

INB-mf-14714

MX 9500114



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA  
DEL ESTADO DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

ESTUDIO COMPARATIVO DE LA FIJACION DE  
CERIO (IV) EN ZEOLITAS FAUJASITA "Y"  
Y CLINOPTILOLITA.

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:  
Q U I M I C O  
P R E S E N T A  
OLGA CELIA GARCIA DIAZ

TOLUCA, MEXICO

1993

TOLUCA, MEXICO  
22 DE MARZO DE 1992.

M. C. LUZ MARIA GARCIA DIAZ  
FACULTAD DE QUÍMICA, U.A.E.M.  
PRESIDENTE

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

M. EN C. FERNANDO UREÑA NUÑEZ  
PRESIDENTE

L.Q. LUZ MARIA SOLIS SEGURA  
SECRETARIO

QUIM. JESUS PASTOR MERRANO  
PRIMER VOCAL

M. EN C. HERNANDO GORT CEDENO  
SEGUNDO VOCAL

QUIM. T. JESUS MORALES JUAREZ  
TERCER VOCAL

QUIM. VICENTE BOLARCO CUNDO  
CUARTO VOCAL

Q.F.B. JAVIER DESALES DURAN  
QUINTO VOCAL

*[Handwritten signatures and initials over horizontal lines]*

PATRIA, CIENCIA Y TRABAJO



Q.F.B. JOSE BENITO SAMANU NAJERA  
SECRETARIO ACADÉMICO  
SECRETARÍA ACADÉMICA

DR. MIGUEL MUNDUJIA PEYER  
VICE RECTOR ESCOLAR

*ESTE TRABAJO SE REALIZO EN EL DEPARTAMENTO DE QUIMICA, GERENCIA DE INVESTIGACION BASICA, DEL INSTITUTO NACIONAL DE INVESTIGACIONES NUCLEARES, BAJO LA DIRECCION DE LOS DOCTORES SILVIA BULBULIAN Y PEDRO BOSCH; Y BAJO LA DIRECCION ACADEMICA DEL M. EN C. FERNANDO UREÑA NUÑEZ, DE LA FACULTA DE QUIMICA DE LA UNIVERSIDAD AUTONOMA DEL ESTADO DE MEXICO.*

*A MI MADRE*

SRA. RUFINA DIAZ DE GARCIA

CON UNA PROFUNDA ADMIRACION POR INFUNDIRME SIEMPRE EL DESEO  
DE SUPERACION Y POR SU APOYO INCONDICIONAL.

*A LA MEMORIA DE MI PADRE*

SR. EULALIO GARCIA GARCES

POR SU CARÍÑO

*A MIS HERMANOS*

MAURA

YOLANDA

RAMON

TOMAS

BLANCA

ALBERTO

ALEJANDRA

LETICIA

POR SU COMPRESION Y AYUDA

*A MIS SOBRINOS*

POR SU CARÍÑO, Y POR QUE SIEMPRE LOGREN SUS ANELOS.

*A MIS COMPAÑEROS Y AMIGOS*

GRACIAS POR EL APOYO Y AMISTAD QUE SIEMPRE ME HAN DEMOSTRADO

## *AGRADECIMIENTOS*

A LA DRA. SILVIA BULBULIAN G. Y AL DR. PEDRO BOSCH. Q. POR EL APOYO E INTERES PARA DIRIGIR ESTE TRABAJO.

AL M. EN C. FERNANDO UREÑA NUÑEZ POR SU AYUDA EN LA DIRECCION DE ESTE TRABAJO DE TESIS.

AL GRUPO DE PROFESIONISTAS DEL DEPARTAMENTO DE QUIMICA POR SU GRAN AYUDA Y ASESORIA BRINDADAS.

AL PERSONAL TECNICO DE LA UNIVERSIDAD AUTONOMA DE IXTAPALAPA POR SU COLABORACION EN LA REALIZACION DE LOS ANALISIS POR DIFRACCION DE RAYOS X

AL PERSONAL TECNICO DEL ININ POR SU COLABORACION Y APOYO A LA REALIZACION DE ESTE TRABAJO.

AL M. EN C. ALBERTO RODRIGUEZ SANCHEZ POR LA CONFIANZA QUE SIEMPRE ME HA BRINDADO, Y POR SU GRAN APOYO.

*AGRADEZCO AL INSTITUTO NACIONAL DE  
INVESTIGACIONES NUCLEARES LAS FACILIDADES  
OTORGADAS PARA LA REALIZACION DE ESTE TRABAJO  
DE TESIS.*

*INDICE*

**INTRODUCCION**

*CAPITULO I.*

<b>GENERALIDADES</b>	<b>PAGS.</b>
1.- Minerales del Suelo y Silicatos.....	5
2.- Radiactividad y Reactores Nucleares.....	21
3.- Técnicas Empleadas en la Caracterización de los materiales.....	27

*CAPITULO II.*

**PARTE EXPERIMENTAL**

1.- Materiales y equipo utilizado.....	33
2.- Preparación de las muestras .....	33
3.- Análisis por difracción de rayos X.....	35
4.- Caracterización radioquímica.....	38

*CAPITULO III.*

**RESULTADOS Y DISCUSION**

1.- Caracterización de los materiales. por difracción de rayos X.....	39
2.- Graficas de fijación de $Ce(IV)$ en zeolitas.....	41

*CAPITULO IV.*

<b>CONCLUSIONES.....</b>	<b>46</b>
--------------------------	-----------

<b>ANEXOS.....</b>	<b>47</b>
--------------------	-----------

<b>BIBLIOGRAFIA.....</b>	<b>54</b>
--------------------------	-----------

<b>APENDICE.....</b>	<b>56</b>
----------------------	-----------

# **INTRODUCCION**



## INTRODUCCION

Los reactores nucleares producen, además de la energía que se utiliza en forma de electricidad, materiales radiactivos. Y muchos de ellos tienen utilidad en medicina nuclear, agricultura, en la industria etc. Pero también otros son desechos radiactivos que constituyen un peligro de contaminación ambiental.

El almacenamiento y la descontaminación de material radiactivo constituye uno de los inconvenientes para trabajar y aprovechar al máximo los beneficios que proporciona la energía nuclear.

La necesidad de reprocesar al combustible nuclear, origina condiciones ecológicas y económicas. Las razones ecológicas es la radiotoxicidad del uranio y de los productos de fisión. Las razones económicas lo constituyen la reutilización del uranio como combustible nuclear.

Uno de los problemas que exige nuestra atención son los desechos radiactivos líquidos provenientes de la fisión nuclear del  $U-235$ .

El combustible de uranio se fisiona de acuerdo con la siguiente reacción nuclear.

$U-235$  (n, f) productos de fisión

El  $Ce-143$  es uno de los productos de la fisión nuclear del  $U-235$ , y constituye uno de los desechos radiactivos <sup>(1,2)</sup>. Por otro lado, el cerio se comporta como los elementos transuránicos, que se producen por el decaimiento radiactivo del uranio y son peligrosos y altamente tóxicos. Por lo tanto es importante estudiar el comportamiento del cerio radiactivo y aislarlo de las soluciones acuosas.

Entre los problemas de protección ambiental por contaminación radiactiva, la reducción de descargas radiactivas es uno de los más importantes problemas de nuestra época, que requiere de la optimización de procedimientos para una efectiva separación de compuestos específicos en los desechos radiactivos líquidos. Al respecto los sorbentes inorgánicos tienen significativa participación en la solución de este problema. Entre estos, las zeolitas merecen especial atención por su alta capacidad de retención, alta resistencia a la radiación, alta selectividad y a costos razonablemente accesibles. <sup>(3-7)</sup>

En el área de la radioquímica el uso de las zeolitas<sup>(8)</sup> es de gran utilidad en la purificación de soluciones contaminadas con isótopos radiactivos.

Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos de un tamaño de poro característico, que tienen propiedades de intercambio iónico que han propiciado su utilización como adsorbentes.

Los aluminosilicatos son materiales muy comunes en la naturaleza; baste recordar que el silicio es el segundo elemento en abundancia sobre la tierra. Estructuralmente consisten en tetraedros formados por un átomo de silicio en el centro y cuatro de oxígeno, que constituyen el ión ortosilicato; el cual tiende a asociarse con otra unidad tetraédrica de aluminio, compartiendo los oxígenos respectivos. En este trabajo se comparan las propiedades de intercambio catiónico de un aluminosilicato sintético (zeolita "Y") con los de otro natural (clinoptilolita).

En el presente trabajo de tesis, se estudio la fijación del radionúclido  $Ce - 143$  sobre la zeolita "Y" y sobre la clinoptilolita natural, por intercambio iónico, como una función de varios factores que influyen determinantemente en la extracción de radionúclidos de sus soluciones.

Investigaciones previas<sup>(9-10)</sup> muestran que la zeolita "Y" tiene gran poder de retención de algunos de los elementos radiactivos producidos en los reactores nucleares. L.L. Ames<sup>(11-12)</sup> ha demostrado la especificidad de la clinoptilolita para remover el cesio y el estroncio de almacenes de desecho de instalaciones nucleares.

El propósito de este trabajo fue determinar el comportamiento de las zeolitas, zeolita "Y" (sintética) y clinoptilolita (natural), ante el cerio como desecho radiactivo y así poder determinar la capacidad de retención del  $Ce(IV)$  de cada zeolita. Así mismo, determinar también la cantidad aproximada de cerio que entra y se fija dentro de la red de las zeolitas y establecer un parámetro de comparación para seleccionar la mas eficiente en la captura del  $Ce(IV)$ . Este es el primer paso para establecer una técnica de purificación para cerio, de los desechos radiactivos líquidos provenientes de la fisión nuclear del  $U - 235$ .

En el capítulo I se hace una revisión general de los silicatos para situar el lugar que ocupan las zeolitas. En particular en el inciso 1.1 de la sección 1, se hace una presentación breve de sus características estructurales y su clasificación. En el inciso 1.2 se hace una revisión de la estructura y propiedades de las zeolitas; así como de las generalidades del intercambio iónico. Los incisos 1.3 y 1.4 dan una descripción de la estructura y propiedades de la zeolita "Y" y de la clinoptilolita natural.

La sección 2 esta destinada al estudio de lo que es la radiactividad y los reactores nucleares, , se revisa particularmente el *TRIGA MARK III* del Centro Nuclear de México.

En la sección 3 del capítulo I se desarrollan las técnicas utilizadas para la caracterización de los materiales.(difracción de rayos X y trazadores radiactivos).

El capítulo II contiene la descripción de la parte experimental de esta tesis, diagrama de flujo, materiales y el equipo utilizado, procedimientos de intercambio catiónico, la estabilización con  $Na^+$  de los materiales originales, y el intercambio posterior con  $Ce^{IV}$ . También se describen los materiales empleados en la determinación radioquímica de la fijación de cerio, y el análisis por difracción de rayos X.

En el capítulo III se presentan los resultados obtenidos y la discusión de la caracterización de los materiales utilizados: identificación de las zeolitas y determinación de los parámetros de red.

Los difractogramas para el caso de las zeolitas originales de las intercambiadas con sodio y de las intercambiadas con cerio se muestran en los anexos correspondientes.

El capítulo IV contiene las conclusiones a las que se llegó en este estudio.

**CAPITULO I**

**GENERALIDADES**

## CAPITULO I

### GENERALIDADES

#### 1.- MINERALES DEL SUELO Y SILICATOS

La identificación cualitativa y cuantitativa de los minerales y el conocimiento de su estructura permiten explicar en forma razonable las propiedades del suelo y su comportamiento.

Desde el punto de vista de su composición química se distinguen dentro de los componentes inorgánicos, los óxidos, hidróxidos, carbonatos, sulfatos, fosfatos y silicatos, tanto cristalinos como no cristalinos.

Por su origen, los minerales del suelo pueden clasificarse en primarios y secundarios :

-MINERALES PRIMARIOS: Son minerales que no se alteran químicamente después de su génesis ; se forman a temperaturas elevadas y provienen de las rocas ígneas y metamórficas, a veces a través de un ciclo sedimentario. Por ejemplo: los silicatos, sean éstos cristalinos o no cristalinos, y otros grupos como los carbonatos, los sulfatos y los fosfatos.

-MINERALES SECUNDARIOS: Son los minerales que resultan de la descomposición de un mineral primario por sustitución parcial de algunos de sus constituyentes. Por ejemplo: las arcillas, incluyendo las especies cristalinas y las no cristalinas, los óxidos de hierro, de aluminio, de titanio y de manganeso.

#### 1.1) SILICATOS CRISTALINOS

La unidad o motivo fundamental en la estructura de los silicatos es el grupo tetraédrico  $(SiO_4)^{4-}$ , y las propiedades cristalóquímicas provienen de las características de esta unidad, así como de los tipos de unión que induce.

El tetraedro de silicio está formado por un ión silicato situado en el centro de cuatro oxígenos dispuestos simétricamente en la dirección de las valencias del silicio. La unión de estos elementos es de naturaleza covalente-iónica, con el predominio del carácter covalente, siendo la distancia entre oxígenos de 2.6Å y entre los oxígenos y el silicio de 1.62Å.

Los aluminosilicatos presentan estructuras complejas debido a las muy variadas formas en que se enlazan entre sí los tetraedros del ión ortosilicato ver tabla 1. Sin embargo se ha conseguido establecer los siguientes grupos de estructuras:

- 1.1.1.- LOS NESOSILICATOS: Constituidos por tetraedros independientes de  $(SiO_4)^{4-}$ . No comparten vértices u oxígenos con tetraedros adyacentes siendo la unión entre ellos a través de cationes divalentes.
- 1.1.2.- LOS SOROSILICATOS: Son dos tetraedros que comparten un átomo de oxígeno, formándose grupos  $(Si_2O_7)^{6-}$  con una estructura doble.
- 1.1.3.- LOS CICLOSILICATOS: Son silicatos con estructura de anillo cerrado, uniéndose tres, cuatro o seis tetraedros para formar los grupos:  $(Si_3O_9)^{6-}$ ,  $(Si_4O_{12})^{8-}$ ,  $(Si_6O_{18})^{12-}$
- 1.1.4.- LOS INOSILICATOS: En este grupo, los tetraedros  $(SiO_4)^{4-}$  se unen entre sí en forma de cadenas simples o dobles es decir dos oxígenos del tetraedro se unen totalmente a otros tetraedros para formar cadenas.
- 1.1.5.- LOS FILOSILICATOS: Estos silicatos se forman por polimerización en dos direcciones uniéndose tres vértices de cada tetraedro con los vértices vecinos. Se forma de esta manera una capa plana de anillos hexagonales de tetraedros cuya unidad estructural es  $(Si_4O_{10})_n^{4-}$ .
- 1.1.6.- LOS TECTOSILICATOS: Todos los átomos de oxígeno pertenecen simultaneamente a dos tetraedros de  $(SiO_4)^{4-}$ , los cuales forman redes tridimensionales. Algunos tectosilicatos, pueden tener exceso de cargas negativas, originadas por la sustitución isomórfica de  $Si$  por  $Al$  en algunos tetraedros. Las zeolitas pertenecen a este grupo de aluminosilicatos<sup>(13-15)</sup>.

Es más, como los átomos de oxígeno constituyen los cuatro vértices de cada tetraedro, los oxígenos de los vértices comparten dos tetraedros, por lo que se puede decir que cada átomo central de silicio o de aluminio, está enlazado a sus cuatro átomos vecinos a través de un oxígeno intermedio, figura 1.

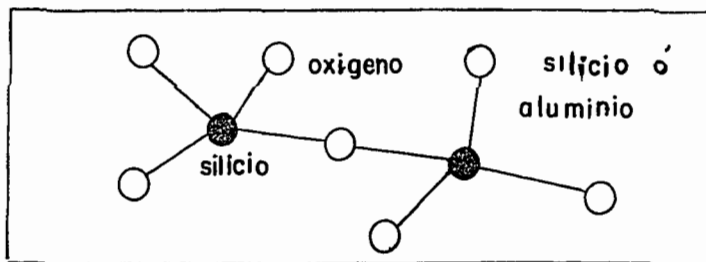


FIGURA 1. OXIGENOS COMPARTIDOS POR DOS TETRAEDROS



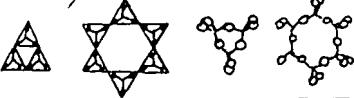
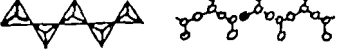
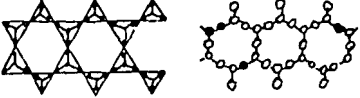
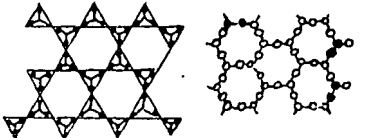
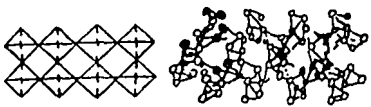
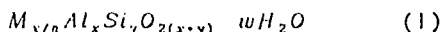
SILICATOS	GRUPOS	REPRESENTACION ESQUEMATICA DE LA ESTRUCTURA	REL. O:SI	UNIDAD	EJEMPLOS
NESSILICATOS	INDEPENDIENTES		4:1	$(SiO_4)^{4-}$	OLIVINO
SOROSILICATOS	DOBLES		7:2	$(Si_2O_7)^{6-}$	AKERMANNITA
CICLOSILICATOS	ANILLOS		9:3	$(Si_3O_9)^{6-}$ $(Si_6O_{12})^{12-}$	BENTONITA BERILIO
INO SILICATOS	CADENAS SIMPLES		3:1	$(SiO_3)_n^{2-}$	PIROXENOS
	CADENAS DOBLES		11:4	$(Si_4O_{11})_n^{6-}$	ANFIBOLES
FILO SILICATOS	HOJAS		5:2	$(Si_4O_{10})_n^{4-}$	MICA
TECTOSILICATOS	REDES TRIDIMENSIONALES		2:1	$(SiO_2)^{4-}$	CUARZO ZEOLITAS

TABLA 1. CLASIFICACION ESTRUCTURAL DE LOS SILICATOS CRISTALINOS

## 1.2) ZEOLITAS; ESTRUCTURA Y PROPIEDADES.

Las zeolitas son tectosilicatos cristalinos que se presentan en la naturaleza como aluminosilicatos hidratados los cuales, al deshidratarse desarrollan en el cristal ideal una estructura porosa con diámetro de poro mínimo (3-10Å). Estas estructuras forman cavidades ocupadas por iones grandes y moléculas de agua ambos con gran libertad de movimiento que permiten el intercambio iónico y la deshidratación reversible. El tamaño y forma de los poros en la red cristalina determinan que moléculas entran en el cristal y cuales permanecen fuera. Es decir que se trata de aluminosilicatos cristalinos hidratados de elementos del grupo I (Li, Na, K, Rb, Cs, y Fr) y del grupo II (Be, Mg, Ca, Sr, Ba, y Ra) de la tabla periódica en especial de Na, K, Mg, Ca, Sr, y Ba.

J. V. Smith<sup>(15)</sup> las definió de acuerdo con la siguiente expresión:



En la ecuación (1),  $M$  es un catión de valencia  $n$ ,  $x$  = número de átomos de  $Al$ ,  $y$  = número de átomos de  $Si$ ,  $z(x+y)$  es el número de átomos de oxígeno y  $wH_2O$  = número variable de moléculas de agua. La red de las zeolitas consiste de unidades tetraédricas de  $AlO_4$  y de  $SiO_4$ , enlazadas unas con otras por los iones oxígeno. De esta forma la estructura presenta largos canales y huecos de intercomunicación que ocupan el catión 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 átomos de  $Si$  "y" y del de  $Al$  "x", es decir:

$$\frac{z}{x+y} = 2$$

Finalmente si se considera el número de átomos de oxígeno que forman los anillos o poros por los cuales se penetra al espacio cristalino, las zeolitas pueden clasificarse en zeolitas de poro extragrande ( $0 > 9\text{Å}$ ), zeolitas de poro grande ( $6\text{Å} < 0 < 9\text{Å}$ ), zeolitas de poro mediano ( $5\text{Å} < 0 < 6\text{Å}$ ) y zeolitas de poro pequeño ( $3\text{Å} < 0 < 5\text{Å}$ ) 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 (tabla 2).



ZEOLITAS (PORO)	ATOMOS QUE FORMAN LA ABERTURA	DIAMETRO DE PORO (Å)	EJEMPLOS
EXTRAGRANDE	18	$9 < \theta$	MCM-9, VPI-5
GRANDE	12	$6 < \theta < 9$	Y, $\beta$
MEDIANO	10	$5 < \theta < 6$	ZSM-5, ZSM-11
PEQUEÑO	8	$3 < \theta < 5$	ERIONITA, A

TABLA 2. CLASIFICACION DE ZEOLITAS SEGUN EL TAMAÑO DE PORO.

Enseguida se enlistan las características generales de las zeolitas, las cuales dependen básicamente de la estructura y de la composición química de cada sólido.

**a) CARACTERISTICAS GENERALES DE LAS ZEOLITAS.**

Diámetro de poro: 2 a 12 Å

Diámetro de las cavidades. 6 a 12 Å

Capacidad de intercambio catiónico: 0 a 650 meq/100 g

Capacidad de adsorción:  $< 0.35 \text{ cm}^3/\text{g}$

Estabilidad térmica: hasta temperaturas mayores de 200 °C y en ocasiones hasta más de 1000 °C.

las zeolitas se clasifican en función de sus propiedades estructurales y fisicoquímicas, sin embargo, la clasificación y nomenclatura están todavía en proceso de cambio y refinamiento. La clasificación considera el nombre del mineral original ó una letra que proporciona el autor si la zeolita es sintética, así la clinoptilolita es natural pero la "Y" es sintética <sup>(16-17)</sup>.

Una ley natural, conocida como regla de Loewenstein, impide que dos átomos de aluminio compartan el mismo oxígeno, por lo que el número de átomos de aluminio en una celda unitaria es siempre menor, o como máximo igual, al número de átomos de silicio.

Antes de que los átomos de aluminio se unan al armazón, se encuentran como iones, a los que les faltan tres de sus electrones originales, por tanto, pueden acomodar fácilmente electrones proporcionados por tres de los átomos de oxígeno enlazados, pero el electrón donado por el cuarto oxígeno introduce una carga negativa en el átomo de aluminio, la presencia del aluminio origina una deficiencia de carga eléctrica. Esta carga negativa se compensa con un catión o (ión cargado positivamente) de un metal alcalino, o de algún elemento alcalino o alcalinotérreo, los más probables son sodio ( $Na^+$ ) o potasio ( $K^+$ ) para el primer caso y calcio ( $Ca^{2+}$ ) o magnesio ( $Mg^{2+}$ ) en el segundo, permaneciendo los cationes cerca de los aniones <sup>(18)</sup>.

A continuación se presenta de modo esquemático una zeolita en forma sódica.

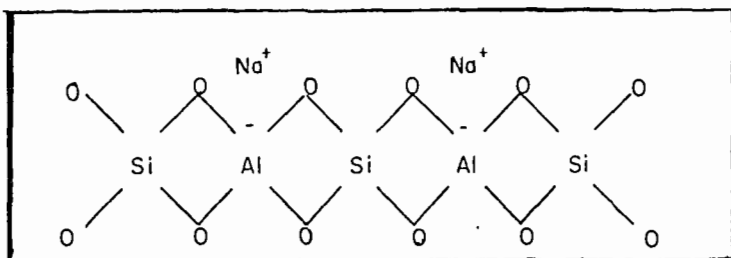


FIGURA 2. ZEOLITA SODICA

Los iones sodio de la figura anterior pueden ser intercambiados por otros cationes por ejemplo  $Ca^{2+}$ .

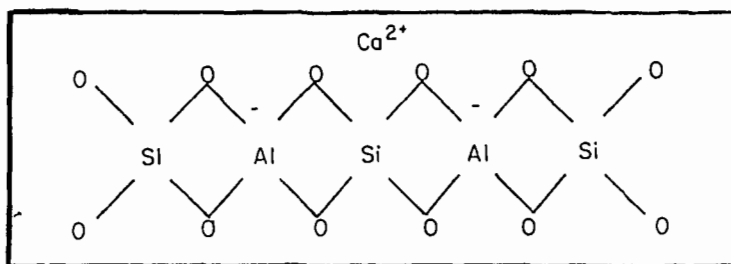


FIGURA 3. ZEOLITA INTÉRCAMBIADA CON CALCIO.

Observamos que un sólo calcio es suficiente para equilibrar las cargas de dos aluminios<sup>(15)</sup>.

Los cationes desempeñan un papel relevante en muchas de las funciones de las zeolitas ayudando a atraer moléculas de agua que, si bien no tienen carga eléctrica neta, sí son polares. Los cationes no forman parte del armazón por lo que, bajo condiciones adecuadas pueden intercambiarse por otros cationes, como el cerio. Este intercambio no afecta la estructura cristalina.

Así la estructura de las zeolitas con sus muy variados tipos de canales y uniones puede considerarse como un tamiz. Si un gas o un líquido está compuesto por dos tipos de moléculas, unas más grandes que las otras, y si el diámetro de poro de cierta zeolita es de un tamaño intermedio entre los diámetros de la grande y la pequeña, sólo el gas de moléculas pequeñas quedará atrapado en la zeolita, mientras que el otro seguirá su camino <sup>(19)</sup>.

### c) PRINCIPALES YACIMIENTOS DE ZEOLITAS EN MEXICO

En México existen grandes yacimientos de zeolitas derivados de depósitos de rocas del mesozoico superior y del cenozoico. La primera identificación de zeolitas en rocas sedimentarias en el país, fué hecha por F.A. Mumpton en el estado de Oaxaca. Existen otros yacimientos en los estados de Sonora, San Luis Potosí, Puebla y Guanajuato.

Para algunos yacimientos se ha determinado la composición, como se muestra en la tabla 3).

De observaciones directas se sabe que en Oaxaca existen yacimientos tan ricos como los del estado de Sonora. Lo anterior permite afirmar la existencia de enormes reservas de materia prima que pueden ser aprovechadas por México, ya que de acuerdo a los análisis realizados son materiales altamente puros con requerimientos mínimos de procesamiento. En la tabla 2 se muestran las localizaciones geográficas importantes de estas zeolitas <sup>(14)</sup>.

YACIMIENTOS	MINERALOGIA	% PESO	SUPERFICIE m <sup>2</sup> /g	RESERVAS (TONELADAS)
A. PRIETA SON. 252 HECTAREAS	ERIONITA CLINOPTILOLITA CHABAZITA CUARZO Y FELDESPATO	85 15	44.7	EVALUACION INCOMPLETA AVANCE 10-15 % 60,000(PROBA BLES)
EL CAJON SONORA 690 HECTAREAS	CLINOPTILOLITA MORDENITA MONTMORILLONIT A CUARZO Y FELDESPATO	90	15.95	10,000.00 (ESTIMADAS)
TETUACHI SON. 228 HECTAREAS	CLINOPTILOLITA MORDENITA HEULANDITAS			1,800.000 (POSITIVAS) Y 93,000 (PROBABLES)
ARIZPE SON.	CLINOPTILOLITA MORDENITA/ CHABAZITA MONTMORILLONIT A CUARZO-FELDESPA TO	85 15	13.0	
SAN PEDRO SON.	CLINOPTILOLITA HEULANDITA			
ETLA OAXACA	CLINOPTILOLITA MORDENITA CUARZO FELDESPATO BIOTITA	75 25	76.0	
SAN ANTONIO OAXACA	CLINOPTILOLITA MORDENITA CUARZO MICA	75 25	39.0	
SAN LUIS POTOSI	ZONAS EN DESCUBRIMIENTO			
PUEBLA	ZONAS EN DESCUBRIMIENTO			
GUANAJUATO	ZONAS EN DESCUBRIMIENTO			

TABLA 3. ALGUNOS YACIMIENTOS DE ZEOLITAS EN MEXICO<sup>(14)</sup>.

## b) INTERCAMBIO CATIONICO

Por procedimientos clásicos de intercambio catiónico se puede sustituir parte de los iones de las zeolitas (zeolita "Y" y clinoptilolita) fijando otros cationes de otro tamaño y otra carga como es el caso del  $Ca^{(IV)}$ . Esta es una de las características esenciales de todas las zeolitas; y, de esta manera se consigue modificar considerablemente sus propiedades y ajustar la zeolita a los usos más diversos.

El intercambio catiónico se puede efectuar de varios modos:

- 1) Intercambio con una sal en solución (intercambio hidrotérmico) o con un solvente no acuoso.
- 2) Intercambio en contacto con una sal fundida. Por ejemplo, una zeolita A, originalmente con calcio, se pone en contacto con nitrato de litio, potasio o rubidio fundido hacia 350 °C.
- 3) Intercambio en contacto con un gas. Por ejemplo, una zeolita "Y", originalmente en su forma sódica, se pone en contacto con HCl anhidro o  $NH_3$ , a 250 °C.

En general es el intercambio hidrotérmico el procedimiento más utilizado en el caso de las zeolitas. Intercambiaremos entonces según dicho procedimiento, el  $Na^+$  de la faujasita y de la clinoptilolita por iones  $Ca^{(IV)}$  con una solución de una sal de  $Ca^{(IV)}$ .

Se sabe además que el proceso de intercambio catiónico depende de:

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

De esta manera el intercambio iónico en los aluminosilicatos implica alteraciones importantes en sus propiedades fisicoquímicas tales como: estabilidad, adsorción, selectividad y actividad catalítica.

### 1.3) FAUJASITA "Y"

La unidad estructural primaria de la zeolita "Y" que constituye la red cristalina son tetraedros de aluminosiloxi que forman una unidad estructural secundaria de dos aluminosiloxi ( $Si, Al$ ) $O_4$  y tres tetraedros siloxi ( $Si$ ) $O_4$  con coordinación pentagonal<sup>(3)</sup>. Enlazando uno a otro, estos forman cadenas de 8 miembros situados como fibras<sup>(4)</sup>. Los cationes intercambiables están enlazados en canales entre las fibras.

La estructura cristalina de la zeolita "Y" es cúbica y está constituida por celdas elementales de cerca de 192 tetraedros ( $Si, Al$ ) $O_4$ . Esta estructura es estable y cerca del 50% del volumen es espacio vacío. La relación  $Si/Al$  está en el rango de 1.5-3.0. La presencia de pocos átomos de  $Si$  y de  $Al$  en el esqueleto, es indicativo de la tendencia a incrementar la cantidad de agua en la red de la zeolita. Esto resulta en un incremento en la movilidad de los iones intercambiables<sup>(6)</sup> que juegan un rol importante en el proceso de intercambio. La capacidad de intercambio calculada es de 5.2 mmol/g, el umbral de resistencia térmica es de 400 °C<sup>(7)</sup>.

Los tetraedros se unen formando un cuboctaedro. (figura 4) conocido como la unidad sodalita. Las unidades sodalitas están conectadas por puentes de oxígeno entre los anillos séxtuples.

Como puede observarse en la figura 4a la estructura final de la zeolita "Y" presenta dos sistemas de canales tridimensionales interconectados entre sí:

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

-El otro formado por la conexión alternada de poliedros  $\beta$  (los cuales son octaedros formados por la combinación de 24 tetraedros mejor conocido como cavidad  $\beta$  o cavidad sodalita) y los  $\alpha$  a los que se penetra por aberturas constituidas por seis átomos de oxígeno con diámetro igual a 2.2 Å. La presencia de los aluminios origina una deficiencia de carga eléctrica local, que se traduce en la formación de centros ácidos, los cuales se neutralizan aceptando cationes que se sitúan en la red de la zeolita en los sitios I, I', II, II' y III, estos sitios están relacionados con los diferentes tipos de cavidades presentes en la estructura (gran cavidad, cavidad sodalita y prisma hexagonal) figura 4b.

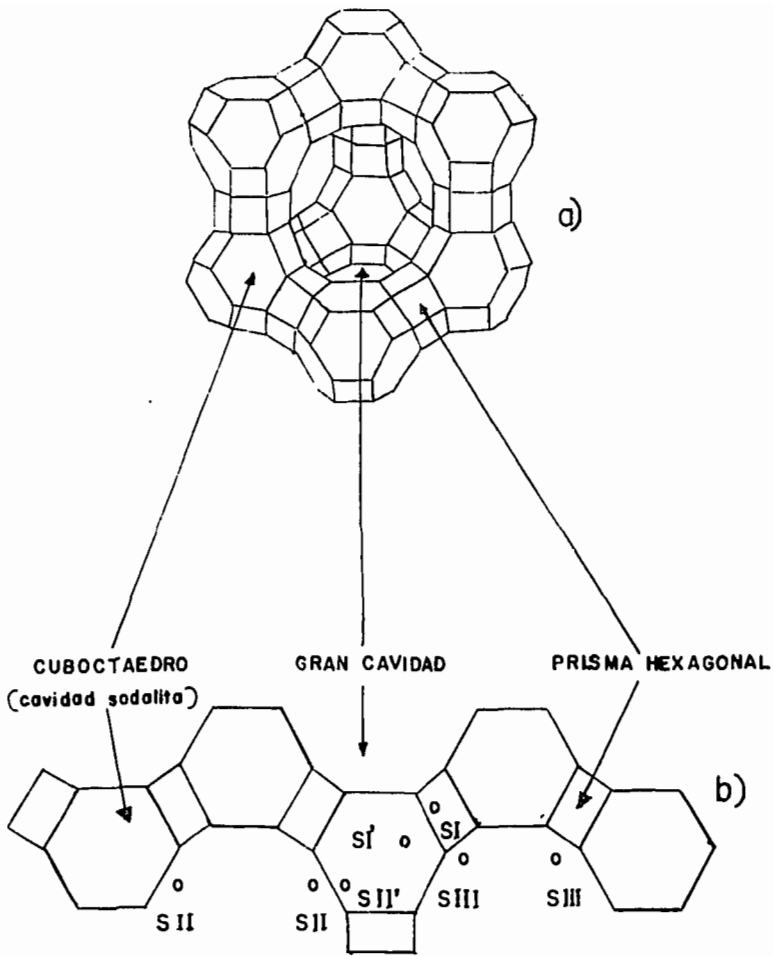


FIGURA 4. a) ESTRUCTURA DE LA ZEOLITA Y. b) ESQUEMATIZACION DE LA RED EN DOS DIMENSIONES PRESENTANDO LOS SITIOS I, II, III.

La localización exacta de los sitios de intercambio en la red y su cantidad por celda unitaria es:

SI, localizados en el centro de los prismas hexagonales,( 16 sitios SI por celda).

SI', dentro de la cavidad sodalita y cercanos a la base de los prismas hexagonales,( 32 sitios SI' por celda 4, por cavidad sodalita).

SII, situados en el mismo eje que los SI' pero localizados en la gran cavidad,( 32 sitios SII por celda).

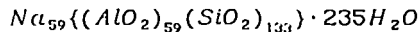
SII', simétricos a los anteriores en relación al plano de las caras hexagonales de la cavidad sodalita,( 32 sitios SII' por celda).

SIII, situados en el eje perpendicular SI-SII y localizados en la gran cavidad frente al prisma hexagonal.

Mediante estudios cristalográficos se ha logrado determinar las posiciones que adoptan los diferentes cationes. Los sodios se suelen colocar en los sitios I, II y III. Es más, los cationes, con la deshidratación, se ven obligados a abandonar posiciones en las que estaban coordinados con moléculas de agua cercanas a los oxígenos de la red.

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

Cuando la zeolita "Y" presenta  $Na^+$  como único catión de intercambio y la relación Si/Al es de 2.25 su fórmula química se expresa como sigue.



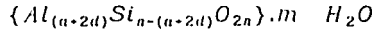
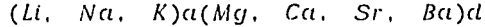
Con lo que el peso molecular de la zeolita "Y" es de 17048 g y el peso molecular del sodio en la molécula es 1357 g lo que representa el 7.9% en peso<sup>(15-18)</sup>.



#### 1.4) CLINOPTILOLITA NATURAL MEXICANA

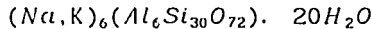
Esta zeolita pertenece al grupo de las heulanditas. En la clinoptilolita el catión predominante es el  $Na^+$  mientras que en la heulandita el catión predominante es el  $Ca^{2+}$ .

La formula general de una zeolita natural es:



La clinoptilolita es muy estable a la deshidratación, y por lo tanto, absorbe fácilmente el agua y el  $CO_2$ . Su estabilidad térmica al aire es de alrededor de 700 °C es decir, que a esta temperatura su estructura no se ha destruido.

La celda unitaria de la clinoptilolita es monoclinica de cara centrada. Los parámetros representativos de la celda unitaria para la forma:



$$\text{son: } a=17.62 \text{ \AA} \quad b=17.91 \text{ \AA} \quad c=7.39 \text{ \AA} \quad \beta=116.267^\circ$$

La estructura está constituida por celdas elementales de tetraedros de  $(Si, Al)O_4$ . Cerca del 34% del volumen es espacio vacío. Posee un sistema de 3 canales (figura 5.); el canal A de 10 miembros con dimensiones de 4.4 por 7.2 Å en el cual están ubicados los  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  y  $Na^+$  generalmente, el canal B de 8 miembros tiene dimensiones de 4.1 por 4.7 Å y en él se encuentran ubicados los  $Ca^{2+}$  y  $Na^+$  en menor proporción, finalmente el canal C de 8 miembros tiene dimensiones de 4 por 5.5 Å y los iones  $K^+$  son los cationes principales que se encuentran en este canal.

Los canales A y B son perpendiculares al canal C.

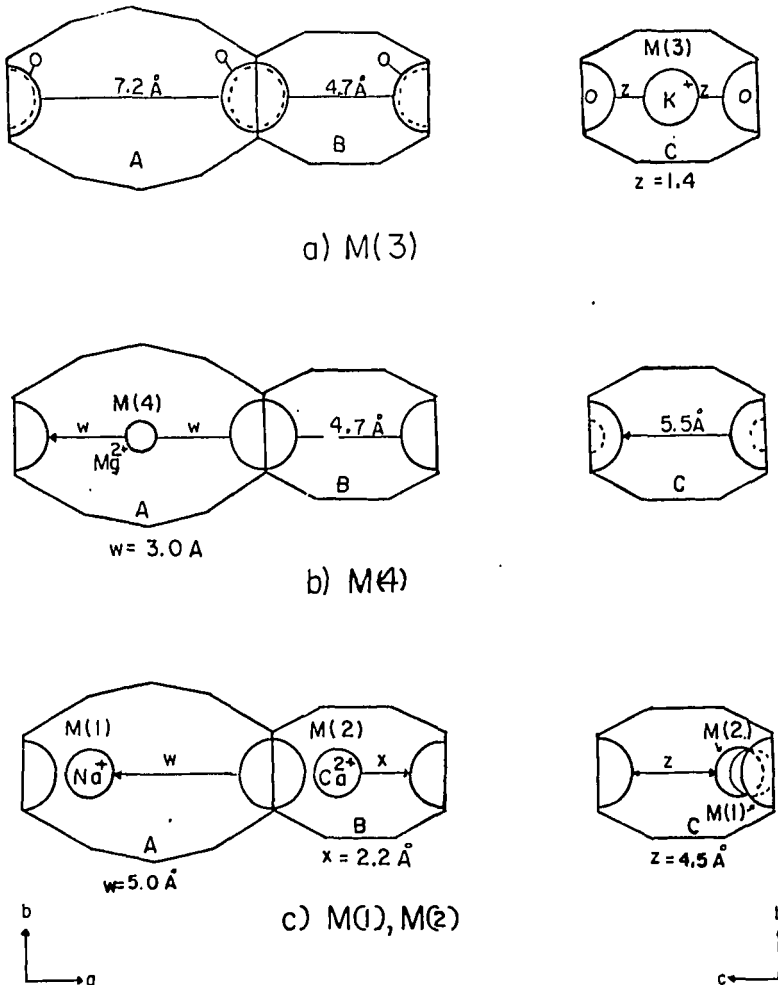


FIGURA 5. SITIOS DE INTERCAMBIO CATIONICO (M(1), M(2), M(3), M(4)) EN LOS CANALES DE LA CLINOPTILOLITA (A, B, C). PROYECCIONES SEGUN LOS PLANOS  $a, b$  Y  $a, c$ .

La clinoptilolita adsorbe moléculas que tienen un diámetro menor o igual a 3.5 Å, por ejemplo el  $NH_3$  o el  $H_2$ , cuyos diámetros son de aproximadamente 2.6 Å y 2.95 Å respectivamente.

La relación de  $Si/Al$  de esta zeolita está entre 4.25 y 5.3, el principal catión para el intercambio catiónico es el de sodio, aunque también se puede efectuar con el calcio y el potasio, además de otros.

Los sitios en donde comúnmente se encuentran los cuatro cationes principales de intercambio ( $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ , y  $Mg^{2+}$ ) se ilustran en la figura 5 y se resumen en la siguiente tabla.

CANAL	ANILLO TETRAEDRICO TAMAÑO/EJE DEL CANAL	SITIO DEL CATION	CATION MAYORITARIO	DIMENSIONES DEL CANAL (Å)
A	10/c	M(1)	Na <sup>+</sup> , Ca <sup>2+</sup>	7.2 x 4.4
B	8/c	M(2)	Ca <sup>2+</sup> , Na <sup>+</sup>	4.7 x 4.1
C	8/a	M(3)	K <sup>+</sup>	5.5 x 4.0
A	10/c	M(4)	Mg <sup>2+</sup>	7.2 x 4.4

TABLA 4. CARACTERISTICAS DE LOS CANALES Y DE LOS SITIOS DE ADSORCION DE LOS CATIONES EN LA CLINOPTILOLITA.

La clinoptilolita de este trabajo fué recolectada en los yacimientos de Etlá Oaxaca. Su composición catiónica es la siguiente: 36.47% en peso de  $Si$ , 6.82% en peso de  $Al$ , 0.77% en peso de  $Na$ , 1.07% en peso de  $Ca$ , 4.33% en peso de  $K$ , 0.67% en peso de  $Fe$ , 101 p.p.m. de  $Mn$  y trazas no mayores de 50 p.p.m de  $Mo$ ,  $Sb$ ,  $Sn$ ,  $Sr$ , y  $Ni^{(20-24)}$ .

En las figuras 6 y 7 se presenta la celda elemental de la clinoptilolita y la estructura molecular de la clinoptilolita proyectada en el plano 001.



FIGURA 6. ESTRUCTURA MOLECULAR DE LA CLINOPTILOLITA PROYECTADA EN EL PLANO (0 0 1) (● silicios, ◐ aluminos, ○ oxígenos)

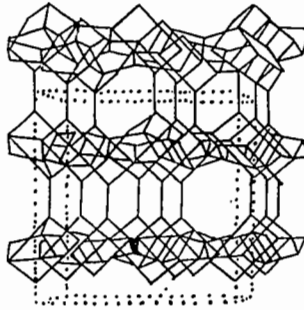


FIGURA 7. CELDA ELEMENTAL DE LA CLINOPTILOLITA

## 2.- RADIATIVIDAD Y REACTORES NUCLEARES

### 2.1) RADIATIVIDAD

La radiactividad es un fenómeno en el cual un núcleo atómico emite espontáneamente partículas o radiaciones electromagnéticas transformándose el núcleo en otro diferente del original. Cuando este fenómeno se realiza en los elementos presentes en la naturaleza, se conoce como *radiactividad natural*.

Un elemento no radiactivo se puede transformar en radiactivo si se altera la composición del estado de equilibrio de su núcleo.<sup>(24)</sup>

### 2.2) REACTORES NUCLEARES

Un reactor nuclear es un sistema generador de energía, de neutrones, de rayos gamma y de otro tipo de radiaciones, en donde una reacción en cadena es iniciada y controlada. Se basa en el proceso de fisión nuclear de ciertos átomos llamados materiales fisionables, capaces de sufrir una reacción tipo  $(n, f)$ , estos pueden ser:  $U-235$ ,  $U-233$ , ó  $Pu-239$ . Cuando el núcleo de un átomo de combustible nuclear es golpeado por un neutrón, existe la probabilidad de que se rompa en 2 fragmentos diferentes. Este rompimiento del átomo es conocido como fisión nuclear. Durante este proceso se libera energía en forma de calor y radiación y son expulsados varios neutrones que pueden perderse de diferentes maneras o bien pueden producir la fisión de otros núcleos de combustible liberando así más energía y más neutrones. Así se inicia una reacción en cadena en la que cada núcleo fisionado proporciona los neutrones para la siguiente fisión y así sucesivamente.

Los neutrones necesarios para iniciar la reacción en cadena son proporcionados por una combinación de materiales ( $Am-Be$ ,  $Ra-Be$ ,  $Po-Be$ , etc.) que constantemente emiten neutrones y que reciben el nombre de fuente de neutrones.

Si en promedio uno o más neutrones de cada fisión encuentra un núcleo de combustible para fisionarlo, la reacción en cadena puede sostenerse aún después de retirar la fuente de neutrones, en este caso se dice que el reactor es crítico o supercrítico. En caso contrario se dice que es subcrítico.<sup>(24-25)</sup>

En las siguientes tablas se muestran algunos de los productos de fisión del  $U-235$ . En donde se puede ver que el  $Ce-143$  tiene un tiempo de vida y una energía moderadamente altas.

RADIONUCLIDO	ENERGIA (KeV)	VIDA MEDIA
Mo-99-Tc-99m	140(90%), 740(12%), 780(4%)	66.7 h
Ba-139	166(23%), 1430(0.4%)	83m
Te-134	170(16%), 204(21%), 262(19%)	42m
Ce-143	293(46%), 725(8%)	33h
I-133	530(90%)	20.9h
Sr-91-Y-91m	551(95%), 1025(30%)	9.7h

TABLA 5. RADIONUCLIDOS PRODUCIDOS DURANTE LA FISION DEL  $U - 235$  DE VIDA MEDIA CORTA ( $24m < t_{1/2} < 33h$ ); ORDENADOS EN ENERGIA CRECIENTE.

RADIONUCLIDO	ENERGIA (KeV)	VIDA MEDIA
*Mo-99-Tc-99m	140(90%), 740(12%), 780(4%)	66.7h
*Xe-135	250(91%)	9.1h
*Ce-143	293(46%), 725(8%)	33h
*I-133	530(90%)	20.9h
Sr-91-Y-91m	551(95%), 1025(30%)	9.7h

TABLA 6. RADIONUCLIDOS PRODUCIDOS DURANTE LA FISION DEL  $U - 235$  DE VIDA MEDIA ;  $9h < t_{1/2} < 33h$ ; ORDENADOS EN ENERGIA CRECIENTE . LOS RADIONUCLIDOS PRINCIPALES SE DESIGNAN CON \*.

### 2.3) CARACTERISTICAS DE LAS RADIACIONES

Los isótopos radiactivos naturales decaen por emisión de partículas  $\alpha$ , partículas  $\beta$ , y finalmente por emisión de radiación electromagnética. Los dos primeros tipos de emisión se conocen como radiaciones  $\alpha$  y  $\beta$  respectivamente y el último como radiación gamma ( $\gamma$ ).

#### a) Radiación ALFA

Las partículas  $\alpha$  son núcleos de  $He - 4$ , y en consecuencia tienen una carga eléctrica de magnitud igual al doble de la del electrón pero de signo contrario. Debido a esa carga eléctrica las partículas  $\alpha$  interaccionan en cualquier medio perdiendo energía muy rápidamente. Un núcleo determinado que emita partículas alfa, lo hace con energías bien definidas.

#### b) Radiación BETA

Las partículas  $\beta$  son emitidas por los núcleos radiactivos que poseen un exceso de neutrones, estas viajan a gran velocidad su carga eléctrica es negativa y su masa es igual a la del electrón.

Existen también partículas  $\beta$  con carga positiva llamadas positrones. Algunos núcleos radiactivos producidos artificialmente las emiten. Muchas de las propiedades de los positrones son iguales a las de las partículas beta negativas, también llamadas negatrones.

Las partículas  $\beta$  son emitidas por el núcleo a velocidades que van desde casi cero hasta cercanas a la de la luz. La emisión  $\beta$  va acompañada de otra partícula sin masa llamada neutrino. La energía máxima de la radiación beta, es la energía de transición de un estado del núcleo a otro menos energético. Cuando la energía emitida es menor a esta energía, la restante se la lleva el neutrino que interacciona muy débilmente con la materia y no le transfiere energía localmente a la materia.

#### c) Radiación GAMMA

La radiación electromagnética, radiación gamma ( $\gamma$ ) o emisión de fotones le permite a un núcleo en un estado excitado pasar a otro estado menos excitado.

Los rayos  $\gamma$  también se emiten en los procesos de transición isomérica. Estos procesos son transiciones de baja energía, y se llevan a cabo cuando hay una diferencia grande entre los momentos angulares de los estados base y excitados. Como una consecuencia de lo anterior, el estado excitado puede existir durante un tiempo medible antes de que la emisión gamma ocurra.

En todos los casos, la radiación  $\gamma$  se emite con energía discreta debido a que esta energía *presenta las diferencias de energía entre niveles nucleares. Como los rayos gamma son radiaciones electromagnéticas, no tienen carga eléctrica, ni pueden ser desviados por campos magnéticos o eléctricos. El mecanismo de absorción de los rayos gamma por la materia es muy diferente al de las partículas cargadas, por el mayor poder de penetración en la materia que tienen las radiaciones  $\gamma$ .*

#### d) DECAIMIENTO RADIOACTIVO

La radiactividad se mide por el número de núcleos ó desintegraciones por unidad de tiempo. Siendo  $N$  el número de núcleos radiactivos presentes en determinado instante, la radiactividad está dada por:

$$A = - \frac{dN}{dt} \quad (1)$$

El número de átomos radiactivos  $dN$  que decaen en un intervalo de tiempo  $dt$  es constante para cada especie radiactiva y se puede expresar de la siguiente forma:

$$\frac{1}{N} \frac{dN}{dt} = -\lambda \quad (1a)$$

En donde  $\lambda$  es una constante de proporcionalidad y se le conoce como constante de desintegración radiactiva. El signo negativo indica que el número de átomos radiactivos disminuye al aumentar el tiempo transcurrido. La integración de la ecuación (1) permite expresar el número de átomos radiactivos en la siguiente forma:

$$N = N_0 e^{(-\lambda t)} \quad (2)$$

donde  $N_0$  es el número de átomos radiactivos en el tiempo  $t=0$

De estas relaciones podemos concluir que la actividad  $A$  está dada por la siguiente expresión.

$$A = \lambda N \quad (3)$$

La radiactividad se mide en desintegraciones por segundo y existen varias unidades para medirla, una de ellas es el Curie ( $Ci = 3.7 \times 10^{10}$  desintegraciones por segundo) y sus múltiplos, el mCi y el  $\mu Ci$ , son los más conocidos. En el sistema internacional de unidades la unidad radiactiva es el Becquerel, (becquerel = 1 desintegración por segundo).



De la expresiones anteriores se puede llegar a la siguiente ecuación:

$$N = N_0 e^{(-\lambda t)} \quad (4)$$

#### e) TIEMPO DE VIDA MEDIA

Se define como vida media de un radioisótopo, el tiempo necesario para que el número de átomos radiactivos se reduzca a la mitad y se pueda expresar en la siguiente forma<sup>(2,25)</sup>:

$$t_{1/2} = \ln 2 / \lambda \quad (5)$$

#### f) COMPONENTES DE UN REACTOR

La mayoría de los reactores nucleares contienen básicamente los componentes que a continuación se enuncian:

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

El reactor *TRIGA MARK III* del Centro Nuclear de México es un reactor crítico, tipo alberca, enfriado, moderado y reflejado con agua ligera que utiliza hidruro de zirconio como moderador mezclado con uranio enriquecido al 20% en  $U-235$  como combustible, fue fabricado por la General Atomic Co.

Este reactor es una herramienta muy versátil y flexible para investigación básica y tecnológica, para enseñanza y entrenamiento, para irradiación de materiales y producción de radioisótopos. Estas características le dieron lugar a su nombre *TRIGA*: (Training = entrenamiento) *R* (Research = Investigación) *I* (Isotope = isótopo) *P* (Production = producción) *GA* (General Atomic). Las características anteriores señalan brevemente los objetivos a los que está destinado el reactor del Centro Nuclear de México<sup>(25,26)</sup>.

El reactor está diseñado para trabajar en régimen permanente o transitorio en cualquier posición del núcleo dentro de la alberca. Las posiciones experimentales de irradiación son las siguientes:

- El sistema de irradiación fijo de cápsulas (SIFCA), útil cuando se requiere irradiar un gran número de muestras simultáneamente.

- El sistema de irradiación neumático de cápsulas (SINCA), se utiliza 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.

- El dedal central, que tiene el mayor flujo de neutrones, es útil cuando se requiere aumentar la sensibilidad del análisis.

- Para la producción de radioisótopos se utiliza el SIRCA (Sistema de Irradiación Rotatorio de cápsula) que es una estructura de aluminio en forma de dona, a prueba de agua, que gira alrededor del núcleo.

- El tubo seco, que permite irradiar muestras sin tomar demasiadas precauciones para asegurar su hermeticidad. En la figura 8 se presenta un corte transversal del núcleo del reactor y se señalan allí las posiciones descritas.

Los productos de fisión del  $U - 235$  se generan al irradiar  $UO_2(NO_3)_2$  con neutrones en el reactor nuclear. El reactor nuclear del Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares genera estos neutrones y tiene un flujo del orden de  $10^{13}$  n/cm<sup>2</sup>.s<sup>(26,27)</sup>.

### 3.- TECNICAS EMPLEADAS PARA LA CARACTERIZACION DE LOS MATERIALES

#### 3.1) DIFRACCION DE RAYOS X

La difracción de rayos X proporciona un medio práctico para la identificación cualitativa de compuestos cristalinos. Esta aplicación se basa en el hecho de que el patrón de difracción de rayos X es único para cada sustancia cristalina.

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

Los requisitos para la difracción son:

- El espacio entre las capas de átomos debe ser aproximadamente igual a la longitud de onda de la radiación.
- Los centros de dispersión deben estar distribuidos especialmente en una forma muy regular.

Se conoce como rayos X a la radiación electromagnética cuya longitud de onda ( $\lambda$ ) tiene una magnitud de  $0.1 < \lambda < 100 \text{ \AA}$ .

#### 3.2) FORMAS DE PRODUCIR UN RAYO X

La radiación X se produce generalmente de 3 formas:

- Bombardeo de un blanco metálico con un haz de electrones de alta energía; al hacer incidir un haz de electrones acelerados por una diferencia de potencial de algunas decenas de kV, sobre una superficie de un metal, éste emite radiación X por efecto del bombardeo electrónico. La diferencia de potencial se aplica entre el filamento que emite los electrones (cátodo), y el metal que sirve de blanco (ánodo o anticátodo).

La intensidad de la corriente electrónica (algunas decenas de mA) es tal que la energía eléctrica se transforma en radiación X, disipándose el resto en el ánodo en forma de calor. Esto último hace necesario enfriar el ánodo con una corriente de agua si se desea evitar su rápido deterioro.

El espectro de rayos X emitido por el ánodo del metal, depende de la naturaleza del metal.

- La segunda forma de producir rayos X es por exposición de una substancia a un haz primario de rayos X con objeto de generar un haz secundario de rayos X fluorescente.
- La tercera es por el empleo de una fuente radiactiva cuyo proceso de desintegración da por resultado la emisión de rayos X <sup>(28)</sup>.

#### a) COMPONENTES DEL DIFRACTOMETRO

Básicamente los instrumentos para la difracción de rayos X contienen: una fuente, un dispositivo para restringir el intervalo de longitudes de onda utilizado, un portamuestras, un detector de radiación o transductor, un procesador de señales y un dispositivo de lectura. En la figura 9 se muestra una representación esquemática de un difractómetro de rayos X.

Para obtener un difractograma es necesario que el colimador de salida del haz y el detector estén montados en un segundo plato rotatorio que gire a una velocidad doble que el primero; esto es, a medida que el cristal gira un ángulo  $\theta$ , el detector debe moverse simultáneamente un ángulo  $2\theta$ .

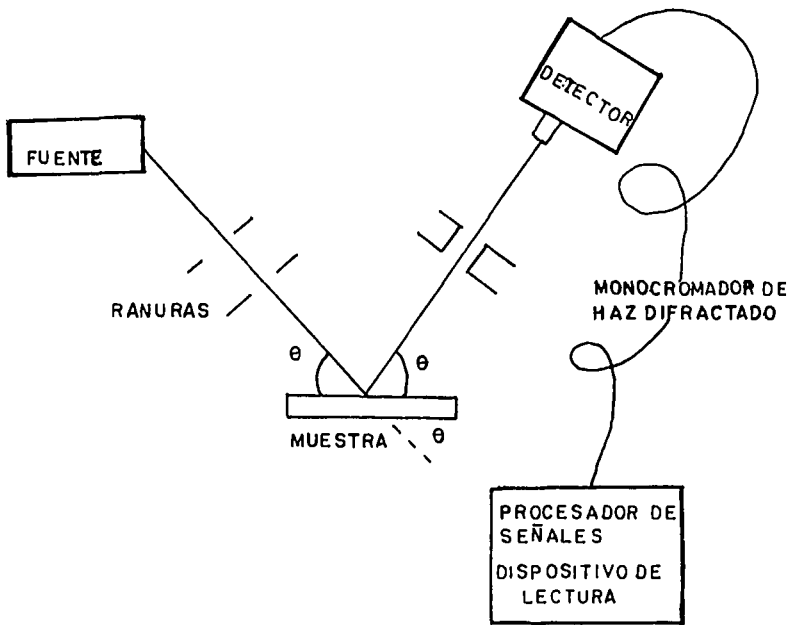


FIGURA 8. REPRESENTACION ESQUEMATICA DEL APARATO DE DIFRACCION DE RAYOS X.

Con el fin de observar los ángulos a los cuales se presentan los haces difractados por el cristal, W. L. Bragg propuso una explicación sencilla. Supongamos que cada uno de los planos de átomos actúa como un espejo casi transparente que refleja una parte de la intensidad incidente; no se obtienen rayos difractados más que cuando las reflexiones debidas a los planos paralelos, interfieren de manera aditiva.

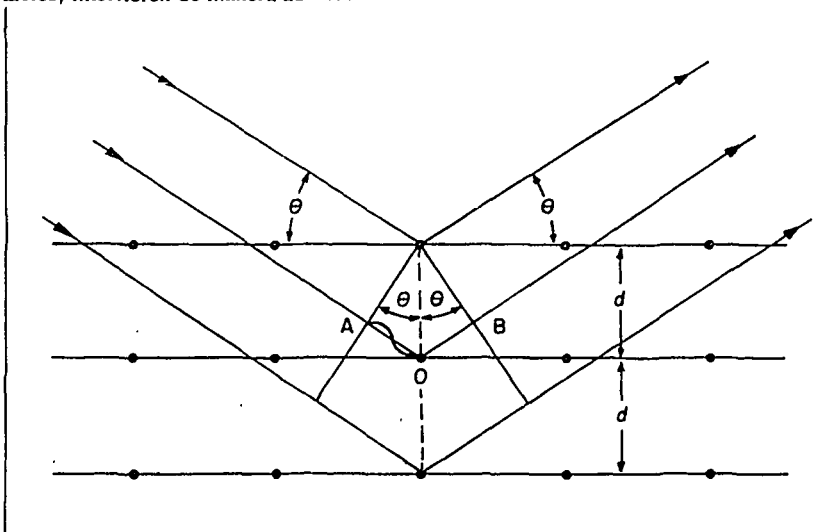


FIGURA 8. DEMOSTRACION DE LA LEY DE BRAGG.

Segun la figura 10.

$$AO + OB = n\lambda$$

$$OA + OB = 2d \text{ Sen } \theta$$

Por lo tanto

$$2d \text{ Sen } \theta = n\lambda$$

En donde  $\lambda$  es la longitud de onda de la radiación incidente y  $2\theta$  es el ángulo entre el haz incidente y el haz difractado.

Esta ecuación se conoce como la Ley de Bragg y es el fundamento de la cristalografía. Muestra cómo se pueden evaluar las distancias interplanares de los cristales haciendo medidas de difracción, siempre y cuando se conozca la longitud de onda de la radiación utilizada.

## b) ELEMENTOS DE DIFRACCION DE RAYOS X.

Se dice que cuando la radiación electromagnética incide sobre un átomo, los electrones oscilan con la misma frecuencia que el campo. Como los rayos X son una onda electromagnética que viaja en el espacio, es de suponerse que gran parte de los electrones que se encuentren en su trayectoria, oscilen con la misma frecuencia.

Cada uno de estos electrones puede considerarse como un oscilador separado, que emite una radiación electromagnética, cuya amplitud es muy débil, si la comparamos con la onda incidente, pero cuya frecuencia es la misma. Todas estas fuentes coherentes interfieren para dar una onda resultante correspondiente al átomo.

La onda difractada en una dirección dada, es la que resulta de las ondas provenientes de cada uno de los átomos del cristal; si todas las ondas elementales están en fase sobre un plano perpendicular a la dirección considerada, sus amplitudes se suman y la intensidad resultante es grande. Pero si hay una diferencia de fase entre las ondas dispersadas por dos átomos vecinos, por pequeña que esta sea, las ondas elementales se anulan por interferencia; lo cual es una consecuencia de la regularidad de la disposición de los centros difractantes.

Quando los rayos X se dispersan por el medio ordenado de un cristal hay interferencia entre los rayos dispersos, porque las distancias entre los centros de dispersión son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la radiación. Por lo tanto, un cristal puede dar origen a haces difractados en ciertas direcciones.

Cabe hacer notar lo siguiente:

- Que aunque se suponga que cada plano actúa como un espejo, sólo para algunos valores de  $\theta$  se suman las reflexiones de todos los planos paralelos para dar un haz de rayos X reflejado (difractado) intenso.

- Que la Ley de Bragg es una consecuencia de la periodicidad y requiere de longitudes de onda  $\lambda < 2d$ . Es decir:

$$\text{Sen } \theta = \left( \frac{\lambda}{2d} \right) < 1 \text{ ----} > \lambda < 2d$$

Si  $\frac{\lambda}{2d}$  fuese muy pequeño, los ángulos de difracción serían igualmente pequeños y por lo tanto, el haz difractado sería difícilmente observable.

**CAPITULO II**

**PARTE EXPERIMENTAL**



## CAPITULO II

### PARTE EXPERIMENTAL

La parte experimental de este trabajo se presenta resumida en el diagrama de flujo de la figura 10.

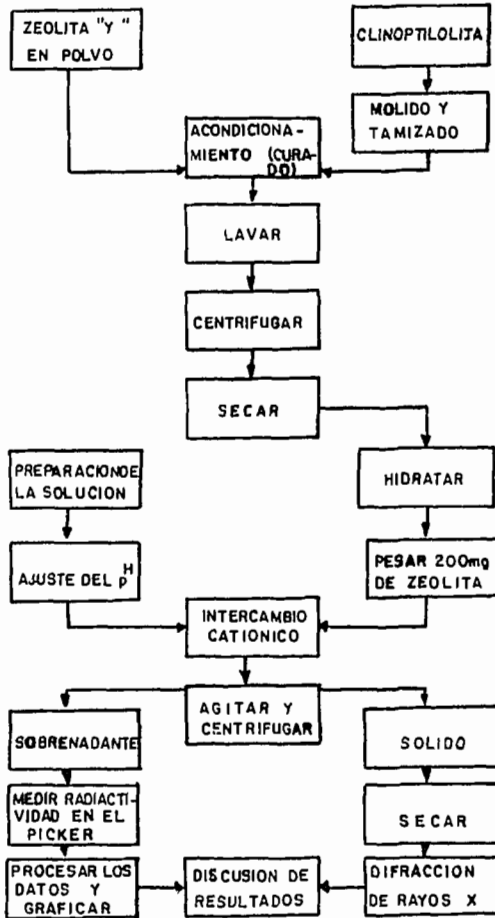


FIGURA 10. DIAGRAMA DE FLUJO

## 1.- MATERIALES Y EQUIPO UTILIZADO.

### 1.1) MATERIALES UTILIZADOS

Los materiales usados en el desarrollo de este trabajo se especifican a continuación:

Zeolita "Y" sintética en la forma  $NIH_4Na$  proporcionada por "The Corporation Valley Forge, P.A. U.S.A.

Clinoptilolita proveniente de los yacimientos minerales de Esla, Oaxaca, sur de la República Mexicana, cuya composición química es: 36.47% en peso de Si, 6.82% en peso de Al, 0.77% en peso de Na, 1.07% en peso de Ca, 4.33% en peso de K, 0.67% en peso de Fe y trazas menores de Mo, Sb, Sn, Sr, Ni.

Nitrato de cerio amoniacal  $((NIH_4)_2Ce(NO_3)_6)$  marca Merck.

Nitrato de sodio  $(NaNO_3)$  marca Merck. Q.P

Cloruro de sodio  $NaCl$  marca Merck. Q.P

Hidróxido de sodio  $(NaOH)$  marca Merck. Q.P

### 1.2) EQUIPO UTILIZADO

Los materiales radiactivos se produjeron en el reactor *TRIGA MARK III* del I.N.I.N. del centro nuclear de México, Salazar, Edo. De México.

Para medir la radiactividad se utilizó un detector de  $NaI(Tl)$  acoplado a un analizador monocanal marca Picker, el cual es un sistema de detección de rayos gamma de pozo, de respuesta rápida y precisa.

En la caracterización de los materiales originales y los intercambiados se usó un difractómetro Siemens D-500 acoplado a un tubo de rayos x de anticátodo de cobre.

## 2.-PREPARACION DE LAS MUESTRAS.

### 2.1) ACONDICIONAMIENTO DE LAS ZEOLITAS:

Las zeolitas se sometieron a una serie de lavados con agua destilada, con la finalidad de eliminar toda clase de impurezas. Posteriormente los productos obtenidos fueron secados y luego tamizados en una malla 250 para obtener un tamaño de partícula uniforme.

La zeolita "Y" y la clinoptilolita en polvo fueron acondicionadas agregando a cada gramo de zeolita 100 ml. de solución 5N de NaCl, durante 8 días para asegurarse de que el catión predominante dentro de la red inicialmente sea el sodio.

Las zeolitas se lavan con agua desionizada después de saturarlas con iones sodio para eliminar cualquier traza de cloruros que pudiera tener. Se agregó unas cuantas gotas de una solución de nitrato de plata al agua de lavado para asegurarse de la ausencia de cloruro. Al término de cada lavado se separó el sólido del líquido utilizando una centrifuga durante 10 minutos a 80 rpm. Finalmente la muestra se secó a 70°C durante 24 horas.

## **2.2) HIDRATACION**

Las zeolitas se introducen durante ocho días en un recipiente hermético el cual está acondicionado para proporcionar humedad al medio. De esta manera se asegura una hidratación uniforme dentro de la red de la zeolita para facilitar el intercambio iónico.

Finalmente se pesaron 200 mg de cada zeolita para realizar el intercambio iónico.

## **2.3) PREPARACION DE LA SOLUCION DE CERIO**

Se utilizaron reactivos analíticos Merck Q.P y agua desionizada para la preparación de las soluciones empleadas. La solución empleada para el intercambio iónico, se preparó a partir de una mezcla de volúmenes iguales de una solución 0.05 N  $Ni(NO_3)_3$  y otra 0.05 N de  $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$ . La solución isonormal de pH 0 se ajusta a pH 4 con unas gotas de una solución concentrada de hidróxido de sodio, para evitar así la destrucción de la red cristalina.

## **2.4) IRRADIACION CON NEUTRONES DE LAS MUESTRAS DE CERIO**

Se pesaron 40 mg. de nitrato de cerio amoniacal  $((NH_4)_2Ce(NO_3)_6)$  y se colocaron dentro de un contenedor de polietileno (2 x 3 cm). Estos se colocaron a su vez en otra bolsa, las cuales se sellaron perfectamente con calor. Se introdujo dentro de un tubo contenedor y se irradió en el sistema fijo de cápsula (SIFCA) del reactor nuclear TRIGA MARK III del Centro Nuclear con un flujo de neutrones aproximado de  $10^{13}$  neutrones/cm<sup>2</sup>-seg por un tiempo de 60 minutos.

La muestra se dejó decaer durante 24 horas, tiempo en el cual obtuvimos el radionúclido Ce-143 que empleamos como trazador durante el intercambio iónico. De esta manera los 40mg de  $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$  se adicionaron a la solución isonormal que se preparó.

### 2.5) INTERCAMBIO IONICO CON $Ce^{IV}$

Los cationes de las zeolitas se intercambiaron utilizando la solución isonormal de cerio antes mencionada. En un tubo de ensaye se colocaron 200 mg de zeolita y se le adicionaron 20 ml de la solución isonormal de  $Ce^{IV}$  marcada con Ce-143. Después de agitar la mezcla se separó el sólido del líquido centrifugando 5 minutos a una velocidad de 80 rpm. Esto se hizo por diferentes periodos que van de 5, 10, 15 minutos hasta 4 horas en que se alcanzó el equilibrio en el caso de la clinoptilolita y hasta 26 horas en el caso de la zeolita "Y". Finalmente las zeolitas intercambiadas se secaron a una temperatura de 70°C durante 24 horas y se homogeneizaron como polvo fino para ser caracterizadas.

## 2.6) DETERMINACION DE LA RADIOACTIVIDAD

Los residuos líquidos obtenidos después de las operaciones anteriormente definidos se utilizan para obtener la radiactividad remanente en la solución del intercambio. Se toman alícuotas de 5ml. de estos residuos y se mide su radiactividad (tabla 8) en el detector  $NaI(Tl)$  junto con una referencia.

## 3) ANALISIS POR DIFRACCION DE RAYOS X

### 3.1) CARACTERIZACION

Las zeolitas originales y las intercambiadas con sodio y cerio se caracterizaron por la técnica de difracción de rayos X.

La zeolitas se colocaron en un portamuestras de vidrio y se midió el patrón de difracción.

La radiación  $K\alpha$  se selecciona mediante un monocromador de haz difractado, el generador se operó a un voltaje de 35 KV y 20 mA, el contador es de centelleo y la información se recupila en una impresora.

El difractómetro se operó a una velocidad angular del goniómetro igual a un grado por minuto en el intervalo angular ( $2\theta$ ) comprendido entre 8 y 44 grados. También se llevaron a cabo estudios de precisión a velocidades angulares muy bajas (0.1 grado por minuto) en zonas angulares de interés.

### 3.2) IDENTIFICACION

La identificación de un compuesto por su patrón de difracción se basa en la posición de los picos. La posición de los picos de difracción se determina en el ángulo de difracción  $2\theta$  y para determinar la distancia interplanar correspondiente se utiliza la ecuación de Bragg.

$$2d \operatorname{Sen} \theta = n\lambda \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

Esta distancia interplanar  $d$  se calcula fácilmente partiendo de la longitud de onda de la fuente conocida y del ángulo medido. Las intensidades de las líneas dependen del número y la clase de centros de reflexión que existen en cada conjunto de planos.

A partir de los datos obtenidos y por comparación con los datos reportados por el Joint Committee of Powder Diffraction Standards (JCPDS) se identifican los compuestos que intervienen en cada muestra, asignándose índices de Miller a cada reflexión. Los índices de Miller son una serie de tres números, indicativos de los ángulos que forma un determinado plano con los ejes del cristal.

### 3.3) PARAMETROS DE RED

De la posición exacta de los picos, es decir a partir del valor de  $2\theta$ , es posible determinar el valor de los parámetros de red. Sin embargo, una de las dificultades que se presenta en el análisis de los patrones de difracción, es la determinación de la posición precisa de los picos, ya que ésta se altera por el grueso de la muestra depositada sobre el porta-muestras o por el tiempo de respuesta inherente al equipo. Estos errores varían de muestra a muestra y se tienen que estimar en cada caso. Para corregirlos se suele mezclar la muestra de interés con un compuesto de referencia, cuyos picos caen en posiciones conocidas y cercanas al pico estudiado.

Es el caso del pico del grafito (002) que se presenta en  $2\theta = 26.53$ , si la longitud de onda de la radiación incidente es la del cobre ( $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ ), este pico está próximo al (6 4 2) de la zeolita "Y" y a los de la clinoptilolita (4 0 0). El error angular se determina en cada caso con el pico del grafito y se obtiene entonces la posición exacta de los picos de la faujasita o de la clinoptilolita.

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

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

En donde  $h$ ,  $k$ ,  $l$  son los Índices de Miller correspondientes.

En el caso de la clinoptilolita, la simetría es monoclinica, por lo que se deben determinar 3 parámetros y un ángulo, ya que dos ángulos son iguales y uno es diferente. La ecuación que relaciona los parámetros de red con las distancias interplanares tiene para esta simetría, la siguiente expresión:

$$d = \left( \frac{(h^2/a^2) + (l^2/c^2) - (2hl/ac)\cos\beta}{\text{Sen}\beta^2} + \frac{k^2}{b^2} \right)^{-1/2}$$

Es decir hace falta medir 4 distancias interplanares  $d$  en 4 direcciones  $(hkl)$  para obtener 4 ecuaciones independientes con 4 incógnitas. O sea que el cálculo en este caso se vuelve extremadamente complicado a diferencia de lo que sucede en la zeolita "Y".

Cuando un aluminosilicato se intercambia con otro catión se altera el equilibrio eléctrico de la red y por lo tanto se espera una variación en los parámetros de red, se pueden usar entonces estas medidas como evidencia del intercambio, sin embargo su efectividad depende del tamaño del ión, de su carga y desde luego del grado de intercambio.

### 3.4) CRISTALINIDAD

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

$$\% \text{ MATERIAL AMORFO} = (\text{área total amorfo} / \text{área total patrón}) \times 100$$

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

$$\text{cristalinidad} = 100 - \% \text{ material amorfo}^{(26-29)}$$

### 4) CARACTERIZACION RADIOQUIMICA

Existen varias técnicas para determinar el grado de intercambio catiónico, aquí se menciona la que se utilizó en este trabajo:

#### 4.1) ANALISIS CON TRAZADORES RADIACTIVOS

Esta técnica está basada en el hecho de que las propiedades químicas de los isótopos radiactivos de un elemento son idénticas a los isótopos estables del mismo y se comportan de la misma manera.

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

En este trabajo pequeñas cantidades de cerio radiactivo  $Ce - 143$  se mezclan con la solución de cerio que se utiliza para el intercambio catiónico. Así el intercambio puede determinarse a través de la medida del  $Ce - 143$  con un medidor de radiaciones.

Una vez que la muestra ha sido marcada con un trazador, su situación puede determinarse mediante el uso de contadores apropiados, como los detectores de estado sólido empleados en la espectrometría gamma<sup>(30-31)</sup>.

**CAPITULO III**

**RESULTADOS Y DISCUSION**



## CAPITULO IV

### RESULTADOS Y DISCUSION

#### 1.- CARACTERIZACION DE LOS MATERIALES POR DIFRACCION DE RAYOS X

Se obtuvieron patrones de difracción de todos los materiales originales, y se compararon con los que hay publicados por Von Ballmoos y con las tarjetas JCPDS <sup>(33)</sup>, encontrándose que las estructuras coinciden con las reportadas. Tomando en consideración que el patrón de difracción de la zeolita "Y" y de la clinoptilolita se ven modificados en cuanto a la altura y ancho de los picos, por la hidratación, la comparación de los patrones se hizo considerando los picos menos sensibles a la hidratación <sup>(34)</sup>.

#### ZEOLITA "Y"

##### a) IDENTIFICACION Y CRISTALINIDAD.

En el difractograma (1). (ver anexos) se comparan los patrones de difracción de la zeolita "Y" original (ZY), y de la zeolita intercambiada con sodio (NaY) y la intercambiada con cerio (IV) (CeY). Se observa que se altera parte de la cristalinidad en este material, las razones principales son las características de la solución empleada para el intercambio, es decir el  $Co^{3+}$  en solución tiene un pH ácido mismo que destruye parte de la red cristalina de esta zeolita.

##### b) PARAMETROS DE RED.

En los difractogramas (2), (3) y (4) se muestra la posición del pico (6 4 2) de la zeolita "Y" original ( $2\theta = 26.015$ ) de la intercambiada con sodio ( $2\theta = 27.07$ ) y de la intercambiada con cerio en  $2\theta = 27.08$ , referidas al pico (0 0 2) del grafito ( $2\theta = 26.57$ ). En el difractograma (5) se superponen los tres difractogramas, y se observa un desplazamiento en los tres casos que se debe atribuir al intercambio iónico.

En la tabla 7 se dan los resultados obtenidos de los parámetros de red para la zeolita "Y", se comprueba que existe una ligera alteración tridimensional de la red cristalina.

MUESTRA	SIMETRIA	PARAMETROS DE RED EXPERIMENTALES	PARAMETROS DE RED, SEGUN LA TARGETA JCPDS (Å)
Y	cúbica	a = 24.67	a = 24.65
NaY	cúbica	a = 24.63	a = 24.65
CeY	cúbica	a = 24.62	a = 24.65

TABLA 7. PARAMETROS DE RED DE LA ZEOLITA "Y"

## CLINOPTILOLITA

### a) IDENTIFICACION Y CRISTALINIDAD.

En el difractograma (6) se comparan los patrones de difracción de la clinoptilolita original (C), de la intercambiada con sodio (NaC) y de la intercambiada con cerio (CeC) respectivamente. Se comprueba que se conserva la cristalinidad durante el intercambio iónico, y que además la clinoptilolita es más resistente a la acidez del medio acuoso.

### b) PARAMETROS DE RED.

En el difractograma (10) se ilustra el corrimiento de los picos de difracción debido a la variación de los parámetros de red para la clinoptilolita utilizando grafito como patrón interno. En efecto en los difractogramas (7), (8) y (9) se observa el pico (0 0 2) del grafito el cual se encuentra en  $2\theta = 26.66$  y su pico más próximo de la clinoptilolita (4 0 0). En la clinoptilolita original el pico (4 0 0) aparece en  $2\theta = 22.35$ ,  $2\theta = 22.25$  en la intercambiada con sodio y en  $2\theta = 22.35$  en la intercambiada con cerio. Estos valores corregidos prueban que existe una ligera alteración en la red cristalina de la clinoptilolita debida al intercambio iónico.

## 2.- GRAFICAS DE FIJACION DE *CERIO* (IV) EN LAS ZEOLITAS

La determinación del grado de intercambio y por lo tanto de la fijación del " ) " en la zeolita se hizo analizando cada una de las soluciones obtenidas en cada tiempo de contacto. La radiactividad de la solución después del intercambio se comparó con la obtenida para la solución inicial mediante espectrometría gamma obteniendo los resultados que se muestran en la siguiente tabla.

No.	TIEMPO (horas)	ACTIVIDAD (ref.) $A_1$	ACTIVIDAD $A_2$ (zeolita Y)	ACTIVIDAD $A_2$ (clinoptilo-lita)
0	0.00	00000	00000	00000
1	0.08	12696	12638	10858
2	0.24	13353	11113	12396
3	0.4	13178	10933	11424
4	0.65	13255	12354	12467
5	1.15	13152	12442	12498
6	2.15	13032	12169	11301
7	4.15	13420	12161	12540
8	23.06	11564	9129	12889
9	26.3	11287	10680	12899

TABLA 8. DATOS EXPERIMENTALES DE ACTIVIDAD EN LAS SOLUCIONES.

Con los datos de actividad y utilizando la siguiente expresión, se obtiene la actividad relativa  $A$ .

$$A = \frac{A_1 - A_2}{A_1}$$

En donde  $A$  es la actividad del *Co* (IV) en el sólido después del intercambio,  $A_1$  y  $A_2$  representan la actividad del cerio en la solución de referencia (antes del intercambio) y en la solución remanente después del intercambio respectivamente.

La eficiencia del intercambio iónico en las zeolitas se determina en miliequivalentes del ion intercambiado por gramo de zeolita, de acuerdo con la tabla que a continuación se muestra.

No.	A rel.	meq. de $Ce^{++}$ /gr de sólido
1	0.05	0.25
2	0.1	0.5
3	0.2	1.0
4	0.3	1.5
5	0.4	2.0
6	0.5	2.5
7	0.6	3.0
8	0.7	3.5
9	0.8	4.0
10	0.9	4.5
11	1.0	5.0

TABLA 9. TABLA PARA RELACIONAR LA ABSORCION RELATIVA Y LOS MEQ. DEL ION ( $Ce^{++}$ )/g DE SOLIDO.

Finalmente utilizando la tabla anterior; obtenemos los resultados que se muestran en la tabla 9.

No.	TIEMPO (horas)	meq de $Ce^{++}$ /g de zeolita Y	meq $Ce^{++}$ /g de CLINOPTILOLITA
0	0.00	0.0000	0.0000
1	0.08	0.0227	1.2000
2	0.24	0.8314	1.5000
3	0.40	1.7133	1.9000
4	0.65	2.0531	2.2500
5	1.15	2.3228	2.4000
6	2.15	2.6538	2.4340
7	4.15	2.9828	2.4360
8	23.06	3.0000	2.0500
9	26.3	3.0000	1.7480

TABLA 10. MEQ DE  $Ce^{++}$ /g DE ZEOLITA INTERCAMBIADA EN EL TIEMPO T.

Los datos anteriores se utilizan para obtener las graficas de comportamiento de las zeolitas al intercambiar sus cationes con el  $Ce^{4+}$ , figuras I y II respectivamente.

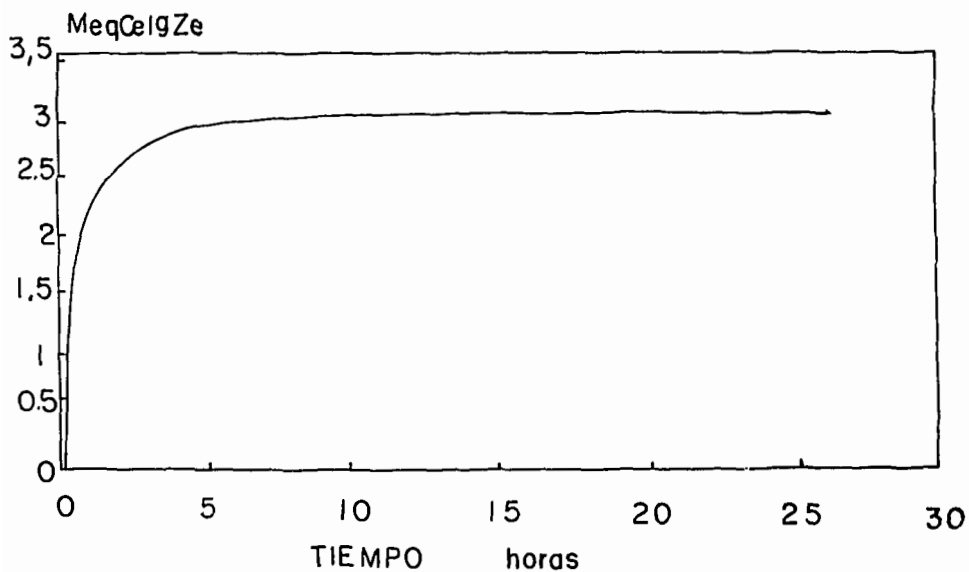


FIGURA I) GRAFICA DE FIJACION DE CERIO (IV) EN ZEOLITA "Y".  
Meq. DE Ce (IV) vs TIEMPO DE CONTACTO ENTRE  
LA SOLUCION Y LA ZEOLITA

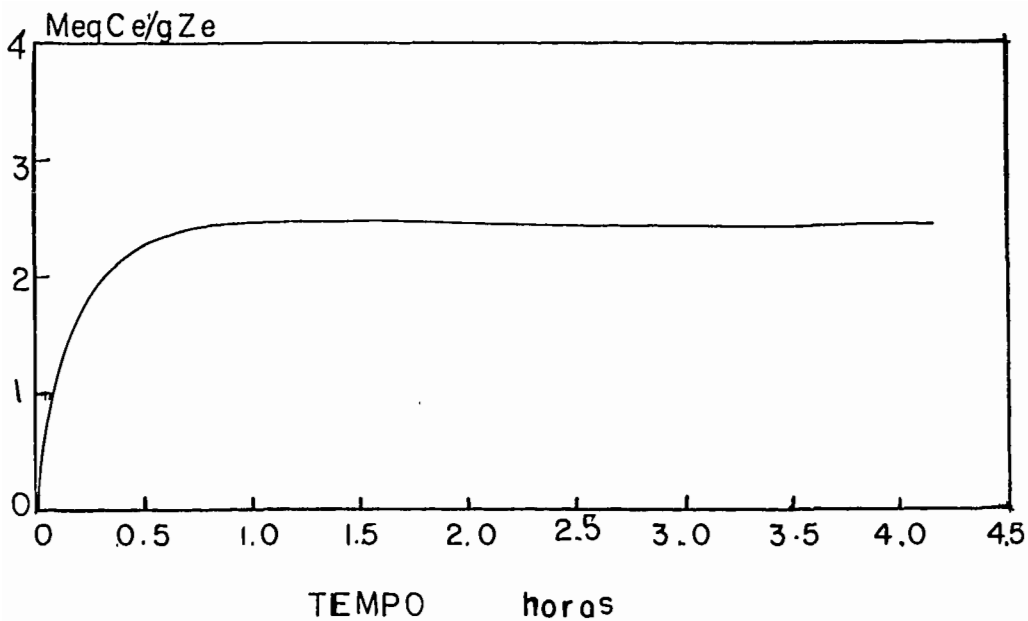


FIGURA II) GRAFICA DE FIJACION DE CERJO (IV) EN ZEOLITA CLINOPTILOLITA NATURAL. MeqDE Ce(IV) vs TIEMPO DE CONTACTO ENTRE LA SOLUCION Y LA ZEOLITA.

Observamos que en el caso de la zeolita "Y" (Figura I) se alcanza el equilibrio a los 5 minutos y permanece hasta aproximadamente 26 horas, de 3 meq de  $Ce^{4+}$ /g de zeolita "Y".

En el caso de la zeolita clinoptilolita se alcanza el equilibrio hasta los 30 minutos (0.5 horas) (figura II), y se mantiene hasta las 4 horas, de 2.4360 meq. de  $Ce^{4+}$ /g de zeolita clinoptilolita.

En ambos casos después del tiempo de contacto mencionado se observó que el  $Ce^{4+}$  se desprende de la zeolita y pasa a la solución.

Por lo anterior se tiene que la zeolita "Y" retiene ligeramente mayor cantidad de cerio que la clinoptilolita. Sin embargo la zeolita "Y" no es de fácil disponibilidad ya que es un producto sintético. Por lo tanto para purificar desechos radiactivos acuosos con  $Ce-143$  se recomienda utilizar la clinoptilolita mexicana, con una limitación, el líquido contaminado con cerio y la clinoptilolita deben estar en contacto a lo más durante 4 horas.

**CAPITULO IV**

**CONCLUSIONES**

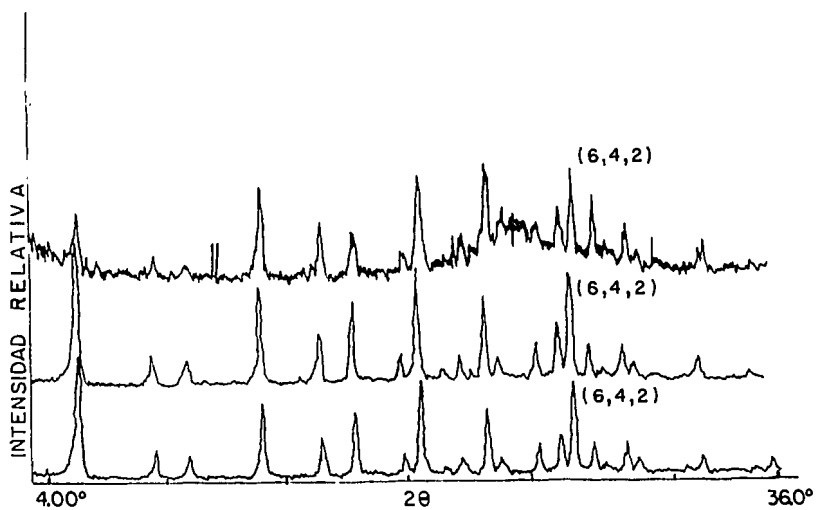


## CAPITULO IV

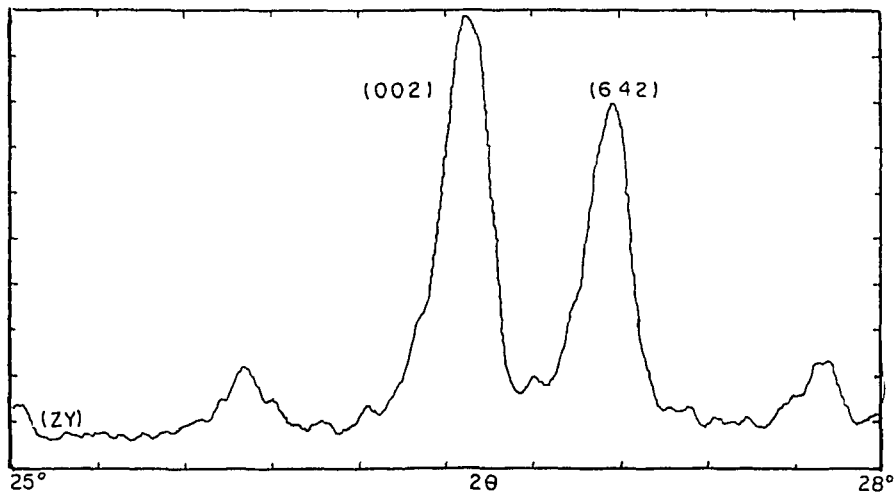
### CONCLUSIONES

- 1) El ion  $Ce^{+4}$  se introduce cerio en la red cristalina de las zeolitas, como lo demuestran las graficas de fijación obtenidas con la técnica de trazadores radiactivos.
- 2) La zeolita  $\gamma$  retiene una mayor cantidad de cerio que la clinoptilolita . Este resultado puede atribuirse a que la zeolita  $\gamma$  contiene mayor cantidad de aluminios y por lo tanto de iones intercambiables. Mientras que en la clinoptilolita por ser una zeolita natural es mas heterogenea en su composición estructural lo cual disminuye en parte su capacidad de intercambio por la competencia que se genera al existir otro tipo de iones intercambiables.
- 3) La caracterización de las zeolitas por medio de sus patrones de difracción de rayos X permite afirmar que la cristalinidad de los materiales intercambiados ya sea con iones  $NH_4^+$  o iones  $Ce^{+4}$  se mantienen parcialmente.
- 4) La parcialidad de la red cristalina se debe a que se da un rompimiento de los enlaces  $Al-O$  por la acidez que existe en el medio, generando un material ligeramente amorfo..
- 5) La estructura cúbica de la zeolita  $\gamma$  y la estructura monoclinica de la clinoptilolita se conservan a pesar de las condiciones de pH del intercambio con cerio. Esto se debe a que el tamaño de poro de las zeolitas son accesible para aceptar estos iones.
- 6) Lo cual pudo comprobarse con los parámetros de red calculados, en donde se observa que no existen diferencias considerables entre los valores reportados en la literatura y los calculados.
- 7) Los parámetros de red calculados para las zeolitas despues del intercambio, estan acorde con los reportados en la literatura.

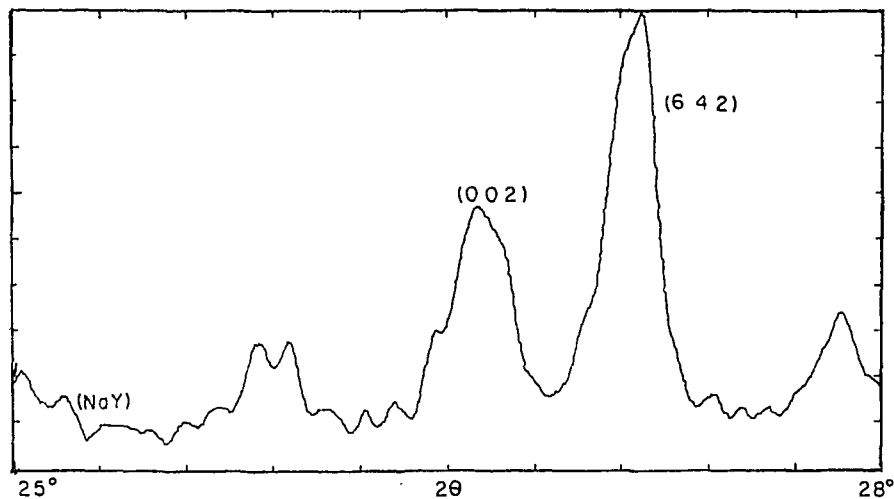
# ANEXOS



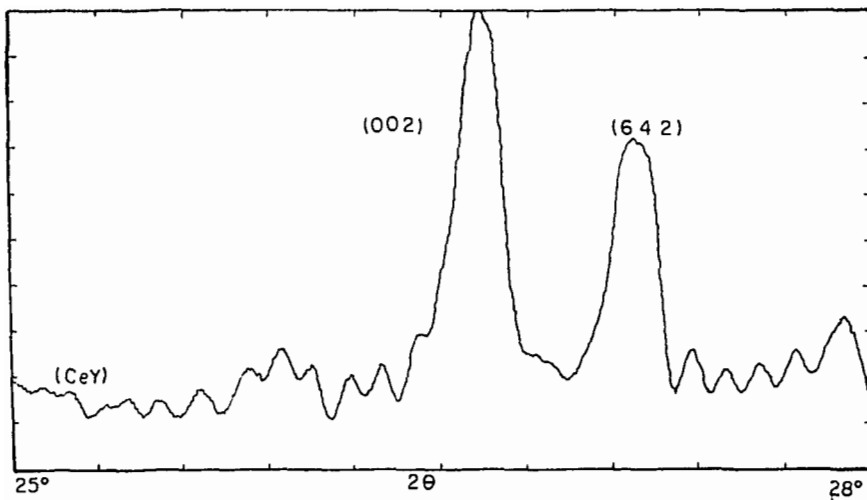
DIFRACTOGRAMA (1) COMPARACION DE LOS PATRONES DE DIFRACCION DE LA ZEOLITA "Y" ORIGINAL (ZY), LA INTERCAMBIADA CON SODIO (NaY) Y LA INTERCAMBIADA CON Ce (CeY).



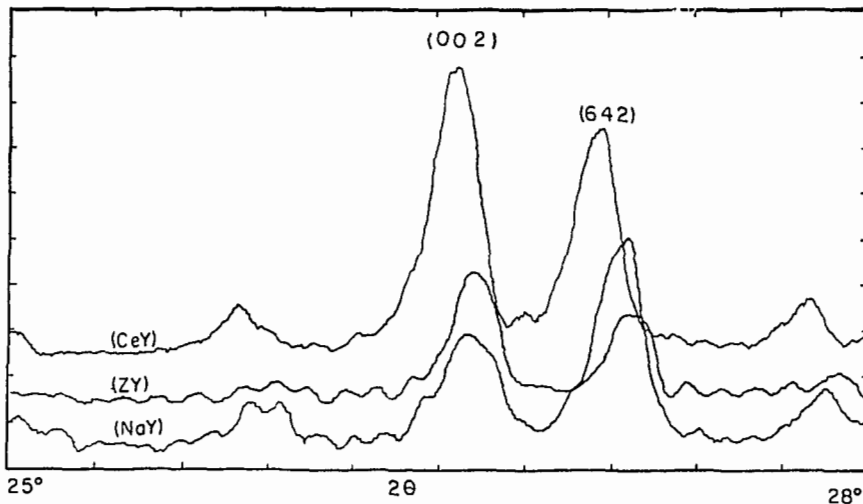
DIFRACIOGRAMA (2) DETERMINACION DE LOS PARAMETROS DE RED PARA LA ZEOLITA "Y" ORIGINAL (ZY).



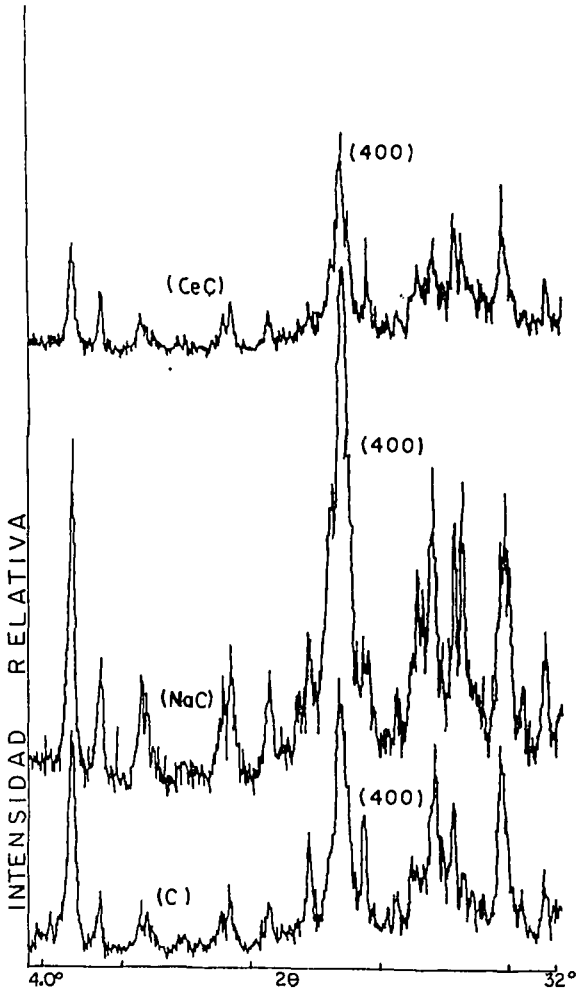
DIFRACTOGRAMA (3) DETERMINACION DE LOS PARAMETROS DE RED PARA LA NaY



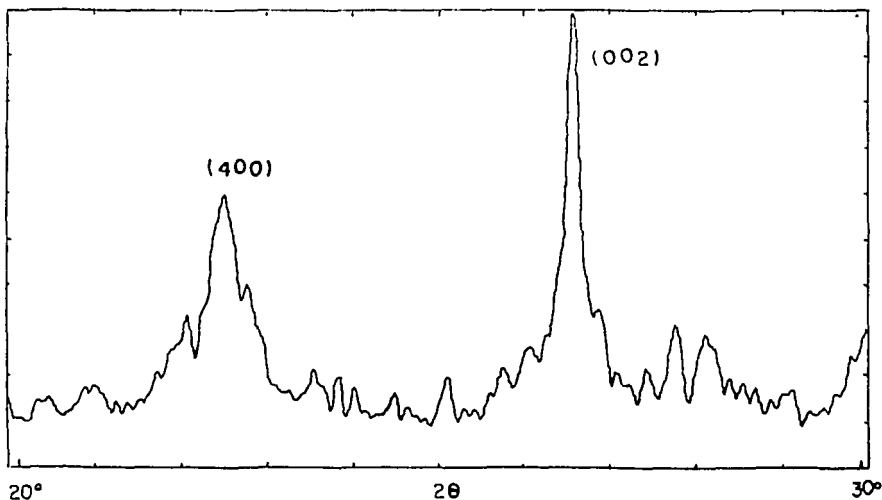
DIFRACTOGRAMA (4) DETERMINACION DE LOS PARAMETROS DE RED PARA LA CeY.



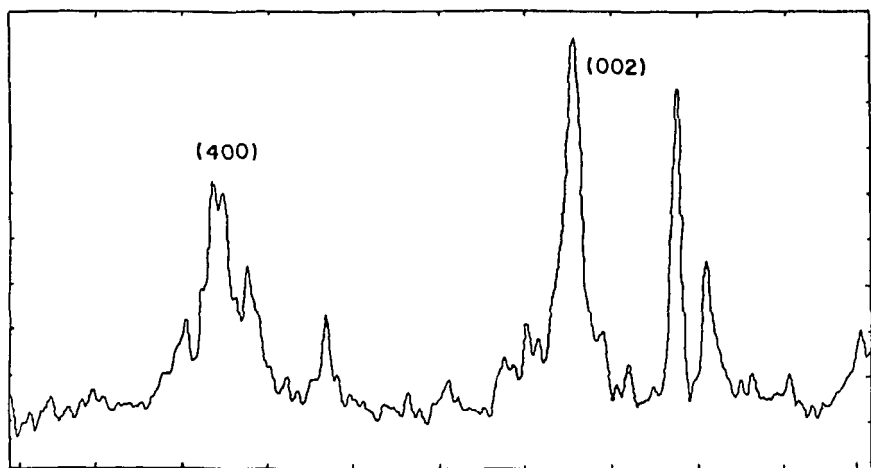
DIFRACIOGRAMA (5) MUESTRA EL CORRIMIENTO DE LOS PICOS DE DIFRACCION PARA LA ZEOLITA "Y" EN SUS 3 FORMAS (1) ZY, (2) NaY y CeY EMPLEANDO EN LOS TRES CASOS COMO PATRON INTERNO AL GRAFITO.



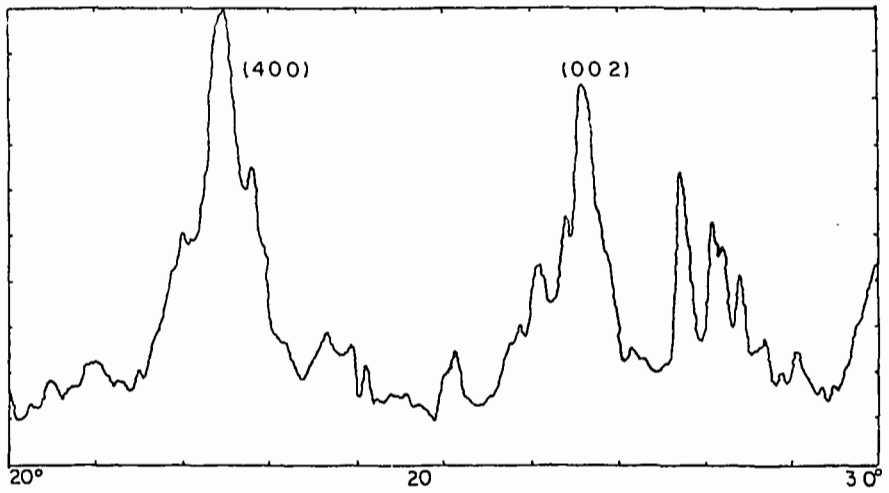
DIFRACTOGRAMA (6) PATRONES DE DIFRACCION DE LA CLINOPTILOLITA ORIGINAL (C), DE LA INTERCAMBIADA CON SODIO (NaC) Y DE LA INTERCAMBIADA CON CERIO (CeC).



DIFRACTOGRAMA (7) PATRON DE DIFRACCION DE LA CLINOPTILOLITA ORIGINAL (C)

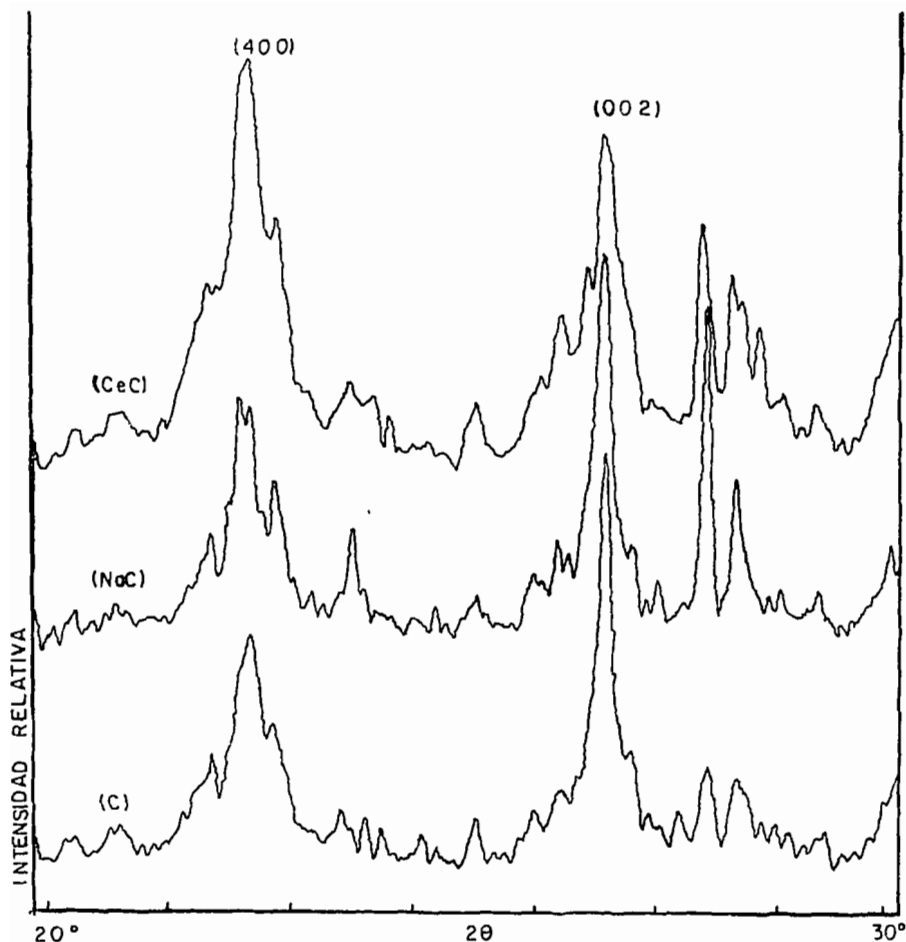


DIFRACTOGRAMA (8) PATRON DE DIFRACCION DE LA CLINOPTILOLITA INTERCAMBIADA CON SODIO (NaC)



DIFRACTOGRAMA (9) PATRON DE DIFRACCION DE LA CeC.





DIFRACTOGRAMA (10) COMPARACION DE LAS DISTANCIAS INTERPLANARES DE LA CLINOPTILOLITA ORIGINAL (C), LA INTERCAMBIADA CON SODIO (NaC), Y LA INTERCAMBIADA CON CERIO (CeC), EMPLEANDO GRAFITO COMO PATRON INTERNO.

## BIBLIOGRAFIA

- 1.- LINDBLOM U. y GNIRK P. Nuclear Waste Disposal; Pergamon Press, Great Britain (1982).
- 2.- PEREZ ALVARADO A. y BULBULIAN S. Captación de Productos de fisión de U-235 en zeolitas. IT. ININ (1990).
- 3.- CHELISHCHEV, N.R., BERENSHTEIN B.G. y VOLODIN V.G., "Zeolites", Nedra, Moscow (1978).
- 4.- AMPHLETT, C.B., Inorganic Ion Exchangers, Elsevier Publ. Co., Amsterdam (1964).
- 5.- BARRER, R.M, Hidrotermal Chemistry of Zeolites, Academic Press, London (1982)
- 6.- VDOVINA, E.D., RADYAK R.I. y SALTANOV, A.S., Radiokhimiya, Vol. 18, p.p 421-424 (1976).
- 7.- VDOVINA E.D., RADYAK R.I. y SALTANOV, A.S., Radiokhimiya, Vol. 19, p.p 184-187 (1977).
- 8.- SUBOTIC B. y BRONIC J. J. Radioanal. Nucl. Chem. 102 (1986).
- 9.- TOSHIBA B., GEON J.K., y YOSHIO O. J. Chem. Soc. Faraday Trans., 88, 891-897, (1992)
- 10.- BÜNZLI C.G y CHOPIN G.R, Lanthanide Probes in Life, Chemical and Earth Sciences. Theory and Practice. Esevier. Amsterdam (1989)
- 11.- AMES L.L. Am. Miner, 45, 689 (1960).
- 12.- AMES L.L. Am. Miner, 45, 689 (1962).
- 13.- BRAUNS R. y CHUDOBA K.F. Mineralogía Especial, Traducción de María Teresa Toral, Unión Topográfica Editorial Hispanoamericana (UTEHA), México, (1963).
- 14.- BESOAIN, E. "Mineralogía de Arcillas Y Suélos", Instituto Iberoamericana de Cooperación a la Agricultura, San José Costa Rica, (1985).
- 15.- 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, (1988).
- 16.- SMITH J.V., Zeolites, (1984), 4-9, 30.
- 17.- MEIER W.M y OLSON D.H. Atlas de Zeolitas, Structure Types, Structure comission of Internacional Zeolite Association, (1978).
- 18.- BARRER R.M., Zeolites and Clay Minerals as Sorbents and Molecular Sieves., Academic Press, London (1978).
- 19.- SZOSTAK R., "Molecular Sieves", Catalysis Series, Van Nostram Reinhol; New York, (1989).

- 20.- MARK W. ACKLEY, GIESE R.F. y YANG R. Clinoptilolite: Untapped potencial for kinetic gas separations., *Zeolites*, 12. (1992), p.p. 780-871.
- 21.- GIUSEPE GIANNETO P. "Características, Propiedades y aplicaciones industriales de las Zeolitas" Ed. Innovación Tecnológica, Caracas (1990).
- 22.- BRECK W.D. "Zeolite, Molecular Sieves" Ed. Wiley & Interscience, New York, (1974).
- 23.- HERNANDEZ ESPINOZA M.A y ADELL BAUTISTA H.G. "Adsorción de CO<sub>2</sub> en Clinoptilolita de Mg, Ca, K, y Na", Depto. de Química de ICUAP (Area Ingeniería Química) Universidad Autónoma de Puebla. Artículo.
- 24.- MUMPTON F.A. " In Natural Zeolites: Occurrence, Properties and uses". Pergamon Press, Oxford, (1978).
- 25.- BULBULIAN GARABELIAN S. "La radiactividad", La ciencia desde México No.42, Ed. Fondo de Cultura Económica, S.A. (México), (1987).
- 26.- MORALES A., LOPEZ CARRASCO A., LEY-KOOV, ORTEGA E., Y PONCE A. "Reactor Triga Mark III del Centro Nuclear de México, Descripción Construcción, Montaje y Operación. Revista Mexicana de Física. 19 (1970) S-27-S-78.
- 27.- BONIFACIO MUÑOS G. "Determinación de la Retención e Intercambio Catiónico de Co-60 en Zeolitas Naturales". Tesis de Licenciatura. I.P.N. México (1992).
- 28.- SKOOG D.A. Análisis Instrumental. Ed. Mc Graw Hill. Segunda Edición México D.F. (1989).
- 29.- BOSCH P. and BULBULIAN S., "Radiochemistry and Zeolites", VIII Simposio Internacional de Química Nuclear, Radioquímica y Química de las Radiaciones, julio de (1989).
- 30.- NAVARRETE M. y CABRERA L.M. Introducción al Estudio de los Radisotopos"; México (1979), p.p 221-227.
- 31.- VON BALLMOOS R. "Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites", Butterworth, Reino Unido, (1984).
- 32.- PICHARDO R.E., OLGUIN M.T. y BOSCH P., "Técnica de Marcado de la Zeolita "Y" con Mo-99 ". ININ, UAM. Depto. de Química (1990) Artículo.
- 33.- COTTON F.A. y WILKINSON G. "Química Inorganica Avanzada", Ed. Limusa, p.p. 1088-1090, 1129-1137, México (1976).
- 34.- Joint Committee on Powder Diffraction Standards, 1601 Park Lane, Swarthmore Pennsylvania, E.U. El fichero JCPDS se actualiza todos los años.
- 35.- FANG J.H. y BLOSS P. "X- Ray Diffraction Tables" University Press, U.S.A, (1966).
- 36.- SHESMAN J. " Zeolites: Science and Tecnology". Nato ASI Ser.80,583,(1984).
- 37.- BOLES J.R. y WISE W.S." Nature and Origin of Deep-sea Clinoptilolite", Institute University of California, Santa Barbara, U.S.A. (1976), P.P. 235-242.

# APENDICE

## APENDICE

### APLICACIONES DE LAS ZEOLITAS

Las zeolitas se aplican en diversas industrias, a saber:

- a) En los procesos de separación y purificación del aire. En la industria se separan moléculas basándose en el tamaño y configuración de las moléculas y en el tamaño y la geometría de las principales aberturas (ventanas de entrada de la estructura de la zeolita).
- b) En los tratamientos de aguas de desecho radiactivos atrapando iones por intercambio iónico.
- c) En la industria del petróleo, donde se aprovecha la actividad de las zeolitas en la producción de gasolinas por procesos catalíticos a partir de moléculas ligeras (la zeolita *ZSM-5*) y de moléculas pesadas (faujasita). En general las zeolitas han sustituido a los catalizadores convencionales debido a mejoras en la actividad y en la selectividad de las reacciones.
- d) En la industria de los detergentes, donde la zeolita A es utilizada como un elemento captador de iones  $Ca^{2+}$  y  $Mg^{2+}$  presentes en el agua, y al mismo tiempo para substituir a los tripolifosfatos que son contaminantes.
- e) La clinoptilolita se utiliza en el secado de gases y en su purificación (eliminación de  $CO_2$ ,  $H_2S$ ,  $N_2$  y  $H_2O$ ) en la separación de aire (producción de ambos:  $O_2$  y  $N_2$ ), en la eliminación de gases de escape (eliminación de  $SO_2$ ) y en la gasificación de carbón (eliminación de  $NH_3$ ).
- f) La clinoptilolita se utiliza en la crianza de animales de engorda, de puercos y de gallinas donde la clinoptilolita se mezcla a los alimentos propiciando la asimilación de los nutrientes<sup>(21-21, 36-37)</sup>.

Es de esperarse que estos minerales se utilicen ampliamente en los próximos años, ya que de 134 especies existentes de zeolitas (34 minerales y 100 sintéticas), en la actualidad sólo se usan industrialmente unas cuantas de ellas.