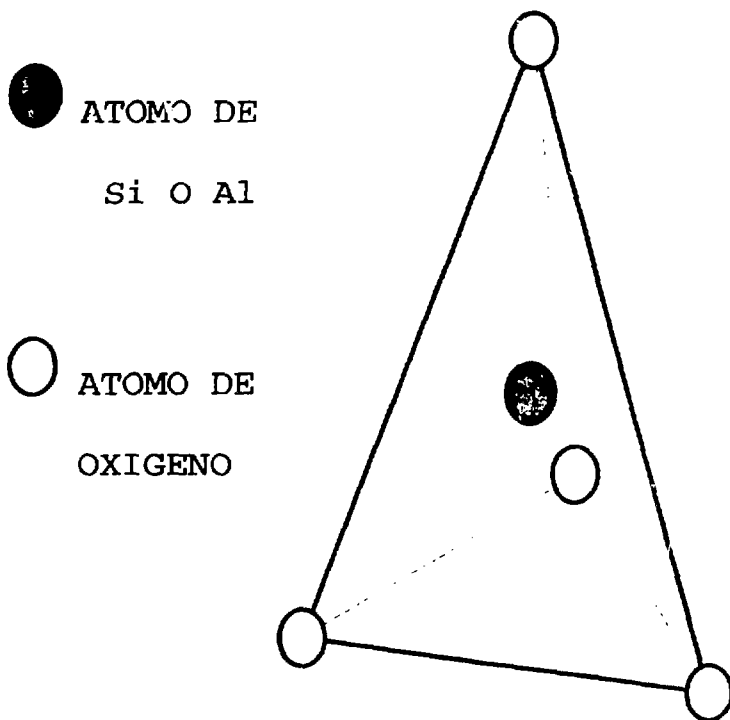


Figura 1

Unidad fundamental de construcción.

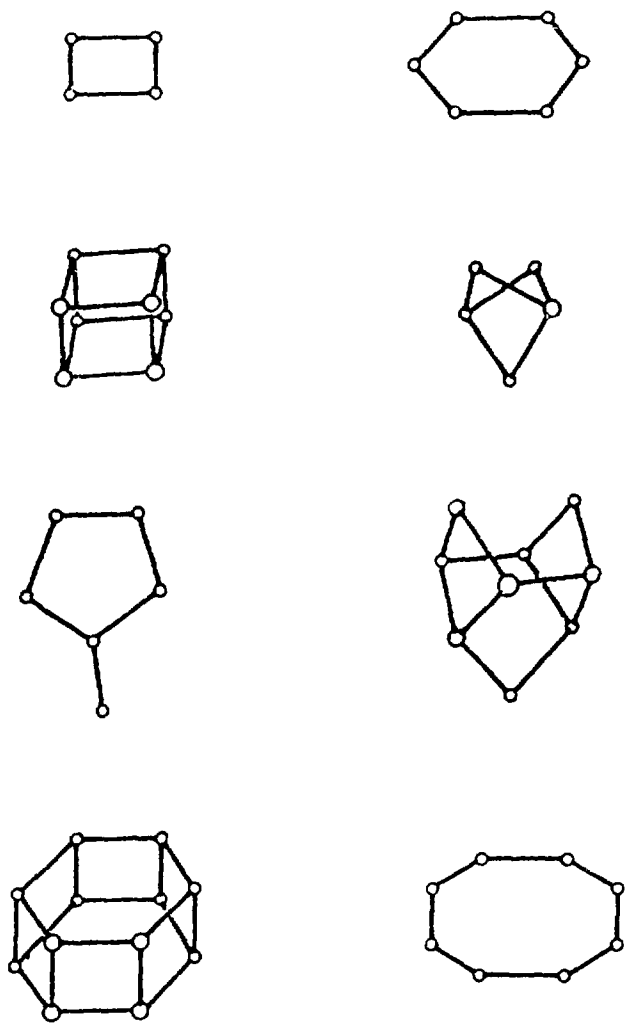
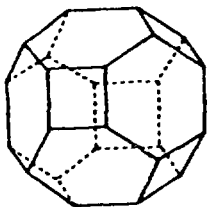
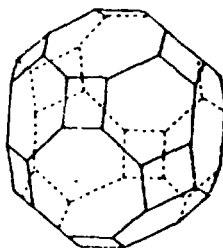


Figura 2

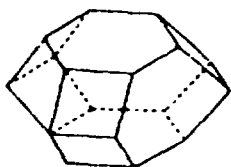
Unidades primarias de construcción en aluminosilicatos



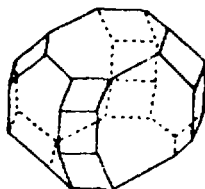
β



α



ϵ



γ

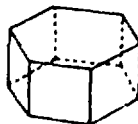
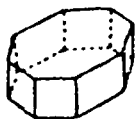


Figura 3

Unidades secundarias de construcción en aluminosilicatos


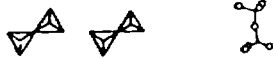
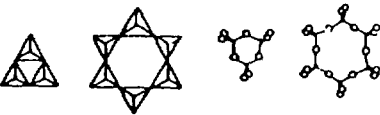
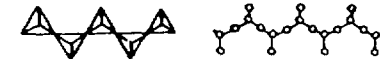
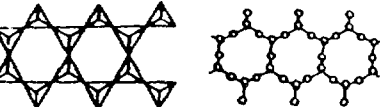
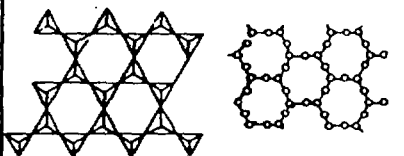

SILICATOS	GRUPOS ESTRUCTURALES	REPRESENTACION DIAGRAMATICA DE LA ESTRUCTURA	RELACION O: SI	UNIDAD Si-O y CARGA	EJEMPLOS
NEO SILICATOS	INDEPENDENTES		4:1	$(SiO_4)^{4-}$	OLIVINO
SORO SILICATOS	DOBLES		7:2	$(Si_2O_7)^{6-}$	AKERMANITA
CICLO SILICATOS	ANILLOS		9:3	$(Si_3O_9)^{6-}$ $(Si_6O_{18})^{12-}$	BEHNTOPITA BERILO
1MO-SILICATOS	CADENAS SIMPLES		3:1	$(SiO_3)_n^{2-}$	PIROXENO
SILICATOS	CADENAS DOBLES		11:4	$(Si_4O_{11})_n^{6-}$	ANFIBOLES
FILLO SILICATOS	HOJAS		5:2	$(Si_4O_{10})_n^{4-}$	MICA
TECTO SILICATOS	REDES TRIDIMENSIONALES		2:1	$(SiO_2)_n^0$	CUARZO

Figura 4

Clasificación de las zeolitas de acuerdo a su estructura

1.2. ZEOLITAS.

Las zeolitas son aluminosilicatos que poseen cavidades en su estructura de 6 a 12 Å, en las cuales pueden alojarse diversos iones y moléculas de agua, que interactúan con las cargas negativas de la estructura, lo que permite un intercambio iónico y una deshidratación reversible. Su clasificación está en función de su estructura y propiedades fisicoquímicas.

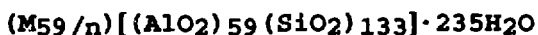
La estructura de las zeolitas se considera como un tamíz. Así, si un gas se compone por 2 tipos de moléculas, uno con un diámetro más grande que el otro y si el diámetro de la cavidad es de tamaño intermedio entre los diámetros de las moléculas del gas, sólo las moléculas pequeñas quedarán atrapadas en la zeolita.

La presencia de los átomos de aluminio en las zeolitas origina una deficiencia de carga eléctrica y produce centros ácidos que generalmente son neutralizados con iones sodio, que pueden ser intercambiados por otros cationes como cadmio o cobalto(6,7,8,9).

1.2.1. ZEOLITA X.

Normalmente sintetizada en forma sódica presenta una relación Si / Al de 1 a 1.5. Pertenece al sistema cúbico y cuando está completamente hidratada y en forma sódica tiene un parámetro de celda unitaria de 25 a 24.18 Å. Hay 192 tetraedros por celda unitaria. Pertenece al grupo de las faujasitas. Su estructura es sorprendentemente estable y rígida de hecho son las zeolitas más "huecas" de todas pues cerca del 50% del volumen de los cristales deshidratados de las zeolitas faujasitas es espacio vacío, el cual se llena de agua cuando la zeolita se encuentra al aire.

La composición química está dada por:



en donde M es un catión de valencia n.

Pertenece al sistema cúbico, en particular al grupo C₆-C₆. Su estructura cristalina se describe a través de la unión de dos tipos de poliedros :

-un prisma hexagonal formado por la unión de dos cadenas de 6 miembros cada una.

-un octaedro truncado formado por la combinación de 24 tetraedros conocido como caja β o caja sodalita (figura 5a).

La unión de cajas sodalitas por cuatro de sus caras hexagonales con los dobles anillos de 6 tetraedros conduce a un poliedro que encierra la cavidad conocida como " cavidad α " de diámetro interno igual a 12.4 Å. La combinación de estas cavidades α con las cavidades β origina la estructura final de la zeolita X (figura 5 b):

Con respecto a los cationes de compensación se han propuesto varias nomenclaturas para designar su localización dentro de la estructura. La más utilizada es aquella que distingue cuatro posiciones diferentes (figuras 5a y 5b):

- los sitios S(I) localizados en el centro de los prismas hexagonales.

- los sitios S(I') situados dentro de las cajas sodalitas y cercanos a la base de los prismas hexagonales.

- los sitios S(II) situados en el mismo eje que los precedentes pero localizados en las supercajas.

- los sitios S (II') simétricos a los precedentes, en relación al plano de las caras hexagonales de las cajas sodalitas(5).

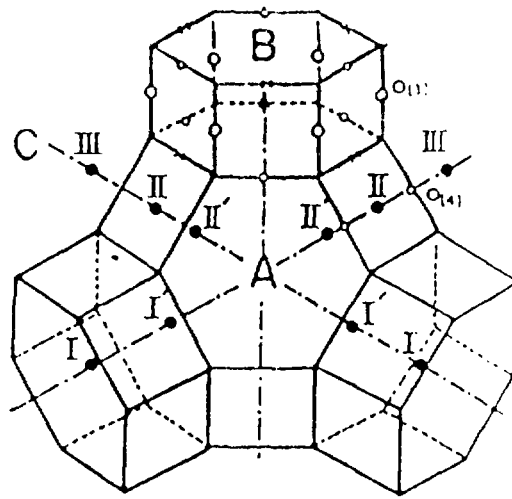


Figura 5a

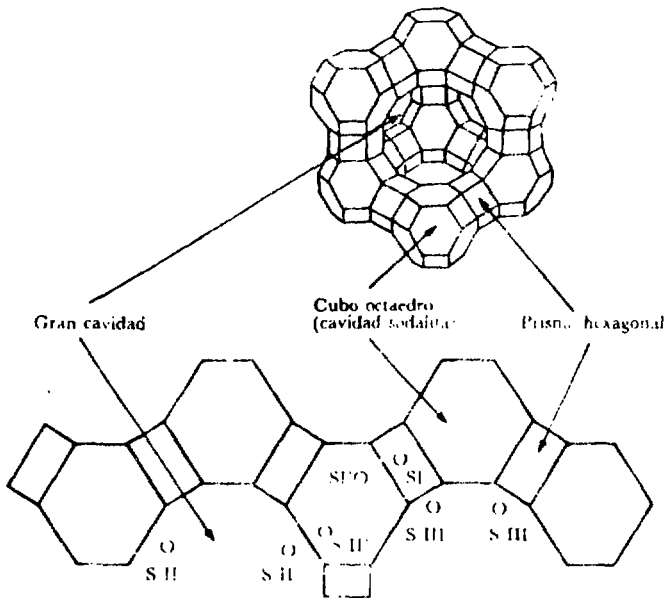


Figura 5b

Posición de los sitios catiónicos

1.3. LOS CATIONES EN LA ZEOLITA.

Los cationes están distribuidos dentro de los mismos sistemas de poro que el agua zeolítica. Como resultado de su estructura abierta, los cationes, así como el agua zeolítica, pueden ser movibles. Sin embargo, a diferencia del agua, los cationes no pueden dejar el cristal al menos que sean reemplazados por el equivalente electroquímico de otros cationes, ya que la neutralización de la carga aniónica de la estructura del aluminosilicato se debe mantener.

En la forma homoiónica de la zeolita, expresada como A-Z, en la que A es el catión y Z es la estructura aniónica, los cationes A y sus lugares dentro de la zeolita se distribuyen entre los sitios catiónicos.

Además, si los cristales de la zeolita son bañados con una solución que contenga los cationes A, B, etc., habrá un equilibrio entre el intercambio de iones en la estructura y la solución externa.

El equilibrio en cada caso será influenciado por la temperatura y por el grado de hidratación o deshidratación de los cristales. El contenido de agua cambia cuando no hay solución externa, en estos casos, los cambios en la temperatura pueden cambiar el contenido de agua de tal forma que la distribución de cationes se puede alterar (10,11).

1. 4. COBALTO Y CADMIO.

1. 4. 1. PROPIEDADES QUIMICAS DEL COBALTO.

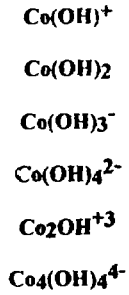
El cobalto pertenece al grupo VIII B de la tabla periódica. Se encuentra normalmente asociado con el níquel en los minerales.

El cobalto posee dos estados de oxidación importantes, 2+ y 3+. Las sales cobaltosas son normalmente rojas o rosadas. Al deshidratarlas parcialmente viran a azul⁽¹²⁾. En soluciones acuosas que no contienen agentes complejantes, la oxidación a Co^{3+} es poco probable. En solución acuosa el ión Co^{3+} es relativamente inestable, ésto se pone en evidencia por la escasez de sales simples, mientras que el Co^{2+} forma sales en abundancia⁽¹³⁾.

Los productos de hidrólisis del ión Co^{2+} en solución acuosa son los siguientes: $[\text{Co}(\text{OH})]^{1+}$, $\text{Co}(\text{OH})_2$, $[\text{Co}(\text{OH})_3]^{1-}$, $[\text{Co}(\text{OH})_4]^{2-}$, $[\text{Co}_2\text{OH}]^{3+}$ y $[\text{Co}_4(\text{OH})_4]^{4+}$ (figura 6).

La existencia de cada uno de estos complejos depende del pH y de la concentración.

De la figura 6 cabe hacer notar que en el intervalo de pH de 0 a 7, la única especie presente en solución es $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ (14).



**COMPORTAMIENTO DE LOS PRODUCTOS DE HIDROLISIS DEL
 Co^{2+} CON EL pH**

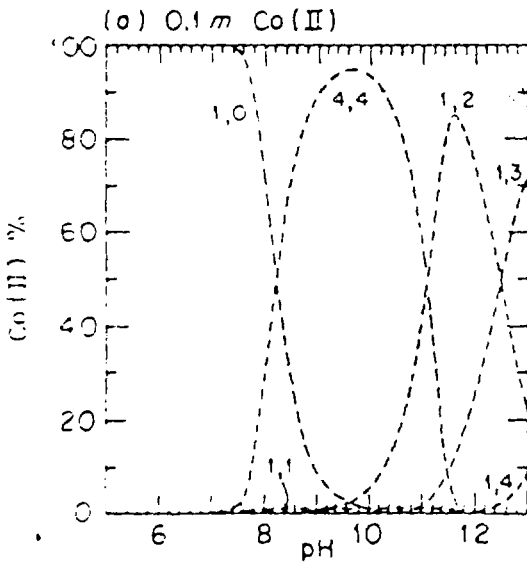
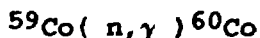


Figura 6

Productos de hidrólisis del ión Co^{2+}

Existen 14 isótopos de cobalto de los cuales 1 es estable y 13 son radiactivos.

El isótopo empleado en el análisis por activación neutrónica en este trabajo fue ^{60}Co , el cual se produce por la siguiente reacción nuclear:



de vida media de 5.27 años, cuyo decaimiento es por emisión de rayos gamma de 1.173 y 1.332 MeV⁽¹⁵⁾.

El interés de estudiar el comportamiento de sorción de ^{60}Co en algunos aluminosilicatos cristalinos es debido principalmente a su vida media larga.

1. 4. 2. PROPIEDADES DEL CADMIO.

Este elemento pertenece al grupo II B de la Tabla periódica.

La solubilidad de las sales de cadmio en agua es muy variable, ya que los halogenuros, el sulfato y el nitrato son relativamente solubles mientras que el óxido, el hidróxido y el carbonato son prácticamente insolubles en agua.

Los productos de hidrólisis del ión Cd^{2+} en solución acuosa son los siguientes: $[\text{Cd}(\text{OH})]^{1+}$, $\text{Cd}(\text{OH})_2$, $[\text{Cd}(\text{OH})_3]^{1-}$, $[\text{Cd}(\text{OH})_4]^{2-}$, $[\text{Cd}_2\text{OH}]^{3+}$ y $[\text{Cd}_4(\text{OH})_4]^{4+}$ (figura 7).

La existencia de cada uno de estos complejos depende del pH y de la concentración.

De la figura 7 cabe hacer notar que en el intervalo de pH de 0 a 7, la única especie presente en solución es Cd^{2+} (14).

En la actualidad al cadmio se le considera uno de los elementos más tóxicos, se acumula en los seres vivos permanentemente ya que forma una unión muy fuerte con el azufre, desplazando de esta manera a metales esenciales como el Zn de los sitios de unión de ciertas enzimas(10).

La mayor parte del cadmio que se emite a la atmósfera se deposita en la tierra y en las aguas de la región cercana a la fuente de emisión. A partir de ésta, el cadmio es ingerido por los organismos y transportado a todos los eslabones de las cadenas alimenticias. Esta vía de asimilación es la principal ruta del cadmio para los animales y el hombre.(1)

Existen 21 isótopos de cadmio de los cuales 8 son estables y 13 son radiactivos.



COMPORTAMIENTO DE LOS PRODUCTOS DE HIDROLISIS DEL
 Cd^{2+} CON EL pH

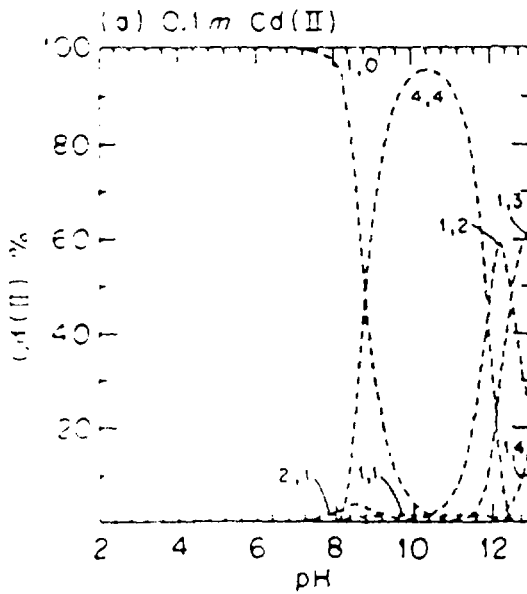
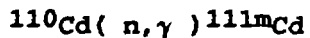


Figura 7

Productos de hidrólisis del ión Cd^{2+}

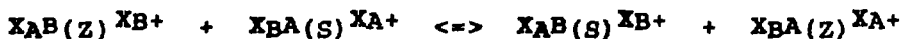
El isótopo usado para el análisis de este elemento fue ^{111m}Cd , el cual se produce por la siguiente reacción nuclear:



de vida media de 48.7 minutos, cuyo decaimiento es por emisión de rayos gamma de 0.15 y 0.247 MeV(15,16).

1.4.3. REACCION DE INTERCAMBIO CATIONICO.

El proceso de intercambio catiónico puede describirse en la siguiente ecuación:



En esta ecuación X_A Y X_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 ó 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:

$$S_A = \frac{X_{Am_sA}}{X_{Am_sA} + X_{Bm_sB}}$$

No. de equivalentes de A

$$Z_A = \frac{\text{Total equivalentes de cationes}}{\dots}$$

en donde m_A^B y m_B^A representan las molalidades de los iones A y B de la solución en el 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 cumpliendo siempre que:

$$z^A + z^B = 1 \quad \text{y} \quad s^A + s^B = 1$$

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

$$\alpha^A_B = \frac{[z^A] [s^B]}{[z^B] [s^A]}$$

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

d) Isotermas de intercambio:

Si consideramos la variación de A_z 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 $\alpha^A_B = 1$, se trata de un intercambio iónico total

que obedece a la ley de acción de masas y la isoterma es una línea recta diagonal. Este comportamiento es ideal.

En la figura 8 se aprecian los posibles comportamientos (isotermas) que una zeolita puede tener, dichos comportamientos son los siguientes:

a) Si el factor de separación $\alpha > 1$, la zeolita tiene preferencia por el catión que está originalmente en la solución.

b) En este comportamiento la selectividad varía con el grado de intercambio resultando una isoterma de tipo sigmoidal.

c) Si el factor de separación $\alpha < 1$, la zeolita no tiene preferencia por el catión que está originalmente en la solución.

d) En este comportamiento, la zeolita no ha alcanzado un intercambio completo por efecto de tamizado de los iones.

e) Este comportamiento es poco común, debido a que durante el proceso de intercambio iónico se forman 2 fases de zeolita produciéndose un efecto de histéresis.

f) Este comportamiento es ideal (línea punteada diagonal) (10,17).

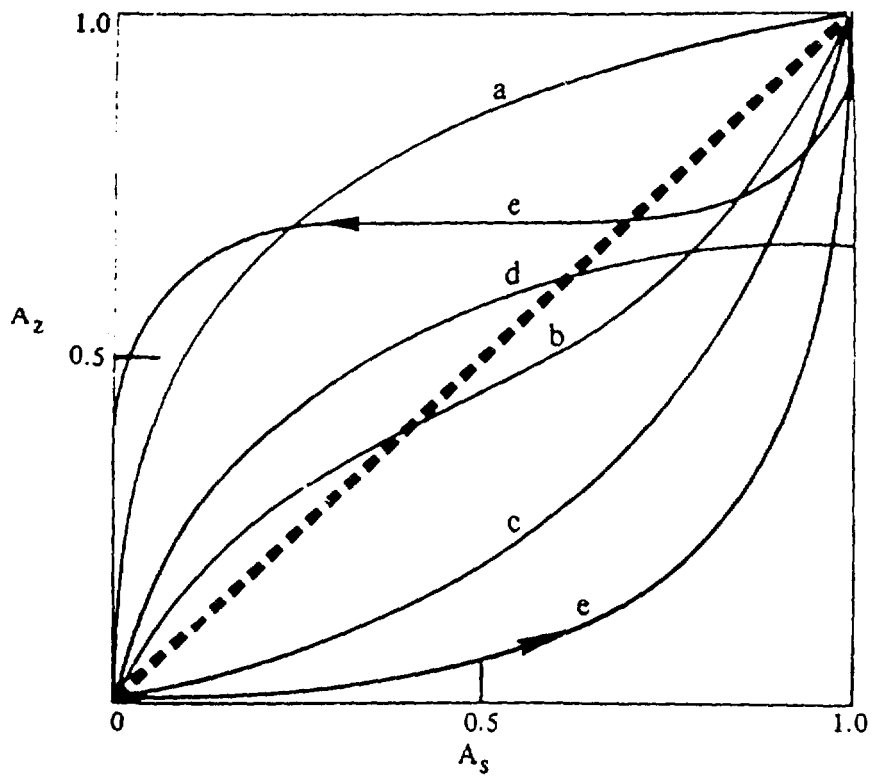


Figura 8

Isotermas de intercambio iónico

1. 5. 1. REACTOR NUCLEAR TRIGA MARK III.

En el Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares existe un reactor TRIGA MARK III (figura 9), que es de tipo piscina, fabricado por la General Atomic Co. Utiliza uranio enriquecido al 20 y al 70%, homogéneamente combinado con hidruro de circonio como moderador.

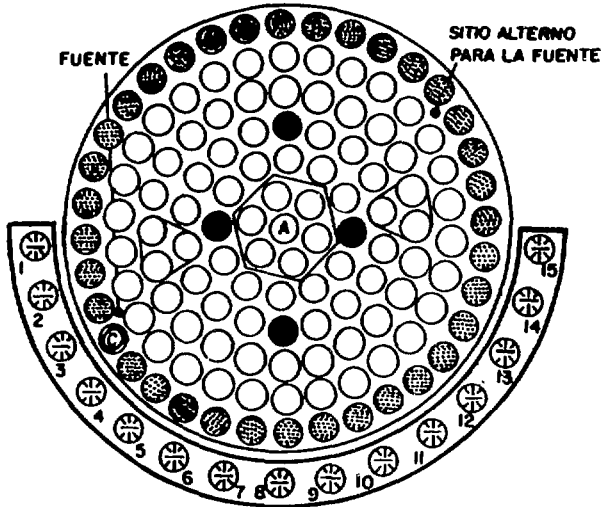
En su núcleo se cuenta con varias posiciones experimentales de irradiación:

- Un sistema de irradiación fijo de cápsulas (SIFCA) el cual se usa cuando se requiere irradiar un número grande de muestras sumultáneamente. Este sistema tiene un flujo de neutrones del orden de 4.5×10^{12} n/cm²-seg.

- Un sistema de irradiación neumático de cápsulas (SINCA), el cual se usa por la rapidez con que las muestras pueden ser retiradas del flujo de neutrones, pudiéndose medir radionúclidos con tiempos de vida media de varios segundos. Este sistema tiene un flujo de 7.05×10^{12} n/cm²-seg.

- El dedal central, con un flujo de neutrones de 3.23×10^{13} n/cm²-seg, el cual es útil cuando se requiere aumentar la sensibilidad del análisis.

- El tubo seco, con un flujo de 7.05×10^{12}
 $n/cm^2\text{-seg}$ (4).



- | | |
|----------------------------------|---|
| ○ BARRA CON ELEMENTO COMBUSTIBLE | I-15 SISTEMA DE IRRADIACION FIJO DE CAPSULAS (SIFCA) |
| ⊙ BARRA DE GRAFITO | A DEDAL CENTRAL |
| ● BARRA DE CONTROL | B TUBO SECO |
| ⊗ BARRA PARA PULSOR | C TUBO NEUMATICO O SISTEMA NEUMATICO DE IRRADIACION DE CAPSULAS (SINCA) |
| ⊕ POSICION PARA IRRADIACION | |

LAS SECCIONES HEXAGONAL Y TRIANGULAR REPRESENTAN AQUELLOS ESPACIOS QUE PUEDEN SER USADOS PARA LA IRRADIACION DE MUESTRAS RELATIVAMENTE GRANDES CON SOLO RETIRAR LOS ELEMENTOS COMBUSTIBLES QUE ESTAN DENTRO DE ESAS SECCIONES.

figura 9

Reactor Nuclear Triga Mark III.

1.5.2. ANALISIS POR ACTIVACION NEUTRONICA.

Principios generales.

El principio básico del análisis por activación neutrónica es el de irradiar con neutrones (ó partículas cargadas) un núclido estable, el cual puede experimentar una transformación nuclear para producir un núclido radiactivo.

Los isótopos estables pueden sufrir una variedad de transformaciones nucleares. Una reacción nuclear usada extensivamente en el análisis por activación es la de neutrón-gamma (n, γ), en la que el isótopo estable recibe un neutrón (n) de un haz producido por una fuente radiactiva y en consecuencia para estabilizarse emite una radiación gamma (γ) característica para alcanzar la estabilidad.

El análisis por activación neutrónica es un método que no permite establecer la forma química de los elementos, sin embargo, es altamente sensible y eficaz, cualitativa y cuantitativamente.

Las ventajas de éste análisis son: que se puede llevar a cabo de manera netamente instrumental, es relativamente rápido (lo cual depende de la concentración de los elementos presentes en las

muestras) y en algunos casos el análisis es de solamente algunos minutos y puede ser multielemental.

La ecuación básica del análisis por activación neutrónica es:

$$A_0 = N\phi\sigma s$$

donde:

A_0 = Radiactividad del núclido que se estudia, expresado en desintegraciones por segundo, al final de la irradiación.

N = Número de núcleos en el blanco que pueden transformarse mediante una reacción (n, γ) .

ϕ = Flujo neutrónico al cual es expuesta la muestra, se expresa en n/cm^2 -seg.

σ = Es la sección eficaz de captura de neutrones térmicos del núcleo estable. Se expresa en barns (1 barn = 10^{-24} cm^2).

s = Factor de saturación. Es una cantidad adimensional que varía de 0 a 1; su valor depende del

periodo de irradiación y de la vida media del núcleo activado.

En virtud de que algunos parámetros no se manejan con exactitud, se prefiere trabajar siempre con un patrón, el cual se trata en la misma forma que la muestra. Esto consiste en irradiar simultáneamente con la muestra desconocida, una cantidad conocida del elemento o elementos a determinar y medir la radiactividad relativa de la muestra y del patrón. Entonces todos los parámetros experimentales son análogos para la muestra y el patrón, pudiéndose expresar la relación siguiente:

$$\frac{A_1 \text{ muestra}}{A_2 \text{ patrón}} = \frac{W_1 \text{ muestra}}{W_2 \text{ patrón}}$$

Siendo A_1 y A_2 las radiactividades de la muestra y el patrón respectivamente, corregidas por el tiempo de decaimiento; W_1 y W_2 son los pesos del blanco y el patrón respectivamente.

Medición de la radiactividad.

El mecanismo de detección de las radiaciones nucleares se basa en la interacción de éstas con la materia. Los tipos de detectores más usados para la

radiación γ son los de centelleo y los semiconductores, siendo éstos los utilizados actualmente en el análisis por activación neutrónica.

Un detector semiconductor se basa en la interacción de la radiación con un material que no es buen conductor ni buen aislante, tal como el germanio hiperpuro (4,16,18,19,20,21).

En el diagrama 1 se pueden apreciar los componentes de un espectrómetro gamma.

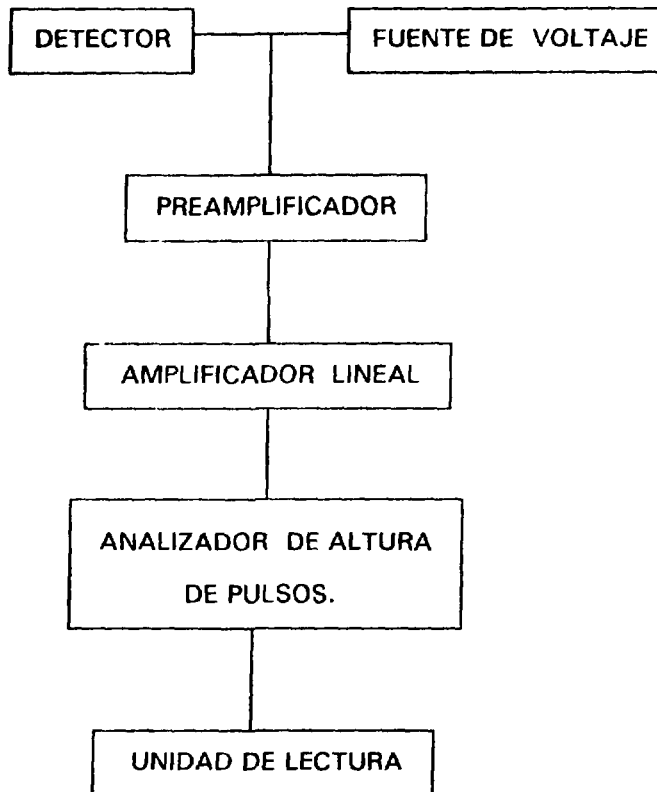


Diagrama 1

Espectrómetro gamma

1.5.3. DIFRACCION DE RAYOS X.

La aplicación de la difracción de rayos X en el estudio de los materiales descritos en este trabajo es de utilidad porque permite la identificación y el grado de cristalinidad de los mismos.

La longitud de onda de los rayos X (para el cobre es de 1.54 \AA) es del orden de las distancias interplanares en el sólido. Las disposiciones atómicas regulares de un cristal actúan entonces como una red de difracción de tal modo que los rayos emergentes forman ángulos definidos con el rayo incidente. A partir de éstos puede determinarse la estructura del cristal.

Para obtener picos por difracción de rayos X en condiciones convencionales, la muestra debe ser cristalina y el diámetro promedio de los cristales debe ser mayor de 30 \AA . Si la muestra fuera amorfa, se observan solamente algunos picos muy anchos que abarcan de 10 a 20 grados mal definidos. Sin embargo, es posible definir el porcentaje de material amorfo cuando sólo parte de la muestra es cristalina calculando el área bajo la curva determinada y eliminando los picos de difracción debido a los compuestos cristalinos y comparando con el área total del difractograma, como sigue:

área total amorfa

% de material amorfo = ----- X 100

área total patrón

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

$$\% \text{ de cristalinidad} = 100 - \% \text{ material amorfo} (4,22)$$

CAPITULO II

2. PARTE EXPERIMENTAL.

2.1. EQUIPO.

- Balanza analítica marca Sartorius.
- Centrifuga marca IEC modelo K.
- Estufa marca Lab-Line-Instruments.
- Reactor nuclear TRIGA Mark III.
- Detector gamma de germanio hiperpuro acoplado a un multicanal de 2048 canales marca Nucleus.
- Potenciómetro marca Fisher.

2.2. MATERIALES UTILIZADOS.

- Zeolita X sintética, en forma sódica (Sigma).
- Nitrato de cobalto hexahidratado (Merck), reactivo analítico.
- Nitrato de cadmio tetrahidratado (Merck), reactivo analítico.
- Nitrato de sodio (Merck), reactivo analítico.

2.3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

Para tener una mejor comprensión de la parte experimental se presentan diagramas de flujo de la metodología (diagramas 2 y 3).

2.3.1. ACONDICIONAMIENTO DE LA ZEOLITA.

Para obtener un material más estable se mantuvo la zeolita X en contacto con una solución saturada de NaCl durante 1 semana y posteriormente se lavó con agua destilada hasta eliminar los iones cloruro. Posteriormente se secó a 110°C durante 5 horas. Luego se dejó equilibrar en ambiente húmedo.

2.3.2. CARACTERIZACION DE LA ZEOLITA.

En el diagrama 3 se muestra el diagrama de flujo del análisis elemental de la zeolita X en su forma sódica.

El primer paso para este análisis consistió en mezclar partes iguales de los carbonatos de sodio y potasio con una muestra de zeolita. Dicha mezcla se colocó en un crisol de platino y se llevó a un calentamiento suave durante 10 minutos con el fin de eliminar la humedad.

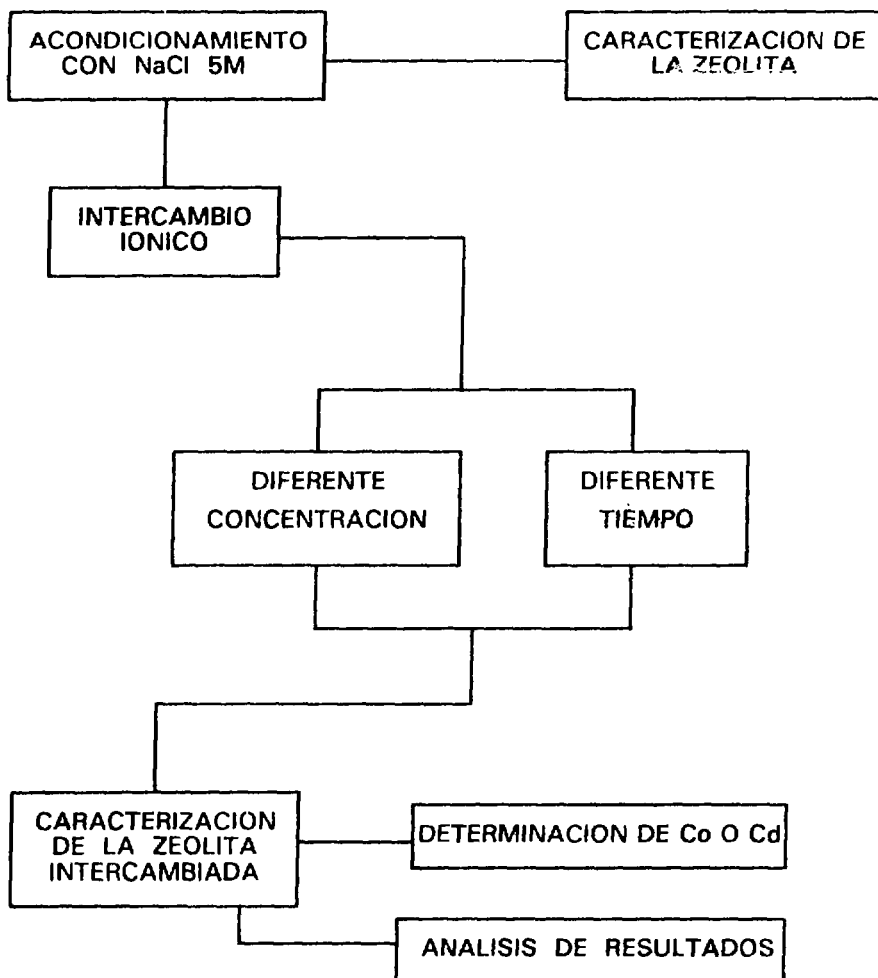


Diagrama 2

Esquema general de trabajo.

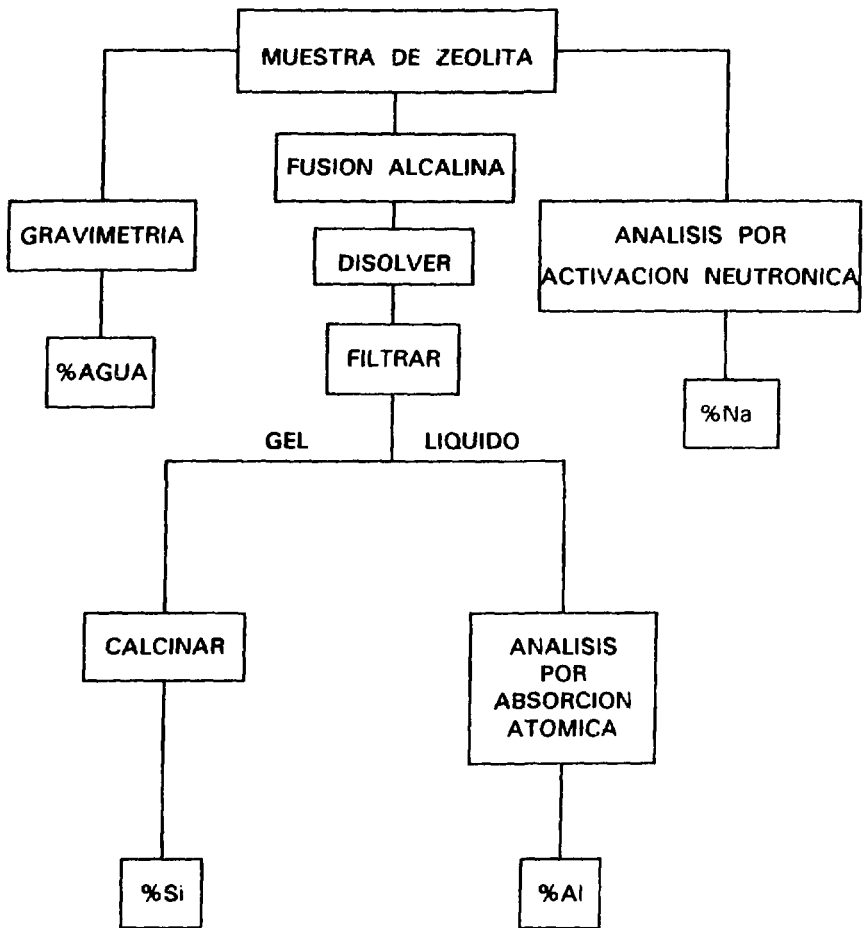


Diagrama 3

Caracterización de la zeolita

Posteriormente se aumentó la temperatura hasta lograr una fusión lenta, en seguida se retiró del calor y mediante tratamientos alternados de calentamiento y enfriamiento se pudo despegar del crisol.

Se usó ácido clorhídrico caliente para disolver el fusionado y los residuos del crisol. Ya disuelto se mantuvo el calentamiento para llevar la solución a evaporación suave con el fin de eliminar los iones cloruro, teniendo cuidado de evitar proyecciones.

Ya seco, al residuo disuelto en HCl diluído se añadió fibra de celulosa y se dejó en reposo, para posteriormente calentar a ebullición suave, con agua destilada caliente.

Posteriormente se filtró y lavó hasta eliminar los iones cloruro. El filtrado se aforó y se determinó el contenido de aluminio mediante absorción atómica en el Departamento de Análisis Químicos del I. N. I. N.

La parte retenida por el papel filtro se colocó en un crisol de platino previamente tarado, y luego se llevó a calcinación. Ya frío se pesó y adicionó una solución de ácido fluorhídrico y ácido sulfúrico, en seguida se evaporó hasta sequedad.

Conseguido lo anterior nuevamente fue llevado a calcinación para eliminar completamente el tetrafluoruro de silicio formado, el crisol frío se pesó y gravimétricamente se calculó el contenido de silicio en la muestra. Este procedimiento se hizo por duplicado(17).

El contenido de agua se determinó por pérdida de peso a 300°C.

Para la determinación del contenido de sodio, cobalto y cadmio, se prepararon muestras y patrones en viales de polietileno para irradiación. Se utilizó la posición SINCA (en el caso del sodio y cadmio) y la posición SIFCA (en el caso del cobalto) del reactor nuclear TRIGA MARK III del Centro Nuclear durante 30 segundos (en el caso del sodio y cadmio) y 30 minutos (en el caso del cobalto).

El isótopo Na-24 (con un tiempo de vida media de 14.9 horas) se determinó mediante la detección de su energía de 1.368 MeV.

El isótopo Co-60 (con un tiempo de vida media de 5.27 años) se determinó mediante la detección de sus energías de 1.332 y 1.173 MeV.

El isótopo Cd-111m (con un tiempo de vida media de 48.7 minutos) se determinó mediante la detección de sus energías de 0.15 y 0.247 MeV.

Para la determinación de las energías de los 3 isótopos se utilizó el detector de germanio hiperpuro acoplado a un analizador multicanal de 2048 canales.

2.3.3.1. ISOTERMAS.

Se prepararon las siguientes soluciones isonormales de nitrato de cadmio o cobalto con normalidad de nitratos igual a 1.0N y variando la de cobalto o cadmio (0.001, 0.003, 0.005, 0.01, 0.03, 0.05, 0.1 y 0.5N).

Lo anterior se llevó a cabo combinando soluciones de volumen y concentración diferente de nitrato de cadmio ó cobalto con soluciones de las mismas características de nitrato de sodio.

Se pesaron 200 mg. de zeolita X y se colocaron en tubos de centrífuga. Se pusieron en contacto con 20 ml. de la solución isonormal de cada concentración. Después de 72 horas, se separó el líquido de la solución por centrifugación, se lavó el sólido con 5 ml. de agua desionizada. Una vez seco el sólido se dejó en ambiente húmedo durante 2 días y posteriormente se pesaron 10 mg. para determinar sodio, cobalto o cadmio mediante la técnica de análisis por activación neutrónica.

2.3.3.2. INTERCAMBIO CATIONICO.

2.3.3.2.1. CONCENTRACION DIFERENTE DE CADMIO.

Los iones sodio de la zeolita X se intercambiaron con iones de cadmio al poner en contacto una solución isonormal de nitrato de sodio y nitrato de cadmio 0.05N.

Se pesaron 150 mg. de zeolita X y colocaron en tubos de centrífuga. Luego se pusieron en contacto con 15 ml. de la solución de nitrato de cadmio de diferente concentración (0.03N, 0.05N y 0.07N) con tiempos diferentes desde 5 minutos hasta 72 horas. Al término de cada tiempo se lavó y una vez seco se dejó en ambiente húmedo, posteriormente se determinó el contenido de cadmio en cada muestra mediante la técnica de análisis por activación neutrónica.

2.3.3.2.2. pH DIFERENTE.

Con el fin de observar el efecto del pH se prepararon soluciones 0.05N de nitrato de cobalto ó cadmio y se ajustaron a valores de pH de 3.0, 5.0, 6.6 y 7.0. El intercambio y análisis de las muestras se efectuaron de la misma manera que en el caso anterior.

2.3.4. DIFRACCION DE RAYOS X.

La cristalinidad de las muestras se determinó por difracción de rayos X en un difractómetro Siemens D 500. La radiación de referencia fue $k\alpha$ del cobre. Esta determinación se llevó a cabo en la Universidad Autónoma Metropolitana (Iztapalapa).

CAPITULO III

3. RESULTADOS Y DISCUSION.

3.1. CARACTERIZACION.

La composición química determinada de la zeolita X acondicionada fue la siguiente:

Silicio	41.3% +/- 0.33%
Aluminio	10.7% +/- 0.30%
Agua	33.0% +/- 0.24%
Sodio	5.6% +/- 0.06%
Cadmio	0 %
Cobalto	0 %

Debido a que el porcentaje de sodio, no corresponde al esperado, se analizó nuevamente este elemento en la zeolita X antes del acondicionamiento y se obtuvo un valor de 10.5%. Esto indica que al tratar la zeolita con una solución de cloruro de sodio y lavarla hay una sustitución de iones sodio por iones hidronio (15).

De acuerdo con estas determinaciones la composición de la zeolita X acondicionada es la siguiente:



De donde resulta que la relación Si/Al es de 1.28, lo cual concuerda para una zeolita X, correspondiéndole 86 tetraedros de aluminio.

El número de tetraedros con átomos de silicio se obtiene por diferencia y es de 106 tetraedros, ya que el número total de tetraedros dentro de la celda unitaria es de 192.

La capacidad de sorción es de 2.57 miliequivalentes por gramo de zeolita.

3.2 ISOTERMAS.

De acuerdo a la gráfica 1 el comportamiento del cobalto al inicio es parecido al ideal aunque a medida que la concentración aumenta hay un desplazamiento que indica que la selectividad disminuye.

Para el caso del cadmio (gráfica 2) a bajas concentraciones la selectividad es mayor comparada con el comportamiento ideal, sin embargo, a medida que aumenta la concentración la isoterma se acerca a un intercambio ideal.

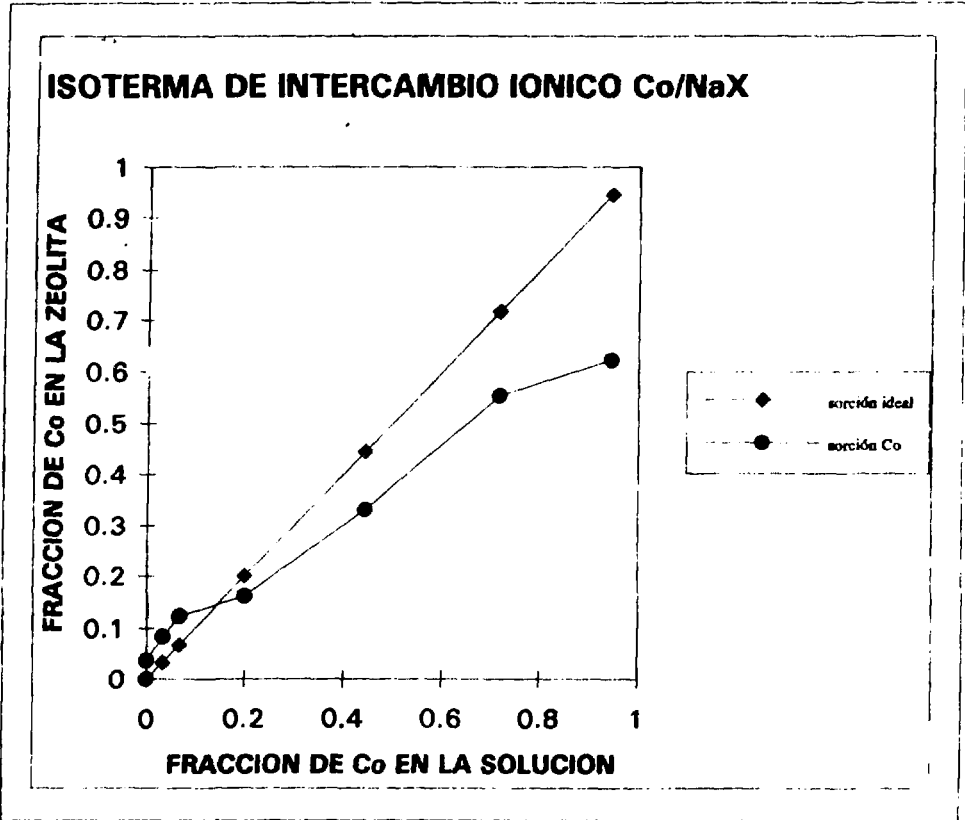
De estos resultados se observa también que cuando se utilizan concentraciones de 0.001, 0.003, 0.005 y 0.01N de nitrato de cadmio o cobalto la cantidad de miliequivalentes de sodio en la zeolita X después del intercambio no varió, lo que significa que el cobalto

o el cadmio se intercambian con los iones hidronio o bien existe algún otro mecanismo de sorción.

Por otro lado, si consideramos que la relación de miliequivalentes de sodio/miliequivalentes de cobalto ó cadmio es prácticamente 1.0 a concentraciones de 0.03N de nitrato de cobalto ó cadmio, lo que indica que sólo existe un intercambio con los iones sodio y a medida que aumenta la concentración este valor disminuye, esto se podría deber a que se presentan tres procesos: intercambio con iones sodio, con iones hidronio ó algún otro mecanismo de sorción.

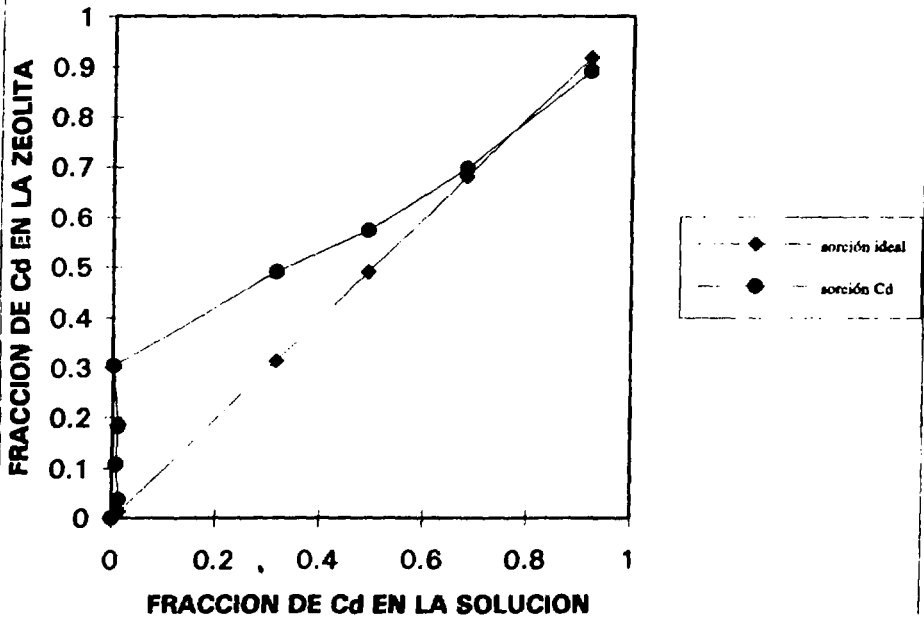
Con el fin de explicar la mayor selectividad del cadmio con respecto al cobalto y de acuerdo a I. Gal y col. (16), las moléculas de agua enlazadas al ión Cd^{2+} están más débilmente unidas que a' ión Co^{2+} lo que hace probablemente que éste último no esté suficientemente deshidratado para entrar a algunos sitios de la zeolita.

Gráfica 1



Gráfica 2

ISOTERMA DE INTERCAMBIO IONICO Cd/NaX



3.3. INTERCAMBIO IONICO CON COBALTO.

a) pH variable.

Las gráficas 3, 4, 5 Y 6 muestran el comportamiento de sorción de cobalto a pH de 3.0, 5.0, 6.6 y 7.0 respectivamente, en donde se observa que aproximadamente después de 1 hora casi se llega al equilibrio.

De aquí se nota que la sorción máxima se alcanza después de 20 horas de intercambio, el valor es aproximadamente 2.5 meq de cobalto/g de zeolita, en todos los casos.

En estas gráficas se manifiesta que se conserva la misma especie química $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}]$ la cual corresponde a la mencionada en la literatura en estas condiciones⁽¹⁰⁾.

3.4. INTERCAMBIO IONICO CON CADMIO.

a) pH variable.

El efecto del pH a 3.0, 5.0 y 7.0 se muestra en las gráficas 7, 8 y 9 donde la cantidad de sorción máxima del ión Cd^{2+} se alcanza después de 20 horas de contacto entre la solución de nitrato de cadmio (0.05N) y la zeolita X. El valor máximo en los tres casos es aproximadamente 3.5 meq de cadmio/g de zeolita.

Como se observa en estas gráficas, no hay diferencia significativa en la sorción de cadmio a estos valores de

pH, ésto se explica a que en estas condiciones el cadmio no presenta hidrólisis y la única especie existente es Cd^{2+} (10).

b) Efecto de la concentración.

Las gráficas 10, 11 y 12 indican el efecto de la sorción de cadmio a concentraciones de 0.03, 0.05 y 0.07N respectivamente con un valor de pH cercano a 6.0, en donde se observa que el equilibrio de sorción se alcanza en los tres casos después de 20 horas de intercambio.

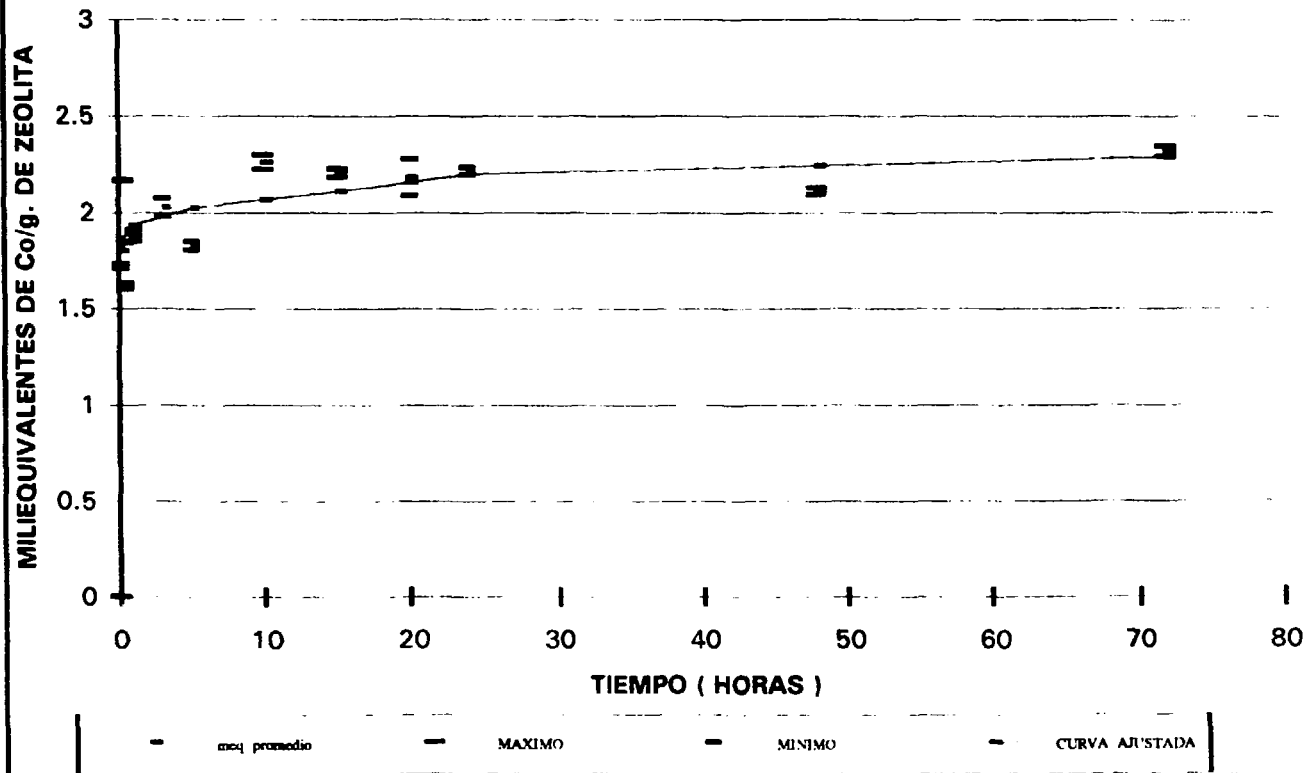
La sorción correspondiente a la concentración 0.03N es menor que cuando la concentración aumenta.

3.5. DIFRACCION DE RAYOS X.

Por lo que respecta a los resultados en difracción de rayos X se determinó que la cristalinidad de las zeolitas después del intercambio fue de aproximadamente 60 % con respecto a la original.

GRAFICA DE INTERCAMBIO IONICO Co/NaX CON TIEMPO VARIABLE

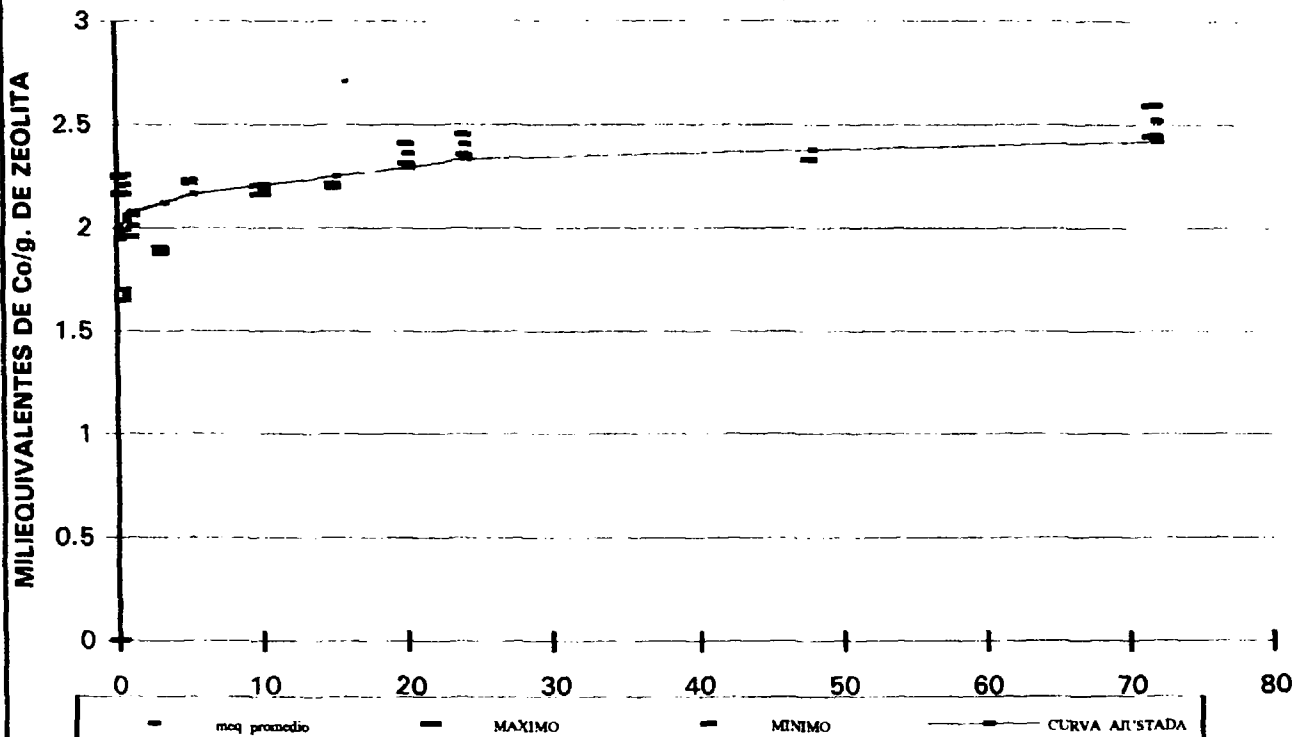
(CONCENTRACION: 0.05N, pH= 3.0)



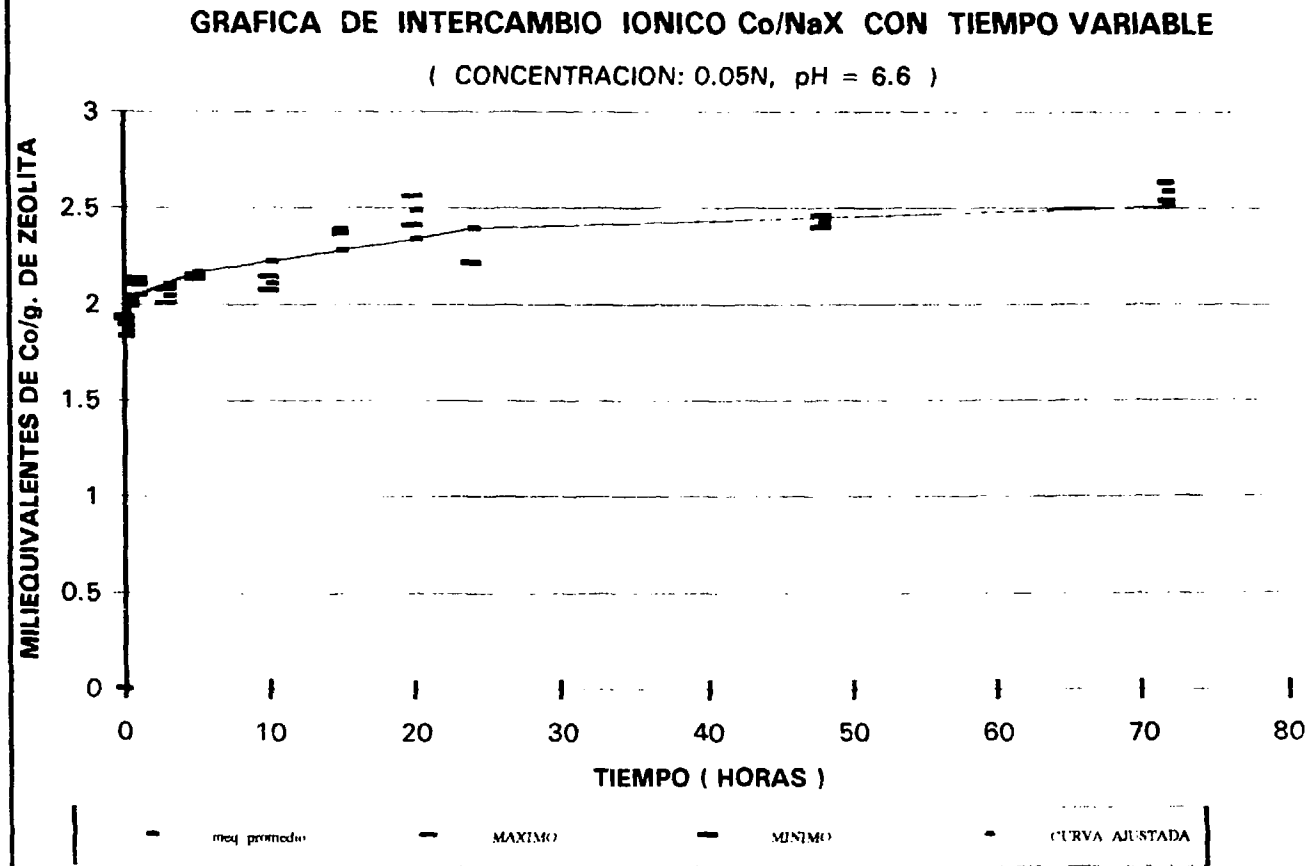
Gráfica 3

GRAFICA DE INTERCAMBIO IONICO Co/NaX CON TIEMPO VARIABLE

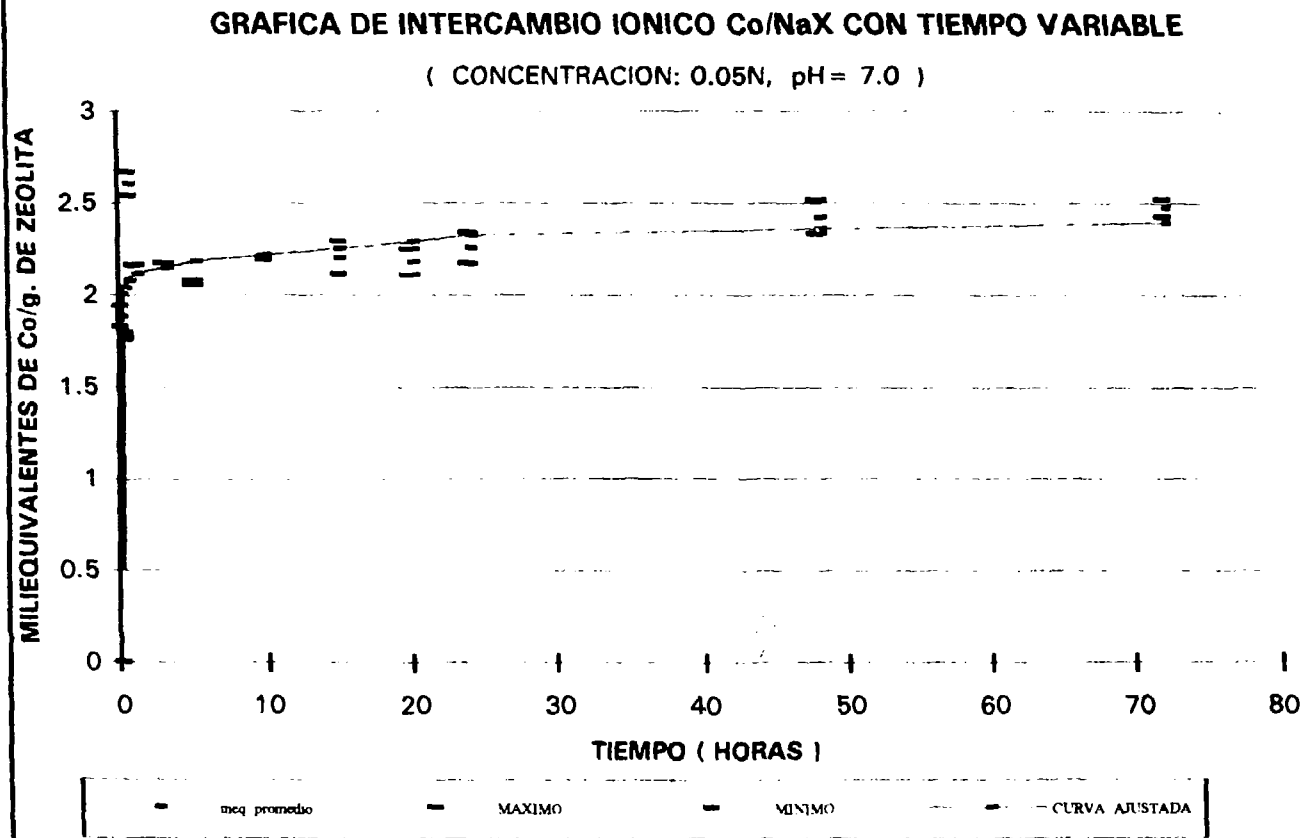
(CONCENTRACION: 0.05N, pH = 5.0)



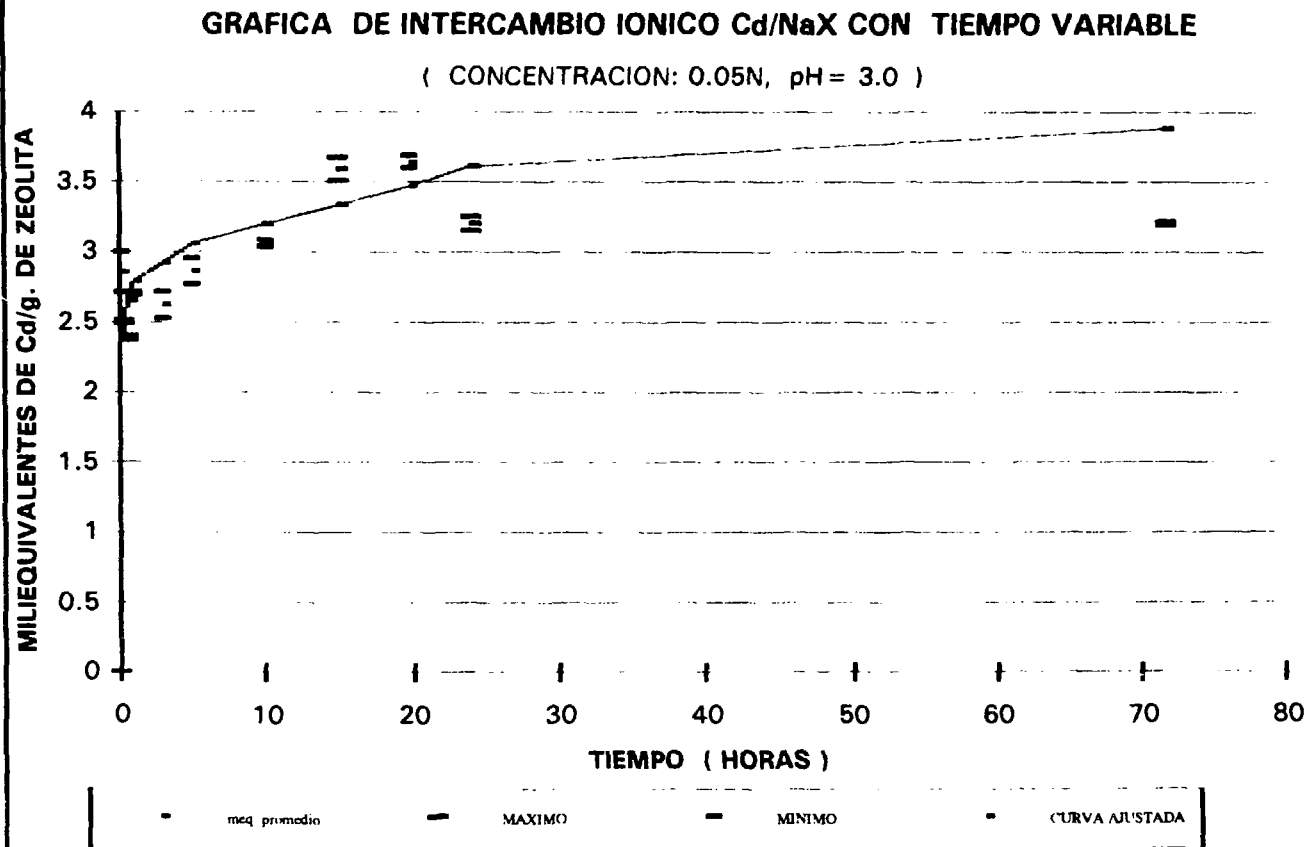
Gráfica 4



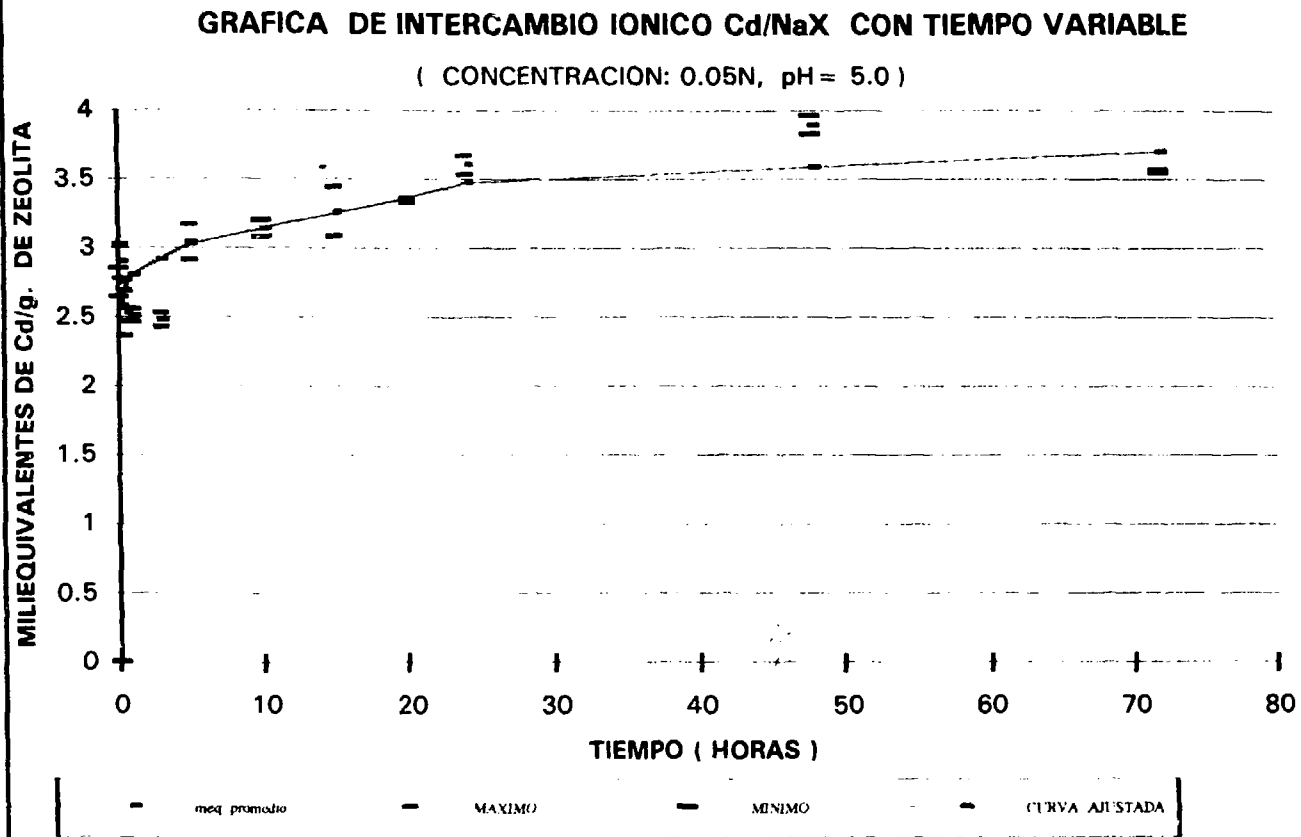
Gráfica 5



Gráfica 6



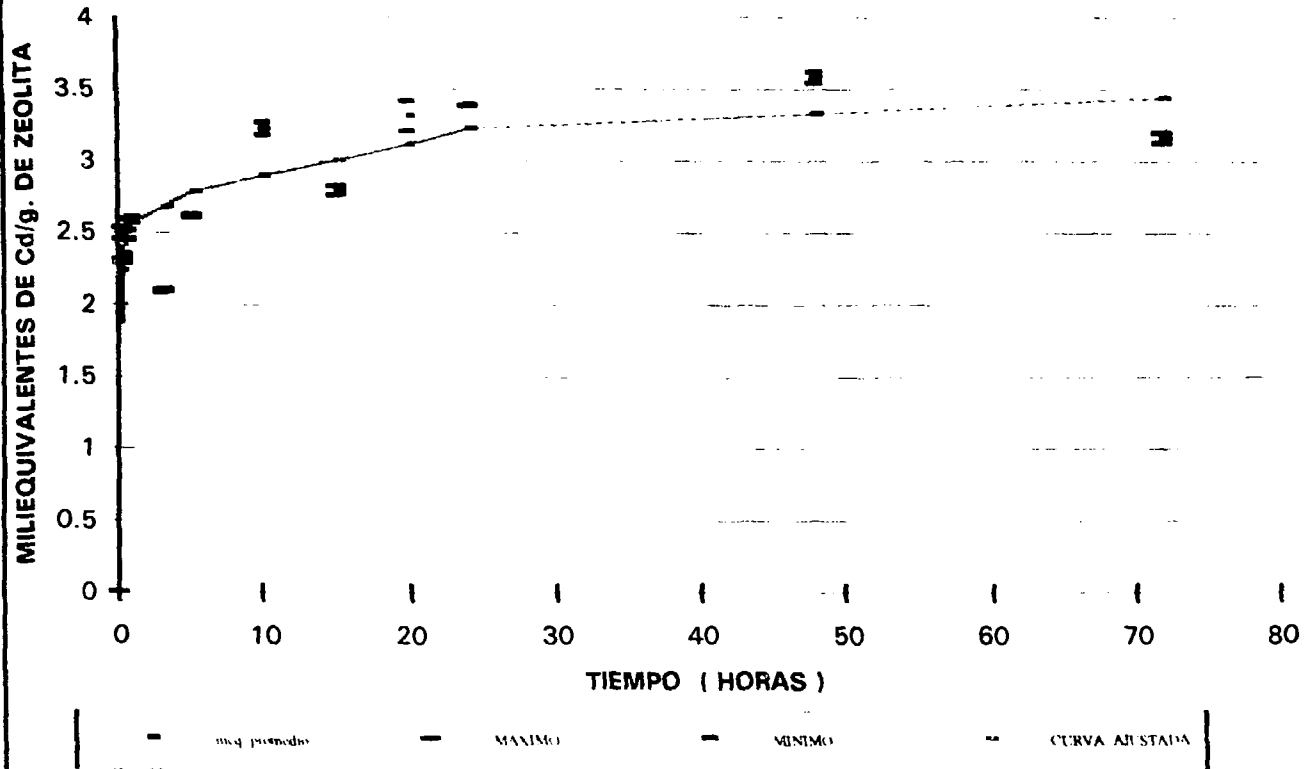
Gráfica 7



Gráfica 8

GRAFICA DE INTERCAMBIO IONICO Cd/NaX CON TIEMPO VARIABLE

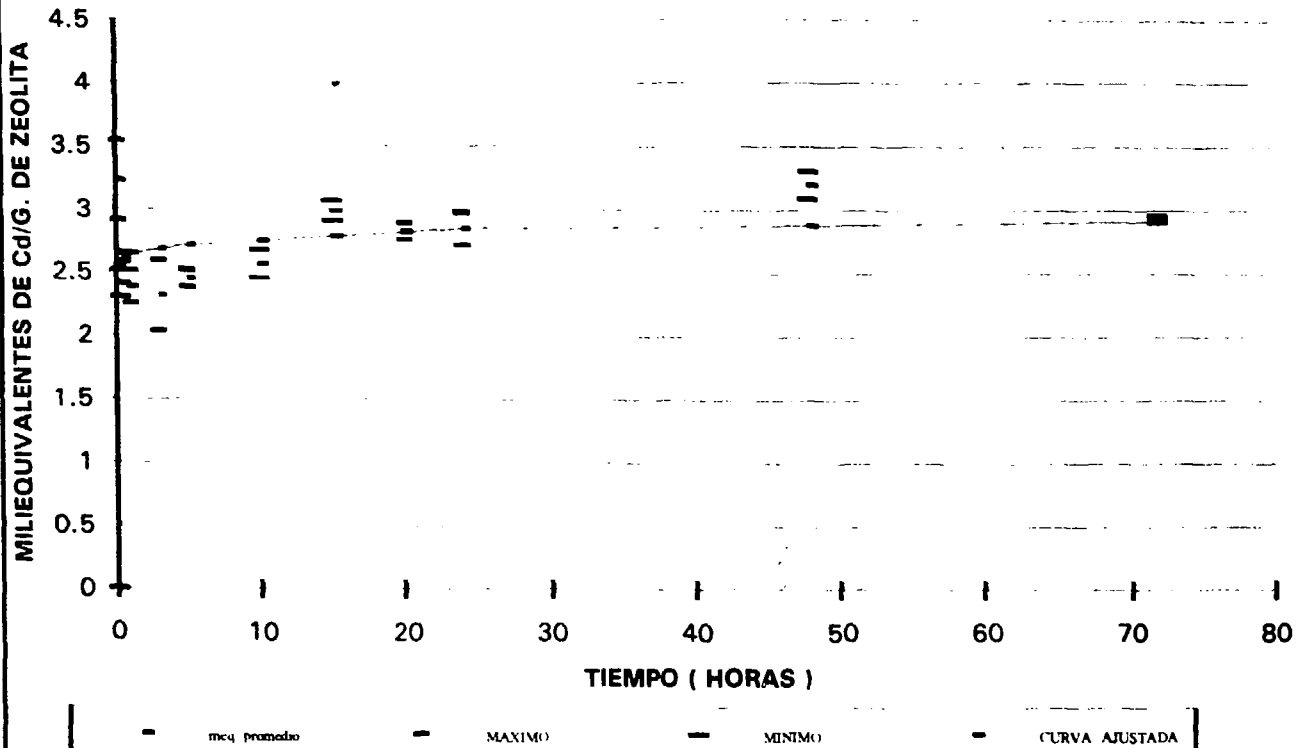
(CONCENTRACION: 0.05N, pH = 7.0)



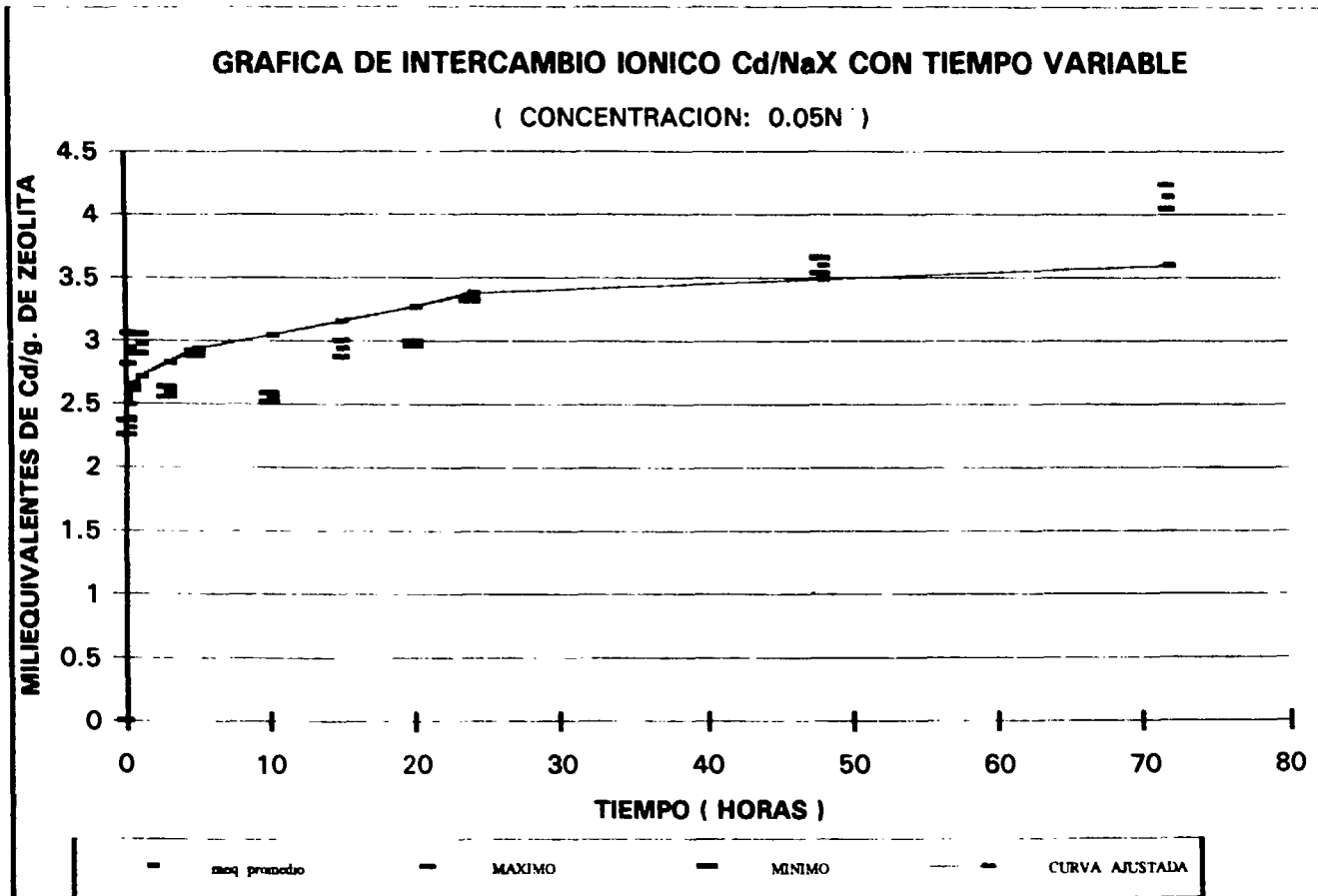
Gráfica 9

GRAFICA DE INTERCAMBIO IONICO Cd/NaX CON TIEMPO VARIABLE

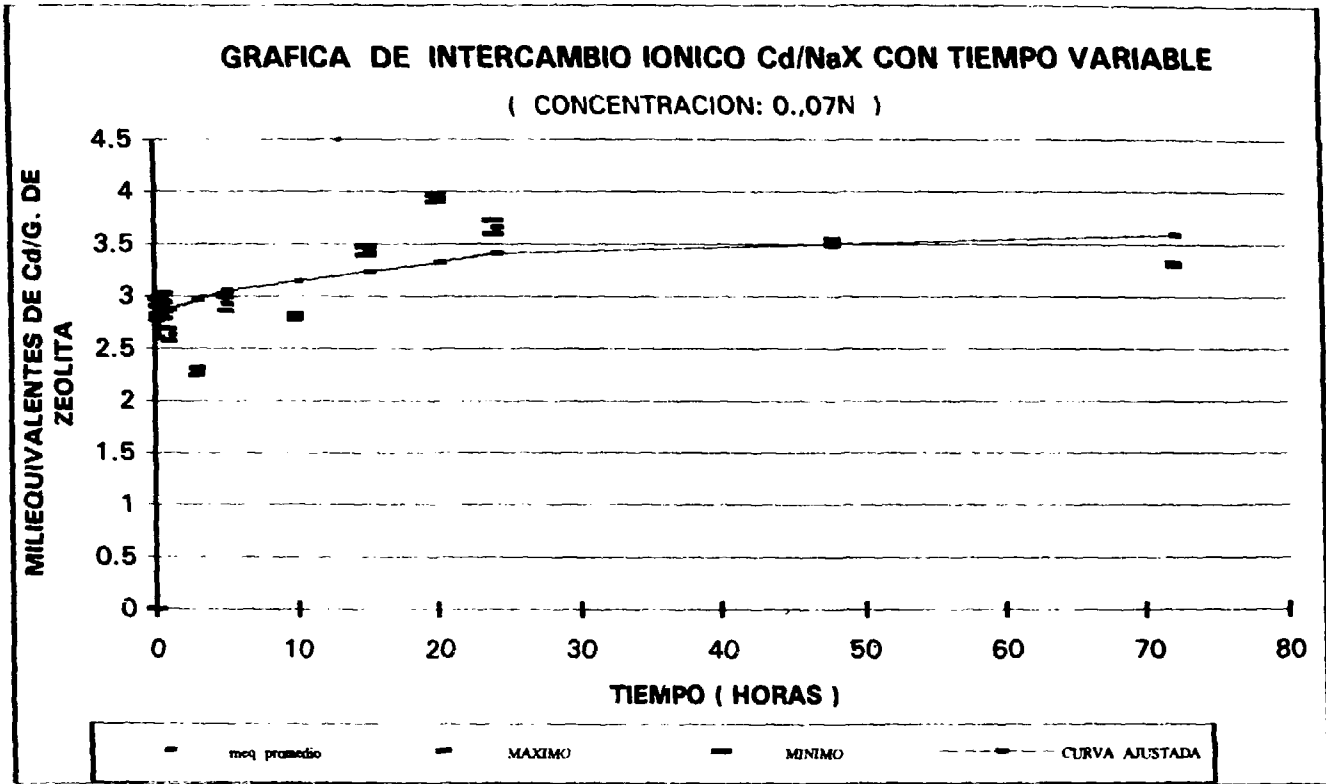
(CONCENTRACION: 0.03N)



Gráfica 10



Gráfica 11



Gráfica 12

CONCLUSIONES.

1.- De la caracterización de la zeolita se observa que durante el proceso de acondicionamiento parte de los iones sodio se intercambian con iones hidronio.

2.- De acuerdo a la relación Na/Co y Na/Cd en este estudio, se observaron básicamente 2 procesos: intercambio iónico con iones sodio-cobalto e hidronio-cobalto, y por otra parte sodio-cadmio e hidronio-cadmio.

3.- Con respecto a las isotermas obtenidas se observa que la selectividad para el cadmio es mayor que para el cobalto.

4.- En las gráficas de intercambio iónico se muestra que al inicio la difusión es muy rápida en nuestras condiciones experimentales.

5.- La sorción máxima para cobalto fue de 2.5 meq/g de zeolita y para cadmio fue de 3.5 meq/g de zeolita.

6.- De acuerdo a la capacidad de sorción se puede observar que la zeolita X podría emplearse para el tratamiento de desechos que contengan Cd ó Co.

7.- Con respecto a los resultados de rayos X, se observó al final del intercambio un 60% de cristalinidad.

BIBLIOGRAFIA

- 1.-Albert A., Lilia, Curso Básico de Toxicología Ambiental, Ed. Limusa, pag. 145-169 (1988).
- 2.-Carrera García, L. M. Comportamiento de Zeolitas y Arcillas en Presencia de Fluidos Radiactivos, Tesis de Maestría U.N.A.M. México D.F. (1991).
- 3.-A. A. Al-Suhybani, Removal of radiocobalt from aqueous solutions by inorganic exchangers, J. Radioanal. Nucl. Chem. Articles, 141, 1, pag. 25-39 (1990).
- 4.-Salinas Pedroza, Ma. Guadalupe. Sorción de Torio en Aluminosilicatos Cristalinos, Tesis de Licenciatura U. A. E. M. Toluca (1993).
- 5.-Bosch, P. y Schifter, I. "La zeolita, una piedra que hierve". La ciencia desde México, No. 55. Ed. Fondo de Cultura Económica. S.A. México.
- 6.-Guiseppe Gianetto P. " Zeolitas: características, propiedades y aplicaciones industriales.", Ed. Innovación Tecnológica, Caracas, (1990) pag. 39.
- 7.-J. V. Smith., Definition of Zeolites Vol.4, pag. 309, Iowa State University (1984).
- 8.-L. B. Sand and F. A. Mumpton, Natural zeolites, occurrence, properties, and use, Ed. Pergamon Press (1978).
- 9.-Suárez, G. Ch. y C. Gómez, R. Descontaminación de desechos radiactivos líquidos mediante tratamiento químico y sorción con zeolitas naturales, Nucleus 2, pag. 22-27 (1987).

- 10.-Nava Galve, R. Griselda, Intercambio de ^{60}Co en arcillas mexicanas. Tesis de licenciatura I.P.N. México D.F. (1993).
- 11.-Bosch, P. and Bulbulian S., Sorption of radioactive materials on zeolite, Revista mexicana de Física, Vol. 38, suplemento 1, pag. 237-241 (1992).
- 12.-A. Babor, Joseph e Ibarz Aznárez, José. Química General Moderna, Editorial Manuel Marín y Cia., (1958), pag. 513.
- 13.-Cotton S. A. y Wilkinson, G., Química Inorgánica Avanzada, Ed. Limusa, Mex, (1976), pag. 631-643, 894-909.
- 14.-F. Baes Jr., Charles y E. Mesmer, Robert, The Hydrolysis of Cations, Wiley-Interscience Publications, N. Y., (1976), pag. 238-287.
- 15.-Lederer, C. M., Hollander, J. M., Perlman, I. Tables of Isotopes, Ed. John Willey and Sons. Inc. (1968).
- 16.-Travesi, A. Análisis por activación neutrónica: teoría, práctica y aplicaciones, Publicaciones científicas de la Junta de Energía Nuclear, Madrid (1975).
- 17.-Mellor, J. W. A comprehensive treatise on inorganic and theoretical chemistry, edición VII, editorial Longmans (1956).
- 18.-S. Lyon, William Jr. Guide to Activation Analysis, D. Van Nostrand Company, Inc., (1964).
- 19.-Curso de Seguridad Radiológica para becarios, Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, Salazar, Estado de México (1993).
- 20.-Jiménez Reyes, M. La medición de la radiación nuclear, Ed. Ciencia y Desarrollo, pag. 67-72 (1978).

- 21.-Navarrete, M. y Cabrera L. Introducción al estudio de los radioisótopos. Ediciones del Sector Eléctrico, (1979).
- 22.-L. Pecsok, Robert, Donald Shield, L., Cairns, Thomas, y G. Mc. William, Ian, Modern Methods of Chemical Analysis, Ed. Wiley, Segunda edición. (1976).
- 23.-Obregón Pérez, Alberto. Métodos de análisis químico de rocas y materiales similares, U. N. A. M., Instituto de Geología, México D.F. (1973).
- 24.-Franklin Kevin, R. and Towsand Rodney, P., J. Chem. Soc. Faraday Trans. I, (1988), 84(8), pag. 2755.
- 25.-J. Gal, Ivan and Radovanov, Peter, J. Chem. Soc. Faraday Trans. I, (1975), 71, pag. 1671.

TESIS URGENTES

*** ZARAGOZA ***

Ofsset • Libros • Folletos • Masters

CALZADA I. ZARAGOZA N° 574 LOCAL " E "

A TRES CALLES DEL METRO ZARAGOZA

COL. FEDERAL MEXICO, D.F.

ROBERTO MOYA AHUMADA

PRESUPUESTOS

TELEFONO 521 - 98 - 00