

00576



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA
DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO
QUIMICA NUCLEAR

"CONTRIBUCION AL ESTUDIO DE LOS
FERROCIANUROS INSOLUBLES DE
COBRE. POSIBILIDADES DE FIJACION
DE ELEMENTOS CONTAMINANTES"

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS NUCLEARES

P R E S E N T A :

VERONICA ELIZABETH BADILLO ALMARAZ



TESIS CON MEXICO D. F.
FALLA DE ORIGEN

1996

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



UNIVERSIDAD NACIONAL
AVENIDA DE
MEXICO

FACULTAD DE QUÍMICA
DIRECCIÓN

LIC. ANTONIO DÍAZ GARCÍA
Jefe de la Unidad de Registro e Información.
Ciudad Universitaria
Presente.

Me es grato informarle que la alumna VERONICA BADILLO ALMARAZ, presentará próximamente su examen para obtener el grado de Maestría en Ciencias Nucleares ante el siguiente jurado:

Presidente:	Dr. Manuel Navarrete Tejero
Primer Vocal	Dra. Lena Ruiz Azuara
Secretario:	Dr. Luis Carlos Longoria Gándara (ININ)
Primer Suplente:	M. en C. Luis Cabrera Mosqueda
Segundo Suplente:	M. en C. Trinidad Martínez Castillo

Sin otro particular de momento, aprovecho la ocasión para enviarle un cordial saludo.

Atentamente
"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"
Ciudad Universitaria, D. F. 12 de enero 1996.


Dr. ANDONI GARRITZ RUIZ
Director.

C.c.p. Integrantes del Jurado
C.c.p. Coordinador de Área
C.c.p. Departamento de Control Escolar
C.c.p. Interesado
*ggm.

INDICE

INTRODUCCION

i) Objetivos

I.- PRESENTACION DE FERROCIANUROS.

1.1.- Algunos ferrocianuros utilizados.

II.- METODOS DE PREPARACION DE FERROCIANUROS DE COBRE.

2.1.- Método de precipitación

2.1.1.- Preparación de $\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$

2.1.2.- Preparación de $\text{Ti}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$

2.2.- Método de crecimiento lento.

2.2.1.- Preparación de $\text{K}_2\text{CuFe}(\text{CN})_6$

i) Estudio de la importancia del lavado en la composición del producto final.

2.2.2.- Preparación del $\text{Ti}_x\text{Cu}_y\text{Fe}(\text{CN})_6$

a).- Determinación de la solubilidad del $\text{Ti}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$

b).- Aplicación a la obtención de un producto mixto Ti-Cu por el método de crecimiento localizado.

2.3.- Método de crecimiento de compuestos mixtos

$\text{Ti}_x\text{Cu}_y\text{Fe}(\text{CN})_6$ en geles.

III.- CARACTERIZACION DE LOS FERROCIANUROS DE COBRE Y TALIO.

3.1.- Determinación de la composición química global de productos finales (análisis macroscópicos).

3.1.1.- Análisis por Activación con Neutrones.

3.1.1.1.- Generalidades.

3.1.1.2.- Reacciones nucleares con neutrones.

A).- Fuente de neutrones : El Reactor ORPHEE

3.1.1.3.- Principio del método.

a).- Determinación de la actividad.

b).- Cálculo de concentraciones.

c).- Ejemplo de cálculo de concentraciones para el producto Cu_95 .

A).- Ferrocianuros de cobre y talio preparados por el método de precipitación directa.

- B).- Ferrocianuros mixtos de cobre y potasio obtenidos por el método de crecimiento lento.
- 3.2.- Estudio de la forma y determinación de la composición química puntual de ferrocianuros mixtos de Cobre y de Talio.
 - 3.2.1.- Observaciones al Microscopio Electrónico de Barrido.
 - 3.2.1.1.- Análisis de los compuestos obtenidos por el método de crecimiento lento.
 - 3.2.1.2.- Análisis por Espectrometría de Emisión de Rayos X.

IV.- APLICACION A LA FIJACION DEL TALIO.

- 4.1.- Estudio de la fijación de talio en ferrocianuros de cobre en medio neutro, (H₂O).
 - 4.1.1.- Cinética de fijación.
 - 4.1.2.- Evolución de iones presentes en solución y en el sólido.
- 4.2.- Estudio de la fijación de talio en ferrocianuros de cobre en medio ácido (HNO₃ 0.1 N).
 - 4.2.1.- Cinética de fijación.
 - 4.2.2.- Evolución de iones presentes en solución y en el sólido.

V.- CONCLUSIONES.

ANEXOS

- ANEXO 1
- ANEXO 2
- ANEXO 3
- BIBLIOGRAFIA.

RESUMEN

En este trabajo se estudian las condiciones de preparación y crecimiento de los cristales de ferrocianuro de cobre y ferrocianuro de cobre y potasio, así como sus propiedades de intercambio iónico que determinan la posibilidad de separar y concentrar trazas de contaminantes radiactivos como Cs-137, producto de fisión presente en los desechos radiactivos producidos por las plantas nucleoelectricas, y Tl elemental, contaminante de toxicidad elevada que se genera en la industria del concreto. Se trata de un estudio de laboratorio que tiene el propósito de alcanzar el nivel industrial, meta que si llega a ser alcanzada representaría un medio poderoso para concentrar, fijar y almacenar contaminantes ambientales.

ABSTRACT

This thesis is a study about the conditions for preparing and growing crystals of copper and copper and potassium ferrocyanides, as well as their properties as ion exchangers, which determine the possibility to separate and concentrate radioactive pollutants, such as Cs-137, a fission product present in radioactive wastes produced by nuclear power plants, and Tl, a pollutant of high toxicity produced by the cement industry. This study has been made at laboratory level, but it has the aim to reach the industrial level, in which case it should become a powerful tool to concentrate, fix and store environmental pollutants.

INTRODUCCION

El tratamiento de desechos industriales ha tomado una importancia considerable en los últimos tiempos. Un método simple para el tratamiento de efluentes líquidos es la utilización de resinas orgánicas que fijan los elementos de interés, logrando así una descontaminación de los desechos industriales.

Uno de los principales elementos fuertemente tóxicos para todas las formas de vida es el talio. Se encuentra presente principalmente en los desechos líquidos provenientes de la industria cementera. El Tl^+ parece ser más peligroso que el Tl^{+++} . Este último se elimina cuantitativa y selectivamente de los desechos industriales y de materiales biológicos y geológicos por adsorción en resinas aniónicas en medio HCl ó HBr en una amplia gama de concentraciones. Bajo las mismas condiciones el talio monovalente no es adsorbido por estas resinas [Ref 1].

En resinas catiónicas la adsorción del talio (III) es alta a bajas concentraciones de ácido nítrico pero disminuye cuando se aumenta la concentración de este ácido. El talio (I) presenta un comportamiento similar en soluciones de HNO_3 y HCl y muy probable en medio HBr en el mismo rango de concentraciones, pero los coeficientes de distribución para el $Tl(I)$ son todavía mucho menores en comparación a los que se obtienen para el $Tl(III)$. Esto se debe probablemente a que el talio (I) no forma complejos aniónicos con cualquiera de estos ácidos, de modo que su comportamiento de adsorción es muy parecido al de otros iones monovalentes tales como los metales alcalinos, como por ejemplo el cesio.

Estos procedimientos de separación del talio podrían reemplazarse por la utilización de fijadores minerales los cuales retienen selectivamente ciertos elementos a partir de una solución. La existencia de una cantidad ilimitada de fijadores minerales y la variedad de fenómenos involucrados (intercambio de iones, reacciones químicas, precipitación, adsorción, etc) hacen posible de encontrar un producto que sea selectivo para uno o varios elementos y que tenga una gran capacidad de adsorción y una gran velocidad de fijación. Además, los fijadores minerales son resistentes al calor y a la radiación contrariamente a las resinas intercambiadoras de iones.

Entre estos materiales, los ferrocianuros insolubles de metales de transición se han estudiado principalmente en relación a la eliminación del cesio de desechos radiactivos [Ref 2, 3, 4, 5 y 6] a nivel industrial. Estos compuestos también se han utilizado para la separación radioquímica de diferentes elementos [Ref 7] y en especial para la recuperación de metales preciosos como la plata [Ref 8].

Se han realizado diversos y completos estudios de las propiedades y mecanismos de fijación de los ferrocianuros de zinc, nickel y cobre en soluciones acuosas [Ref 9, 10 y 11] en los que se observan que la capacidad y la cinética de fijación dependen fuertemente de la composición y de la estructura cristalina que posean estos compuestos.

En estudios más recientes [Ref 12, 13] los ferrocianuros y ferricianuros de cobre se utilizan para la recuperación de paladio y otros metales preciosos. S.Ayrault et al, [Ref 14] realizan un estudio minucioso de la literatura publicada con el fin de lograr un buen conocimiento entre los métodos de preparación y la composición y la estructura de los ferrocianuros de cobre.

En su último trabajo [Ref 15], Ayrault logra definir los métodos de obtención de los ferrocianuros de cobre que conducen a fórmulas reproductibles y estequiométricas y también logra identificar la estructura cristalina del compuesto $\text{Na}_2\text{Cu}^{\text{II}}\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ y se estudia la referente al compuesto $\text{Cs}_2\text{Cu}^{\text{II}}\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, aún no identificada.

En el interés de continuar el estudio de la estructura de estos ferrocianuros con los metales alcalinos, se propone al talio (I). Se ha investigado en la literatura la posibilidad de preparar un ferrocianuro de cobre y talio y se ha encontrado una sola publicación referente al tema [Ref 16]. Los autores anuncian la obtención de un compuesto mixto de composición estequiométrica $\text{Tl}^{\text{I}}_2\text{Cu}^{\text{II}}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ basada en la relación $\text{Cu}/\text{Fe} = 1.5$. Utilizando los resultados proporcionados en esa publicación, los cálculos muestran un exceso de valencias catiónicas y se obtiene una relación $\text{Tl} / \text{Cu} > 1$. Al parecer una adsorción de los iones sulfato o nitrato interfiere en la fórmula final. Además no se proporciona ninguna información sobre la estructura de este compuesto.

1)- Objetivos

El objetivo del presente trabajo es el obtener una fase definida $\text{Tl}^{\text{I}}_x\text{Cu}^{\text{II}}_y\text{Fe}(\text{CN})_6$ y de esta manera continuar la investigación sobre la estructura cristalina de los ferrocianuros de cobre de metales alcalinos. Para este propósito se prepararán los ferrocianuros de cobre utilizando algunos métodos de preparación ya definidos, que conducen a la obtención de productos estequiométricos con la aplicación especial del método de crecimiento en gel con el fin de obtener un compuesto mixto Tl-Cu puro y realizar estudios de Difracción de Rayos X. Los compuestos que se obtengan, se utilizarán en el estudio de la fijación del talio (I) en medios ácido y neutro de manera a encontrar las mejores condiciones en las cuales podamos fijar la totalidad del talio presente en solución y de ser así, lograr proponer un método de eliminación del talio de desechos industriales utilizando los fijadores minerales: ferrocianuros de cobre.

I.- PRESENTACION DE LOS FERROCIANUROS

Las valencias +2 y +3 del hierro se han considerado durante mucho tiempo como las únicas existentes y es bajo estas dos valencias que este elemento se encuentra formando numerosos complejos aniónicos, estabilizados por coordinación.

Los ferrocianuros (Fe^{+2}) y ferricianuros (Fe^{+3}) son complejos conocidos por su gran estabilidad. Estos complejos están por lo regular hexacoordinados, como por ejemplo bajo la valencia +2 los compuestos $[\text{Fe}(\text{II})(\text{CN})_6]^{-4}$ los cuales poseen una buena estabilidad. Bajo la valencia +3, los complejos ferricianuros $[\text{Fe}(\text{III})(\text{CN})_6]^{-3}$ sufren más comúnmente que los anteriores, sustituciones parciales que conducen por ejemplo a las formas aqua, amónicas o nitritas $[\text{Fe}(\text{III})(\text{CN})_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$, $[\text{Fe}(\text{III})(\text{CN})_5(\text{NH}_3)]^{2-}$, $[\text{Fe}(\text{III})(\text{CN})_5(\text{NO}_2)]^{3-}$ pero cuya estabilidad no se ve demasiado afectada [Ref. 17].

Un ferrocianuro es un compuesto en el cual los iones $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-4}$ se pueden asociar a diferentes cationes metálicos. Su fórmula es



en la cual M^{I} es un metal alcalino y M^{II} es un metal divalente (Ni, Cu, Co, Fe^{II} , Zn). Existen también ferrocianuros de metales con otras valencias (Ag^{I} , Tl^{I} , Mo, W, Fe^{III} , etc) o también existen ferrocianuros sin metales alcalinos ($x=0$).

I.1.-Algunos ferrocianuros utilizados

Ferrocianuro de litio $\text{Li}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot x\text{H}_2\text{O}$: se obtiene al tratar el ácido ferrocianhídrico con el carbonato de litio. La producción es de grandes cristales amarillo pálido, deliquescentes, sin duda monoclinicos, fácilmente solubles en el agua. En este trabajo, la obtención en solución del ferrocianuro de litio se realizó por intercambio iónico $\text{Na}^+ \cdot \text{Li}^+$ en una resina en forma de H^+ , aprovechando la gran afinidad de este resina por el ión sodio.

El litio posee la característica de no formar compuestos mixtos. Hemos explotado esta particularidad del ferrocianuro de litio al preparar ferrocianuro de cobre libre de alcalinos, al mezclar una sal de cobre y el ferrocianuro de litio. Se ha utilizado también en todas las preparaciones realizadas en gel ya que proporciona los iones $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-4}$ sin que el litio interfiera en la fórmula final del ferrocianuro mixto que se intenta obtener.

Ferrocianuro de talio $\text{Tl}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot x\text{H}_2\text{O}$: se forma por precipitación lenta de una sal de talio con el ferrocianuro de sodio o bien de litio. La producción resulta en cristales de buen tamaño amarillo paja que son poco solubles en agua.

Esta sal puede formar algunas sales dobles como por ejemplo : $\text{CaTl}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$

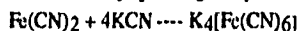
Ferrocianuro de sodio $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot x\text{H}_2\text{O}$: Esta sal ha sido descubierta por John en 1807. Es menos soluble y parece retener más moléculas de agua que la sal de potasio.

Se forma al reducir el nitroprusiato de sodio por el hidrógeno sulfurado, la hidroxilamina o la amalgama de sodio. Se prepara de forma pura al neutralizar el ácido ferrocianídrico con la sosa.

Este ferrocianuro puede existir con 12, 10, 9 y 7 moléculas de agua. La sal es igualmente soluble en el alcohol.

El ferrocianuro de sodio utilizado en este trabajo proviene de Rectapur y se encuentra con 10 moléculas de agua.

Ferrocianuro de potasio $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$: Fue descubierto por Macquer en 1752 en una memoria titulada *Examen du Bleu de Prusse*. La literatura proporciona diferentes y variados métodos para su preparación; por ejemplo, al precipitar una sal de fierro II por el cianuro de potasio se forma el cianuro de fierro II el cual se acompleja enseguida por la adición posterior del reactivo:



El hexacianoferrato de potasio forma cristales amarillo limón a naranja, monoclinicos y elásticos, difíciles a pulverizar. La sal posee un sabor salado y amargo pero no es venenosa. La densidad a 17°C es de 1.8533 y a -188°C es de 1.8988. La conductibilidad calorífica a 83.6°C es de 0.00435 y a 273°C es de 0.00423 en cal/cm.s/grado.

El ferrocianuro de potasio utilizado en este trabajo proviene de Fluka Chemika y se encuentra trihidratado.

Ferrocianuro de cobre $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot x\text{H}_2\text{O}$: es un precipitado café púrpura, que se obtiene por la acción de las sales de cobre con una solución de ferrocianuro de litio. Logra retener entre 7 y 10 moléculas de agua. El ferrocianuro de cobre es muy poco soluble en agua y en el amoníaco, pero es soluble en los cianuros.

Este ferrocianuro de metal de transición presenta la característica de formar ferrocianuros mixtos con metales alcalinos.

II.-METODOS DE PREPARACION DE FERROCIANUROS DE COBRE

En estudios anteriores se ha visto que la capacidad de intercambio de iones y la cinética de fijación de los ferrocianuros de metales de transición dependen fuertemente de la composición y la estructura cristalina. Estas propiedades están en función de los métodos de preparación de estos compuestos por lo que es esencial definir estos últimos de manera a que conduzcan a composiciones y estructuras reproducibles. Para este efecto se utilizan tres métodos de preparación de ferrocianuros de cobre: precipitación, crecimiento lento en una solución acuosa y crecimiento en un gel. El compuesto $\text{Cu}^{\text{II}}\text{Fe}(\text{CN})_6$ se obtiene fácilmente por precipitación. Los ferrocianuros mixtos de fórmula general $\text{M}_2^{\text{I}}\text{Cu}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6$ (con $\text{M}^{\text{I}} = \text{Na}, \text{K}$) no se obtienen por precipitación; el método apropiado para la preparación de $\text{K}_2\text{Cu}^{\text{II}}\text{Fe}(\text{CN})_6$ es el de crecimiento lento y el compuesto $\text{Na}_2\text{Cu}^{\text{II}}\text{Fe}(\text{CN})_6$ se puede obtener en la forma de monocristales [Ref 15] por el método de crecimiento en un gel para propósitos de estudio de estructura por difracción de rayos X. Este último método de preparación se adoptará para la obtención de un ferrocianuro mixto $\text{Tl}_x\text{Cu}^{\text{II}}_y\text{Fe}(\text{CN})_6$.

La dificultad de preparar un compuesto mixto Tl-Cu por precipitación directa se debe en gran parte a la naturaleza coloidal de los ferrocianuros de cobre [Ref 17]. La única información existente referente a los ferrocianuros mixtos talio-cobre es de Tananaev [Ref. 16]. Este autor utiliza las siguientes soluciones: TlNO_3 , $\text{Cu}(\text{NO})_3$ ó CuSO_4 y $\text{Li}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$. A partir de TlNO_3 y $\text{Li}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$, se puede obtener $\text{Tl}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ pero debido a su baja solubilidad, el autor no lo recomienda como solución inicial, por lo que él prefiere preparar una mezcla de TlNO_3 y la sal de cobre [$\text{Cu}(\text{NO})_3$ ó CuSO_4] y adicionar posteriormente la solución de $\text{Li}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ soluble. Al estudiar el sistema $\text{TlNO}_3\text{-CuSO}_4\text{-Li}_4\text{Fe}(\text{CN})_6\text{-H}_2\text{O}$, se observa una coprecipitación de los iones SO_4^{2-} en el precipitado final. Los autores proponen al precipitado una fórmula $\text{Tl}_2\text{Cu}^{\text{II}}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ basándose en la relación $\text{Cu}/\text{Fe} = 1.5$ y de acuerdo a los resultados teóricos la relación Tl/Cu es superior a la que se anuncia en esta fórmula.

Podemos entonces proponer la utilización del método de crecimiento lento para preparar un ferrocianuro mixto Tl-Cu, pero primero es necesario la obtención del compuesto puro $\text{Tl}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ ya sea en la forma de cristales o en solución. Por el contrario, el método de crecimiento en gel parece poder aplicarse utilizando las soluciones $\text{Li}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ y TlNO_3 y los cristales de tartrato de cobre.

Los ferrocianuros de cobre $\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ y $\text{K}_2\text{CuFe}(\text{CN})_6$ se utilizarán para estudiar las posibilidades y los mecanismos de fijación del talio en estos compuestos, pero sin pretender llegar al equilibrio entre el talio en solución y el sólido debido a la lentitud de las reacciones. Por este motivo se tratará de preparar cantidades suficientes de estos ferrocianuros mejorando los procedimientos utilizados en trabajos anteriores con el fin de obtener una fase pura.

2.1.- Método de precipitación

2.1.1.-Preparación de $\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$

El objetivo es obtener un producto de fórmula $\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ y en cantidad suficiente para que pueda ser utilizado en experiencias posteriores.

Este ferrocianuro insoluble se obtiene al mezclar un ferrocianuro soluble de litio 0.125 M preparado anteriormente por intercambio iónico en una columna de resina catiónica (Anexo 1), con una solución de sal de cobre $\text{Cu}(\text{NO})_3$ de concentración 0.375 M. De acuerdo a la literatura [Ref. 18], un exceso de iones Cu^{2+} conduciría a un compuesto estequiométrico, por lo que los reactivos se adicionan simultáneamente en una relación $\text{Cu}/\text{Fe} = 3$. Esta relación de cationes a iones ferrocianuros en la reacción es un factor importante. Cuando una de las soluciones se adiciona a la otra, esta relación varía continuamente durante toda la preparación [Ref.19]. Pero, cuando las soluciones se adicionan simultáneamente y a la misma velocidad, esta relación permanece constante permitiendo obtener una reproductibilidad de resultados en la estequiometría del producto final.

Los tratamientos térmicos pueden modificar las propiedades de retención en los ferrocianuros. Algunos autores [Ref 20 y 21] observan un incremento en las capacidades de adsorción de los ferrocianuros de cobre-sodio y de los ferro y ferricianuros de níquel-cobre-potasio respectivamente, después de sufrir un tratamiento térmico.

Procedimiento experimental: en un matraz balón conteniendo 3 litros de agua destilada, con agitación mecánica lenta y en un baño maría a 60°C , se introducen las dos soluciones $\text{Li}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ (0.125 M) y $\text{Cu}(\text{NO})_3$ (0.375 M) a velocidades constantes y lentas de 0.1 ml/min ya que una agitación rápida conduciría a la obtención de pequeñas partículas o igual a soluciones coloidales. Esta preparación se realizó a la temperatura de 60°C en un baño maría en virtud de incrementar el tamaño de la partícula del compuesto final.

Una vez concluida la reacción, el precipitado se lava con agua destilada por decantación hasta la eliminación total de la sal de cobre que quedaba en solución. El precipitado se recupera y se seca a la temperatura ambiente ya que se ha reportado que las altas temperaturas de secado producen un efecto destructivo [Ref 21]. El rendimiento másico se determina cuando la masa del producto permanece constante.

Una vez determinado el rendimiento, una operación de homogeneización del producto se realiza en medio húmedo por lo que tamices de 200, 100 y 25 μm se utilizan para separar las partículas de tamaño superior e inferior a 25 μm . Las diferentes fracciones se pesan y se reporta la granulometría de los diferentes tamaños de partículas del compuesto $\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ así como su respectivo porcentaje. El rendimiento global que se obtiene en esta preparación es de 48.38 %.

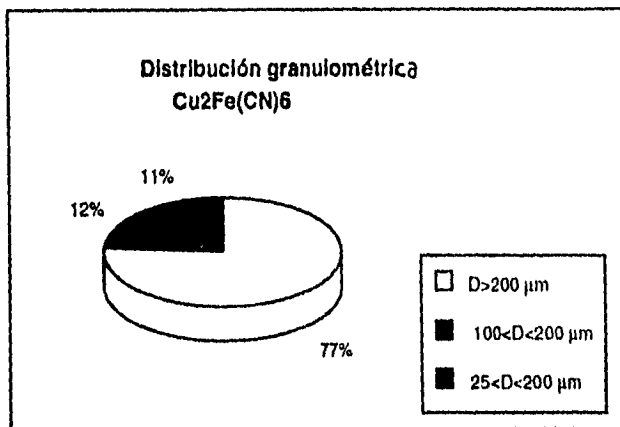


Figure 2.1 -Distribución granulométrica de un producto preparado por precipitación directa.

La figura 2.1. nos muestra la distribución de gránulos del ferrocianuro de cobre preparado por precipitación directa. Esta preparación presenta una fuerte proporción de partículas cuyo diámetro es superior o igual a 200 μm, característica importante ya que el interés principal de los ferrocianuros de cobre es la producción de sorbentes con buenas propiedades mecánicas para su utilización en columna.

2.1.2.-Preparación de Tl₄Fe(CN)₆

El objetivo inicial era preparar un ferrocianuro de talio en solución. El primer intento ha sido una preparación de Tl₄Fe(CN)₆ en resinas intercambiadoras de iones empleando el mismo principio utilizado para la preparación del Li₄Fe(CN)₆, pero el Tl₄Fe(CN)₆ se obtuvo en la forma de un precipitado. El único camino a seguir es utilizar el ferrocianuro de talio como el reactivo sólido, es decir, obtenerlo en la forma de cristales.

El método de preparación por precipitación ofrece la posibilidad de obtener el Tl₄Fe(CN)₆ en la forma de cristales al mezclar una sal de talio con un ferrocianuro de sodio, ya que el sodio se elimina fácilmente de los ferrocianuros y es sustituido sin problema por el talio.

Procedimiento experimental: en un matraz balón de 6 litros conteniendo 2 litros de agua, se adicionan las soluciones TlNO₃ (0.3 M) y Na₄Fe(CN)₆ (0.075 M) en una relación Tl/Fe=4 y a una velocidad constante de 0.1 ml/min. La adición de reactivos ha sido extremadamente lenta. Una vez terminada la reacción, la solución se decanta y el precipitado se lava cuidadosamente con el fin de evitar cualquier solubilización del producto. El secado se realiza a la temperatura ambiente.

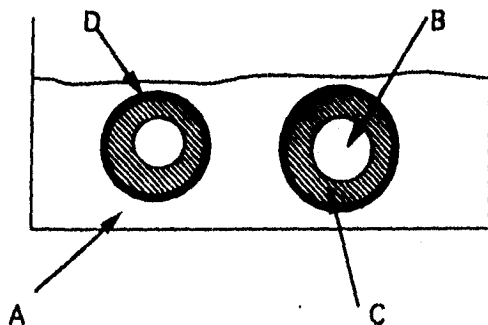
2.2.- Método de crecimiento lento

2.2.1.- Preparación de $K_2CuFe(CN)_6$

La fase $K_2CuFe(CN)_6$ preparada por el método de precipitación directa conduce a una solución coloidal la cual no precipita.

En estudios anteriores, un método original de obtención de productos de granulometría aceptable para una utilización en columna, fue desarrollado por C. NESKOVIC et al [Ref.22]. Este método ha sido denominado crecimiento lento y es un método simple y relativamente rápido que permite controlar el diámetro de la partícula del producto final. En esta nueva forma de preparar un ferrocianuro mixto, uno de los reactivos se introduce en fase sólida en una solución saturada del otro reactivo.

En condiciones de temperatura y concentración adecuadas, los cristales del reactivo utilizado en fase sólida no se solubilizan inmediatamente sino que se recubren de una fina película debido a la formación de ferrocianuro insoluble que crece lentamente hasta la consumación total del reactivo sólido. El diámetro final de la partícula se determina por el tamaño del cristal inicial.



- A :** Solución de $K_4Fe(CN)_6$
- B :** Cristal de $CuSO_4$
- C :** Solución saturada de B
- D :** Compuesto insoluble $K^{I_x}Cu^{II_y}Fe(CN)_6$

Fig. 2.2.- Esquema de preparación de ferrocianuros mixtos de cobre-acaano por el método de crecimiento lento

En el caso de una preparación de ferrocianuros mixtos de cobre, dos diferentes procesos se pueden realizar. El reactivo sólido puede ser cristales de ferrocianuro de potasio que reaccionen con una solución de sulfato o nitrato de cobre o bien puede ser cristales de sulfato de cobre sumergidos en una solución de ferrocianuro de potasio. Después de un determinado tiempo de reacción, el producto final se tamiza, se lava y se seca a la temperatura ambiente.

Principio: De acuerdo a observaciones realizadas en estudios anteriores [Ref. 22], se trata de un fenómeno de ósmosis. La formación de una fina película de ferrocianuro insoluble en la superficie del cristal juega el papel de una membrana permeable entre dos soluciones de concentraciones diferentes. Su estabilidad depende de la diferencia de concentración entre la solución exterior y la solución interior que se forma [Fig.2.2.]. La membrana se desarrolla del exterior hacia el centro del cristal hasta la consumación total del cristal.

Procedimiento experimental: las condiciones experimentales son las siguientes: 14 g de CuSO_4 sólido se adicionan a 500 ml de ferrocianuro alcalino $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ de una concentración 126 g/l . La reacción se realiza en un cristizador colocado en un baño maría a 25°C . El tiempo de reacción ha sido de 24 horas, tiempo suficiente para permitir una consumación total de cristales CuSO_4 . El producto se tamiza, se lava y se seca a la temperatura ambiente. El tamizado se realiza con el fin de eliminar las pequeñas partículas y también con el fin de homogeneizar el producto.

Tabla II.1.- Condiciones óptimas de obtención de $\text{K}_2\text{CuFe}(\text{CN})_6$ por crecimiento lento.

Referencia	CuSO_4 (g)	$\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$	Temperatura	Tiempo de Reacción
Cu95-2	14	500 ml 0.6 M	25°C	24 hr

El producto que se obtiene presenta una granulometría inestable y a medida que el producto se lava, se descompone en pequeñas partículas color naranja y en granos color café. Tal parece que en este tipo de preparación de ferrocianuros mixtos la resistencia mecánica no es muy buena, lo cual puede restringir sus condiciones de empleo en columna.

En varias preparaciones anteriores, así como en esta última, la obtención de un producto $\text{K}_2\text{CuFe}(\text{CN})_6$ estequiométrico ha sido imposible. La composición final indica una deficiencia en potasio. Para tratar de resolver este problema, varios factores han sido estudiados y optimizados: la temperatura no debe ser demasiado elevada sino la proporción de la fase $\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ aumenta; la talla de los cristales de CuSO_4 no debe ser superior a $100\ \mu\text{m}$ sino la reacción se bloquea. A pesar de estos avances en la preparación de este tipo de productos, persistían diferencias significativas de composición en preparaciones que se realizaban en las mismas condiciones. Solamente, faltaba por analizar la importancia de lavar los productos. Para este efecto, preparamos tres productos en una manera idéntica y el análisis se realizó en función de la cantidad de agua destilada utilizada para el lavado.

i) Estudio de la importancia del lavado en la composición del producto final

A continuación se dan las condiciones experimentales en las cuales se realizó el estudio de la importancia del lavado sobre la composición del producto final.

Tabla II.2.- Condiciones experimentales para estudiar la influencia del lavado.

Referencia	CuSO ₄	K ₄ Fe(CN) ₆ 0.5 M	Temperatura	Tiempo de contacto
Cu95-3	5 g	500 ml	21°C	24 h
Cu95-4				
Cu95-5				

Al lavar el producto final, se anota la cantidad de agua utilizada a cada momento del experimento y se separa una muestra. El estudio se realiza sobre la evolución de la composición en potasio y en cobre de las diferentes muestras. Los resultados se discuten en el capítulo siguiente.

Tabla II.3 Referencia de las diferentes muestras tomadas y observaciones realizadas al estudiar la importancia del lavado en la preparación de un ferrocianuro mixto de fórmula K₂CuFe(CN)₆

Cantidad de agua utilizada (ml)	Cu95-3 No. muestra	Cu95-4 No. muestra	Cu95-5 No. muestra	Observaciones
0	30	40	50	El producto ha sido separado del resto de la solución y contiene granos color café y color naranja;
500	31	41	51	A medida que el producto se somete a la acción del agua se observa una disminución del tamaño de las partículas ocasionando a su vez una disminución en el rendimiento final.
1000	32	42	52	
1500	33	43	53	
2000	34	44	54	
2500	35	45	55	
3000	36	46	56	
3500	37	47	57	

Los resultados muestran que el producto más cercano a la fórmula estequiométrica es la muestra lavada únicamente con 500 ml de agua, por lo que se utilizará esta información para la preparación del ferrocianuro K₂CuFe(CN)₆ de referencia Cu95-6. Un volumen de agua de 500 ml neutralizada con KOH (pH = 8.5) se utilizó para el lavado de este producto. La neutralización del agua se hizo necesaria con el fin de evitar el intercambio de iones potasio del producto con los protones del agua.

Tabla II.4.- Condiciones óptimas de preparación de $K_2CuFe(CN)_6$ por crecimiento lento y lavando cuidadosamente el producto.

Referencia	CuSO ₄	K ₄ Fe(CN) ₆	Temperatura	Tiempo	Lavado
Cu95-6	5 g	500 ml 0.5 M	21°C	24 h	500 ml pH 8 (KOH)

2.2.2.- Preparación de $Tl_2Cu_2Fe(CN)_6$

El objetivo es obtener un ferrocianuro mixto de talio y cobre utilizando el método de crecimiento lento. En este tipo de preparaciones, el procedimiento que se sigue es utilizar el CuSO₄ en cristales y una solución de ferrocianuro alcalino se adiciona para lograr un ferrocianuro mixto. A partir de los cristales de $Tl_4Fe(CN)_6$ que se obtuvieron por el método de precipitación directa, se intenta obtener un ferrocianuro mixto Tl-Cu, sumergiéndolos en una solución de $Cu(NO_3)_2$. Para este efecto, es necesario conocer la solubilidad de estos cristales y poder definir así las condiciones de operación.

a).-Determinación de la solubilidad de $Tl_4Fe(CN)_6$

Procedimiento experimental.- una determinada cantidad de cristales de $Tl_4Fe(CN)_6$ (100 mg) se introducen en un tubo de ensaye y se le agrega un volumen de 5 ml de agua de alta pureza. El tubo de ensaye se coloca en un baño maría a una temperatura de 25°C, el cual se agita de vez en cuando. Después de 5 días de estar en contacto se recupera el sobrenadante y se analiza por ICP/AES. Se miden las concentraciones de Fe y Tl, cuya relación Tl/Fe es cercana a 4. La solubilidad se calcula a partir del valor medido para el Fe.

Tabla II.5.- Resultados de la solubilidad de $Tl_4Fe(CN)_6$ determinado por ICP/AES

Preparación	pH de la solución	Solubilidad (mol/l)
Experimento 1	6.3 (agua destilada)	0.00236
Experimento 2	9.1 (agua + LiOH)	0.00215

b).-Aplicación a la obtención de un producto mixto Tl-Cu por el método de crecimiento localizado.

Una solución de $Cu(NO_3)_2$ de concentración 0.0125 M se utiliza para este experimento.

Experimento No. 1.- Una pequeña cantidad de cristales de $Tl_4Fe(CN)_6$ se colocan en un crisol y se agregan 4 ml de la solución de cobre. La reacción se realiza a la temperatura ambiente. En este momento, se observa que la reacción no se inicia inmediatamente. Al cabo de 5 minutos aparece una ligera coloración rosa alrededor de los cristales de $Tl_4Fe(CN)_6$. Después de 2 horas de contacto, solo se observa una reacción superficial. Al final de 2 días de contacto, el producto se lava, se seca a la temperatura ambiente y se observa una reacción incompleta ya que una gran parte de los cristales de $Tl_4Fe(CN)_6$ queda sin reaccionar.

Experimento No. 2.- Procedimiento idéntico al anterior a diferencia de efectuar el experimento en un baño maría a la temperatura de 25°C. La reacción también es incompleta.

Podemos concluir que la diferencia de temperatura no ha sido un factor determinante para lograr una reacción completa. El parámetro que ahora se debe analizar con el fin de encontrar los límites en los cuales podemos lograr la obtención de un producto mixto Tl-Cu, es la concentración de la solución de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, ya que si la concentración de esta solución es muy alta, se observa que la película no crece y la reacción se bloquea; por el contrario si esta concentración es muy baja, se observa un rápido crecimiento de la zona líquida interna, la película se rompe y hay una precipitación en todo el volumen de la solución, dando por resultado un producto demasiado fino [Ref 22].

2.3.- Método de crecimiento de compuestos mixtos $\text{Tl}^I_x\text{Cu}^{\text{II}}_y\text{Fe}(\text{CN})_6$ en geles.

El conocimiento de la composición y de la estructura de un determinado producto se hace necesario en virtud de conocer la influencia que estos ejercen sobre sus propiedades. Para este efecto, buscamos un método a partir del cual nos sea posible obtener un producto mixto $\text{Tl}^I_x\text{Cu}^{\text{II}}_y\text{Fe}(\text{CN})_6$ que pueda servir al estudio de la composición y de la estructura de este tipo de cristales mixtos. En este sentido, el método de crecimiento en gel ha permitido la obtención de monocristales de ferrocianuros mixtos Cu-alcinos [Ref 11], de buen tamaño y composición bien definida para llevar a cabo estudios en Difracción de Rayos X.

Principio: La preparación en gel de monocristales de ferrocianuros mixtos se realiza por difusión lenta de una solución de ferrocianuro de metal alcalino y una sal de cobre en un gel de silicio enriquecido en el elemento alcalino correspondiente. El gel se adiciona en un tubo de ensaye o bien en un tubo en U, conteniendo cristales de tartrato de cobre que han sido preparados con anterioridad [Fig. 2.3]. Estos cristales de tartrato de cobre se disuelven lentamente en el gel aportando de esta manera los iones cobre necesarios para obtener un ferrocianuro mixto. Al cabo de algunas semanas, aparece en la interfase gel-solución una banda de color café intenso en la que se observa la aparición de pequeños cristales que más tarde serán analizados al Microscopio Electrónico de Barrido para obtener un análisis preliminar de su composición y después podrán ser estudiados por Difracción de Rayos X para la determinación de su estructura.

Procedimiento experimental : Un gel de metasilicato de Litio ha sido preparado en una resina catiónica (Ver anexo 2) y se ha neutralizado con CH_3COOH 0.1 M a pH ligeramente superiores de 10. El gel se adiciona al tubo de ensaye y/o al tubo en U que contiene los cristales de tartrato de cobre. Una vez que el gel ha endurecido, se agregan las diferentes soluciones. Es necesario esperar varias semanas para lograr un producto de forma bien definida y de tamaño apreciable y adecuado para el estudio en MEB y en Difracción de Rayos X.

a).-Tubos de ensaye

Tabla II.6.- Preparaciones hechas en tubos de ensaye

Series	Cristales	Gel	Solución	Observaciones
PG95-1 PG95-2 PG95-3 PG95-4 PG95-5	Tartrato de Cobre	Li ₂ SiO ₃ pH= 10	Cs ₄ Fe(CN) ₆ 0.124 M	En esta preparación, una banda color café aparece en la interfase gel-ferrocianuro pero los cristales que se desarrollaron son demasiado pequeños.
PG95-6 PG95-7 PG95-8 PG95-9 PG95-10	Tartrato de Cobre	Li ₂ SiO ₃ pH=10,45	Cs ₄ Fe(CN) ₆ 0.124 M	Con el fin de obtener cristales de tamaño más adecuado para su observación, se decidió preparar una segunda serie haciendo variar ligeramente el pH del gel.
PG95-11 PG95-12 PG95-13 PG95-14 PG95-15	Ferrocianuro de Sodio	Li ₂ SiO ₃ pH=10.27	TlNO ₃ 0.12 M	En este intento de obtener un ferrocianuro mixto Tl-Cu, se seleccionó como fuente de iones Fe(CN) ₆ ⁻⁴ , el ferrocianuro de sodio pero presentó la desventaja de solubilizarse en el gel.
PG95-18 PG95-19 PG95-20 PG95-21 PG95-22	Tartrato de Cobre	Li ₂ SiO ₃ pH=10.57	Li ₄ Fe(CN) ₆ 0.12 M TlNO ₃ 0.1 M	En esta serie de preparación, utilizamos dos soluciones, una como fuente de iones Fe(CN) ₆ ⁻⁴ y la otra como fuente de Tl (I). Los cristales de tartrato de cobre proporcionan los iones Cu ⁺² . Se observa que en esta preparación la aparición de cristales es mucho más lenta y son de un color amarillo tenue.
PG95-27 PG95-28 PG95-30 PG95-31	Ferrocianuro de Talio	Li ₂ SiO ₃ pH=10.52	Cu(NO ₃) ₂ 0.0125 M	Hemos seleccionado como fuente de Tl(I) y de iones Fe(CN) ₆ ⁻⁴ los cristales de ferrocianuro de Tl. Los iones cobre se agregan en una solución de Cu(NO ₃) ₂ . En esta preparación, el problema fue la solubilización de los cristales en el gel y la formación de un precipitado de metasilicato de talio.
PG95-29 PG95-32 PG95-33	Ferrocianuro de Talio	Li ₂ SiO ₃ pH=10.42	Cu(NO ₃) ₂ 0.0125 M	Se preparó una segunda serie utilizando los cristales de ferrocianuro de talio pero en esta ocasión el pH del gel se ha disminuido ligeramente. Esta serie desarrolló la banda color café característica y pequeños cristallitos se obtuvieron por lo que podemos concluir, que este tipo de preparaciones parecen ser demasiado sensibles a cualquier cambio de pH en el gel.

b).-Tubos en U

Tabla II.7.-Preparaciones efectuadas en Tubos en U

Series	Cristales	Gel	Solución I	Solución II	Observaciones
PG95-16 PG95-17	Tartrato de Cobre	Li_2SiO_3 pH=10,47	TlNO_3 0,1 M	$\text{Li}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 0,6 M	Al cabo de algunos días, una banda color café aparece en la interfase gel-ferrocianuro de litio, en la cual, pequeños cristales se desarrollan al cabo de algunas semanas.
PG95-23 PG95-24 PG95-25 PG95-26	Tartrato de Cobre	Li_2SiO_3 pH=10,57	TlNO_3 0,05 M	$\text{Li}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 0,124 M	En esta serie de preparaciones hemos utilizado soluciones de menor concentración que en la preparación anterior. Se observa, además de la aparición de cristales en la interfase gel-ferrocianuro de litio, una fuerte aparición en el fondo del tubo.

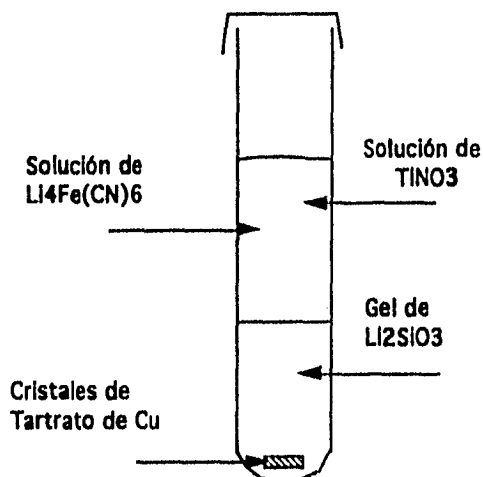


Fig. 2.3.- Procedimiento de obtención de cristales de Ferrocianuro mixto Tl-Cu en un tubo de ensaye.

Nota : una semana después de la preparación, se retira la solución de ferrocianuro de litio y se agrega la solución de nitrato de talio.

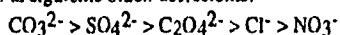
III.- CARACTERIZACION DE LOS FERROCIANUROS DE COBRE Y TALIO

3.1.-Determinación de la composición química global de productos finales

Los métodos utilizados para determinar la fórmula de los ferrocianuros de cobre no se proporcionan la mayoría de las veces por los autores. En algunos casos, la fórmula se deduce de suponer que el producto que se obtiene posee una composición estequiométrica, por ejemplo $\text{Cu}_2\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6$ [Ref 23] y en otros casos se deduce de las condiciones experimentales [Ref 24], por ejemplo la relación $\text{Cu}^{+2} / \text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{-4}$ en el sólido final se supone igual a la relación de estos iones en los reactivos iniciales.

Con el propósito de determinar la fórmula final y de obtener una información objetiva sobre la composición química de los productos preparados anteriormente, en el presente trabajo, los análisis se realizan una vez que se obtiene el producto en su fase definitiva ya que se pueden presentar diferentes composiciones estequiométricas, las cuales dependen de las condiciones específicas de preparación de los ferrocianuros, o bien se puede tener una mezcla de fases dependiendo en este caso del método de obtención utilizado. Por ejemplo, para los ferrocianuros mixtos de cobre, en la mayoría de los casos, los productos que se obtienen no tienen una fórmula definitiva y su composición puede ser representada por $\text{M}^{\text{I}}_{2x}\text{Cu}^{\text{II}}_{2-x}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6$ (con $\text{M}^{\text{I}} = \text{H}, \text{Na}, \text{K}, \text{NH}_4, \text{Rb}, \text{Tl}, \text{Cs}$ ó Cu^{I}).

En general, en el sólido no se analizan otros iones (aniones que acompañaban al cobre en el reactivo inicial) que no sean iones cobre, metales alcalinos o ferrocianuros. La cantidad de sales adsorbidas en los ferrocianuros y ferricianuros varía en un amplio rango. El lavado de los productos finales no es el único factor que afecta la cantidad de sales adsorbidas. El contenido de sales en el sólido depende principalmente de la naturaleza de los aniones en solución, variando la afinidad de estos de acuerdo al siguiente orden decreciente:



El sulfato se incorpora muy fácilmente en la composición del sólido final y afecta fuertemente las propiedades de sorción. La adsorción de sales en los ferrocianuros conduce a errores en la determinación de la fórmula [Ref 25].

En el presente trabajo se utiliza la técnica de Análisis por Activación con Neutrones por medio de la cual es posible identificar y cuantificar los elementos de interés a excepción del talio. Este último se analiza por la técnica de ICP/AES y también se corroboran los resultados obtenidos por AAN.

La preparación de las muestras para ser analizadas por AAN se realiza de la manera siguiente: se pesan algunos miligramos (20 a 30 mg) del producto a analizar en una pequeña bolsa de plástico (1.5 x 1.5 cm), tratando de hacerlo cuidadosamente con el fin de no introducir impurezas en la muestra y de no tener una contaminación anterior a la irradiación. Enseguida se envuelven en papel aluminio para evitar la contaminación con otras muestras que se encuentran en la misma nave de irradiación. Una vez irradiadas las muestras, se retira el papel aluminio y se

utiliza uno nuevo con el fin de medir la radiactividad debida a los elementos de la muestra y no a elementos ajenos a la muestra a analizar.

La preparación de los ferrocianuros para ser analizados por ICP/AES se realiza de manera diferente. Algunos miligramos (20 mg) de producto se pesan en un vaso de precipitado y se agregan de 2 a 3 ml de HClO₄ concentrado, la mezcla se lleva a ebullición hasta la disolución completa de los ferrocianuros teniendo demasiada precaución ya que el ácido perclórico se puede proyectar. Una vez que se realizó la disolución, se agrega 1 ml de HCl diluido para retomar los iones que se encuentran en solución. Finalmente se realiza una dilución con agua bidestilada para efectos de no tener soluciones demasiado concentradas y contar con un buen volumen para el análisis de los elementos constituyentes de los ferrocianuros (Ver anexo 3).

3.1.1.- Análisis por Activación con Neutrones

3.1.1.1.-Generalidades

El análisis por Activación es un método de análisis elemental que se basa en la identificación y la medición de la radiación característica emitida por los radionúclidos obtenidos por medio de reacciones nucleares.

Una reacción nuclear es la interacción de un núcleo, ya sea con otro núcleo, un fotón o bien una partícula elemental, produciéndose así un nuevo núcleo. Este proceso se acompaña de la emisión de fotones, nucleones ó partículas α . Las reacciones nucleares se pueden inducir por neutrones (n), protones (p), deutrones (d), partículas alfa (α), fotones (γ) e iones acelerados.

La primera reacción nuclear -la interacción entre $^{14}_7\text{N}$ y partículas α - fue descubierta por Rutherford en 1919.

El primer radionúclido artificial ($^{30}_{15}\text{P}$) se produjo en 1934 por F. Joliot e I. Curie utilizando la reacción $^{27}_{13}\text{Al}(\alpha, n)^{30}_{15}\text{P}$.

En la actualidad, se ha observado una gran cantidad de reacciones nucleares. Debido a la gran variedad que existe, un mismo núcleo se puede obtener por medio de varias reacciones nucleares, como por ejemplo el tritio ^3_1H se puede producir por medio de una decena de reacciones diferentes.

Existen diferentes técnicas de activación que se distinguen, entre otras, por la naturaleza de las partículas incidentes. En este trabajo, se dará una breve descripción de la activación inducida por neutrones llamado *Análisis por Activación con neutrones*.

3.1.1.2.-Reacciones nucleares con neutrones

Los neutrones no teniendo carga eléctrica, pueden fácilmente penetrar en el núcleo atómico, ya que no son afectados por la interacción coulombiana; no pueden ser acelerados en campos magnéticos o eléctricos, y no pueden causar ionización directa de átomos o moléculas [Ref 28].

Las propiedades de los neutrones están también en función de su energía cinética y resulta conveniente clasificarlos de acuerdo a esta última al estudiar las diferentes formas de interacción de los neutrones con la materia. Los neutrones se pueden clasificar por energías en grupos que dan lugar a determinadas reacciones nucleares.

a) Neutrones lentos: neutrones con energías menores de 1 KeV

El subgrupo más importante de esta clasificación es el de los neutrones "térmicos", neutrones que están en equilibrio térmico con los átomos de su medio ambiente. Los neutrones térmicos presentan una distribución de Maxwell, la cual a temperatura ambiente corresponde a la energía más probable de 0.025 eV. Representan al menos el 90 % de los neutrones presentes en un reactor y son los más utilizados en Activación Neutrónica. Esto último debido a dos ventajas esenciales:

- la captura de un neutrón térmico por un núcleo atómico es la reacción nuclear más simple y la más probable.

- el flujo de neutrones que se obtiene en los reactores nucleares puede ser muy intenso.

Otros subgrupos de los neutrones lentos incluyen los neutrones epitérmicos, neutrones que no están en equilibrio térmico total con su medio ambiente y los neutrones de resonancia, neutrones entre el rango de 1 a 1000 eV.

b) Neutrones intermedios: neutrones con energías entre 1 y 500 KeV

c) Neutrones rápidos : neutrones con energías superiores a 0.5 MeV

Estos neutrones poseen suficiente energía para dar origen a una gran variedad de reacciones nucleares las cuales serían imposibles con neutrones de energías más bajas. Por ejemplo, las reacciones siguientes tienen lugar con neutrones rápidos: (n,n') , $(n,2n)$, (n,p) , (n,α) .

A)- Fuente de neutrones: El reactor ORPHEE

Los neutrones se producen por medio de reacciones nucleares. Por lo tanto, en una configuración en la cual tienen lugar las reacciones nucleares (que producen neutrones) hay una fuente de neutrones. Los neutrones se obtienen a partir de las siguientes reacciones nucleares:

- 1.- Radiaciones alfa y gamma de núcleos radiactivos : Fuentes (α, n) y (γ, n)
- 2.- Partículas cargadas y radiación gamma provenientes de los aceleradores
- 3.- Fisión nuclear (y fusión) bajo condiciones controladas o bien la fisión espontánea (Cf^{252}).

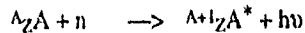
Estas fuentes de neutrones varían tanto en espectro de energía y en flujo, como en la simplicidad de su construcción, tamaño, y costo, variando desde fuentes radioisotópicas de bajo costo y flujo bajo hasta reactores nucleares que resultan caros pero que proporcionan altos flujos neutrónicos.

Los neutrones de cualquiera de estas fuentes tiene en común la posibilidad de ser termalizados, existiendo a esta energía una gran probabilidad de ser capturados por la mayoría de los elementos para formar isótopos radiactivos cuya energía característica pueda ser detectada y cuantificada.

En este trabajo se utiliza como fuente de neutrones un reactor nuclear. Puesto en servicio en 1980, el reactor ORPHEE es un reactor del tipo piscina que utiliza uranio enriquecido (93%) como combustible y agua pesada como moderador. Su potencia nominal es de 14 MW. En estas condiciones, tenemos acceso a un flujo de $1.5 \times 10^{13} \text{ n.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$. La zona de alta radioactividad del Laboratorio Pierre Sûe está comunicada con los puestos de irradiación por medio de canales neumáticos. El tiempo de transporte es de 30 segundos, tiempo que permite analizar isótopos de vidas cortas del orden de minutos. Por ejemplo, se puede analizar el Al^{28} de 2.3 min de vida media.

3.1.1.3.-Principio del método

Cuando se bombardea la muestra con neutrones, la mayoría de los núcleos presentes sufren una reacción nuclear que los transforma en núcleos radiactivos. El esquema de excitación de un átomo A por un neutrón n puede ser esquematizado de la siguiente manera (reacción n,γ):



El regreso a un estado estable se realiza por:

-la emisión de partículas α ó β .

-la conversión interna

-o la captura electrónica

Acompañado de la emisión de fotones (rayos X ó γ)

Cada radioisótopo que se produce se identifica por la naturaleza de la radiación que emite, la intensidad de la radiación y su vida media. El AAN permite un análisis cuantitativo ya que la actividad producida es directamente proporcional a la cantidad del elemento presente en la muestra.

Una cantidad dada de átomos estables presentes en la muestra se bombardean con un flujo de neutrones de densidad ϕ , la tasa de formación de los radioisótopos N^* en un intervalo de tiempo dt se da por:

$$dN^* / dt = N \cdot \sigma \cdot \phi - \lambda \cdot N^* \quad (1)$$

donde N es el número de átomos del isótopo estable que dan lugar a la reacción

ϕ es el flujo de neutrones por cm^2 y por segundo

σ es la sección eficaz de captura, la cual da la probabilidad de la reacción de un neutrón con el núcleo de un átomo. La unidad es el barn ($1 \text{ barn} = 10^{-24} \text{ cm}^2$).

λ es la constante de desintegración del radioisótopo producido.

El número de átomos radioactivos presentes al final de la irradiación se obtiene al integrar la expresión (1).

$$N^*(t) = \frac{N \cdot \sigma \cdot \phi}{\lambda} (1 - e^{-\lambda t}) \quad (2)$$

La actividad producida en la muestra, o bien el número de desintegraciones por segundo es:

$$A(t) = \lambda \cdot N^* = N \cdot \sigma \cdot \phi (1 - e^{-\lambda t}) \quad (3)$$

Esta expresión es una aproximación ya que supone que la cantidad de núcleos N en la muestra permanece constante durante la irradiación. En la realidad, la consumación de la muestra se toma en cuenta cuando se trata de tiempos de irradiación considerables bajo flujos intensos y para elementos de gran sección eficaz.

El número de átomos presentes en la muestra a analizar es:

$$N = \frac{m \cdot f \cdot \eta}{M} \quad (4)$$

donde m : es la masa en gramos del elemento irradiado

f : representa la abundancia isotópica del isótopo seleccionado

η : es el número de avogrado igual a 6.023×10^{23}

M : la masa atómica del isótopo irradiado en gramos

Si sustituimos esta última expresión en la ecuación número (3.) la fórmula de la activación resulta en:

$$A(t) = \frac{0.693 \cdot f \cdot \eta \cdot \phi}{M} (1 - e^{-\lambda t}) \quad (5)$$

donde A(t) : actividad al final de la irradiación expresada en Bq / g .

Existe una relación entre la constante de desintegración λ y el tiempo de vida media T, que se expresa de la siguiente manera:

$$\lambda = \ln 2 / T = 0.693 / T$$

Por lo que la fórmula de la actividad se utiliza normalmente de la manera siguiente:

$$A(t)_{(Bq/g)} = \frac{0.693 \cdot f \cdot \eta \cdot \phi}{M} (1 - e^{-0.693t/T}) \quad (6)$$

La actividad del isótopo producido es, entonces igual a la actividad A(t), corregida por el tiempo de "enfriamiento" (t_c) por el tiempo en el cual se realiza el conteo (t').

$$A_m(Bq/g) = A(t) \frac{(1 - e^{-0.693t_c/T})}{0.693t_c/T} \cdot e^{-0.693t'/T} \quad (7)$$

En realidad, el número de fotones γ detectados depende de otros dos factores:

-la intensidad del rayo γ utilizado para la medición, o sea el porcentaje de fotones γ emitidos por una desintegración (γ).

-la eficiencia del detector a la energía del fotón medido en una geometría determinada (ϵ).

Dando como resultado:

$$N_\gamma = A_m \gamma \epsilon \quad (8)$$

a)- *Determinación de la actividad*

Existen tres procesos principales de interacción de los fotones y con la materia. Una vez que estos fotones han penetrado en el cristal del detector, ellos pueden perder toda su energía (efecto fotoeléctrico), o bien pueden cederla parcialmente (efecto Compton) o si su energía es superior a 1.02 MeV pueden dar origen a la creación de un par electrón-positrón. En el caso de la detección y la medición de energías y en un semiconductor, solo la absorción fotoeléctrica se toma en cuenta. Para detectar este rayo se utilizan cristales semiconductores de germanio ultrapuro los cuales permiten una alta resolución en energía. En el presente trabajo se utilizó un detector Ge(HP) asociado a la electrónica adecuada (amplificador, convertidor analógico-numérico) y un programa de tratamiento de espectros.

Tabla III.1.- Condiciones de irradiación para los elementos de interés.

Elemento	Reacción nuclear	fA	σ_{AR} (barns)	T	t _i	t _c	Principales energías (KeV)
Fe	$^{58}\text{Fe}(n,\gamma)^{59}\text{Fe}$	0.0031	1.15	44.6 d	1 h	3 d	1099.3 1291.6
Na	$^{23}\text{Na}(n,\gamma)^{24}\text{Na}$	1	0.53	15.02 h	1 mn	0	472 1368 2754
K	$^{41}\text{K}(n,\gamma)^{42}\text{K}$	0.067	1.46	12.36 h	1 mn	0	1524.7
Cu	$^{63}\text{Cu}(n,\gamma)^{64}\text{Cu}$	0.691	4.5	12.74 h	30 seg- 1 mn	10 h	511 1345

t_i = tiempo de irradiación

t_c = tiempo de enfriamiento

b).- *Cálculo de concentraciones*

Utilizando el análisis por activación con neutrones, es posible calcular la concentración másica del elemento de interés si se conocieran todos los parámetros involucrados en la ecuación (8). En realidad estos factores, como el flujo de neutrones y la sección eficaz de reacción, no se conocen con exactitud. Para evitar estas imprecisiones, en la práctica, se irradia al mismo tiempo que las muestras, una cantidad conocida de los elementos que se pretende identificar. Se determinan en las mismas condiciones las actividades de las muestras testigos y de las muestras a analizar. La cantidad F (mg/g) de un elemento X se deduce del cálculo:

$$F = A / A_0 \cdot m_0 / m \cdot 1000$$

donde A_o es la actividad debida al elemento de interés en el testigo

A es la actividad del elemento de interés en la muestra

m es la masa del elemento en la muestra (mg)

m_o es la masa del elemento en el testigo (mg)

El análisis por activación con neutrones permite determinar la mayoría de los elementos de la tabla periódica. Los límites de detección son muy bajos (hasta $<10^{-11}$ g/g) y la técnica parece ser selectiva, gracias a los múltiples factores que pueden ser optimizados (tiempo de irradiación, tiempo de conteo, selección del detector, separaciones químicas, etc,...).

La relación atómica R en el sólido del elemento X por átomo de hierro es :

$$R = \frac{T_x / M_x}{T_{Fe} / 55.85}$$

donde M_x es la masa molecular del elemento X (g / mol)

T_x es la concentración del elemento X (mg / g)

T_{Fe} es la concentración del hierro (mg / g)

c)- *Ejemplo de cálculo de concentraciones para el producto Cu95-1 irradiado durante 30 segundos.*

	Cantidad de Cu irradiada (mg)	Actividad obtenida (1345 KeV)	Actividad / mg. Cu	Cantidad de Cu presente (mg / g)
Muestra No. 1	5.208	457	87.74	210.22
Muestra No. 2	5.198	407	78.29	191.79
Testigo Cu No. 1	4.40	453	103.09	
Testigo Cu No. 2	4.42	457	103.58	

El resultado final es el valor promedio de los dos resultados anteriores. Se realiza el mismo procedimiento para el cálculo de la concentración de los demás elementos que se pretende cuantificar.

De esta forma se ha calculado la concentración de hierro encontrándose 88.06 mg/g y se procede a calcular la relación atómica entre el cobre y el hierro de la manera siguiente:

$$\frac{201.63.54}{88.06/55.85}$$

Dando como resultado una relación Cu/Fe = 2.00.

A).- Ferrocianuros de cobre y de talio preparados por el método de precipitación directa.

Son los ferrocianuros preparados a partir de un ferrocianuro soluble alcalino y una sal de cobre o de talio. Los resultados concernientes a las preparaciones Cu95-1 y T195-1 se dan a continuación.

Tabla III.2 Composición de ferrocianuros simples preparados por el método de precipitación directa.

Producto y Método	Fe (mg/g)	Cu o Tl (mg/g)	M(alc) Na (mg/g)	H ₂ O	Composición atómica calculada
Cu95-1 ANN	88.06	201.00	-	464.98	Cu _{2.00} Fe(CN) ₆ ·16H ₂ O
ICP/AES	91.27	201.21	-	452.60	Cu _{1.94} Fe(CN) ₆ ·15.3H ₂ O
T195-1 ANN	51.63	-	0.0194	-	-
ICP/AES	53.28	809.8	-	0	Tl _{4.15} Fe(CN) ₆

Los resultados anteriores permiten concluir que se puede obtener una relación Cu:Fe igual a 2 al precipitar directamente y en las condiciones anteriormente descritas el ferrocianuro de litio con una solución de cobre cuando la relación inicial Cu:Fe es superior a 2.

Los resultados muestran también que se obtiene una relación Tl:Fe igual a 4 la cual corresponde a la estequiometría esperada, esto sin utilizarse el Tl en exceso en la relación inicial de reactivos por lo que podemos concluir que el talio posee una capacidad mucho mayor que el sodio a formar ferrocianuros. El sodio se excluye fácilmente de la fórmula y sólo se observa en pequeña proporción en la composición del ferrocianuro final, explicable ya que la preparación se realizó a partir de ferrocianuro de sodio y sin ningún exceso de talio.

Al hacer una comparación entre los dos métodos analíticos utilizados para determinar la composición de los productos, se encuentra una magnífica concordancia en los valores reportados para el Cu y el Fe. El talio ha sido analizado únicamente por ICP/AES.

La determinación del contenido de agua recibe poca atención y el número de moléculas de agua que se encuentran en estos productos varía en un amplio rango calculándose por diferencia.

El área específica del producto Cu95-1 determinada por el método BET presenta una área de 1040 m²/g. Esta área se mide al calentar la muestra hasta 200°C aproximadamente, por lo que puede representar el lugar que dejan las moléculas del agua al evaporarse.

B).- Ferrocianuros mixtos Cobre-Potasio preparados por Crecimiento lento a partir del sulfato de cobre en cristales.

Tabla III.3.- Composición del ferrocianuro mixto Cobre-Potasio Cu95-2

Método	Fe %	Cu %	K %	Composición atómica
AAN	14.02	18.81	19.32	$K_{1.98}Cu_{1.18}Fe(CN)_6 \cdot 1.9H_2O$
ICP/AES	14.25	18.62	16.42	$K_{1.65}Cu_{1.14}Fe(CN)_6 \cdot 2.3H_2O$

El rendimiento en la preparación anterior ha sido de 41.14 %, porcentaje que puede ser explicado por el efecto negativo que tiene el lavado del producto final en este tipo de preparaciones. La preparación Cu95-2 también ha sido analizada por los dos métodos y la concordancia sigue siendo buena, a excepción en este caso para el potasio ya que la técnica de ICP/AES parece no ser demasiado sensible a este elemento.

En virtud de determinar la importancia del lavado en los ferrocianuros preparados por el método de crecimiento localizado, hemos preparado y analizado los tres productos Cu95-3, Cu95-4 y Cu95-5. Los análisis se realizaron por AAN y los resultados se presentan a continuación.

Tabla III.4.- Determinación de la importancia del lavado en la preparación de ferrocianuros mixtos al estudiar la evolución de la composición final del producto Cu95-3.

Volumen de agua utilizada (ml)	Cu %	K %	Fe %	Composición atómica calculada
0	14.94	23.17	14.92	$K_{2.21}Cu_{0.88}Fe(CN)_6 \cdot 1.10H_2O$
500	17.17	20.65	14.48	$K_{2.04}Cu_{1.04}Fe(CN)_6 \cdot 1.54H_2O$
1000	17.97	20.50	14.35	$K_{2.04}Cu_{1.10}Fe(CN)_6 \cdot 1.52H_2O$
1500	19.06	21.49	15.82	$K_{1.94}Cu_{1.06}Fe(CN)_6$
2000	18.46	20.29	15.29	$K_{1.90}Cu_{1.06}Fe(CN)_6 \cdot 0.65H_2O$
2500	17.61	19.36	15.02	$K_{1.84}Cu_{1.03}Fe(CN)_6 \cdot 1.24H_2O$
3000	18.33	20.18	14.86	$K_{1.94}Cu_{1.08}Fe(CN)_6 \cdot 1.05H_2O$
3500	18.53	19.80	14.62	$K_{1.94}Cu_{1.11}Fe(CN)_6 \cdot 1.26H_2O$
3500	18.71	19.89	14.88	$K_{1.91}Cu_{1.10}Fe(CN)_6 \cdot 1.04H_2O$

El análisis de la composición del producto recuperado en cada etapa del lavado muestra que la evolución de la relación K/Fe disminuye a medida que el producto se lava obteniendo un valor superior a 2 para el producto que no ha sido lavado. Esto debido probablemente a la adsorción del reactivo $K_4Fe(CN)_6$ en solución. Un comportamiento contrario se observa en la relación Cu/Fe por lo que la composición final del producto obtenido podría ser representada por $K_{2x}Cu_{2-x}Fe^{II}(CN)_6$ con un valor de $x=0.9$, fórmula que representa una mezcla de compuestos del tipo $Cu_2Fe(CN)_6$ y $K_2CuFe^{II}(CN)_6$.

Tabla III.5.- Evolución de la relación K/Cu en las preparaciones Cu95-4 et Cu95-5 al estudiar la importancia del lavado en el método de crecimiento localizado.

Volumen de agua utilizada (ml)	Cu95-4 (atK/atCu)	Cu95-5 (atK/atCu)
0	4,26	4,08
500	1,90	1,98
1000	1,91	1,83
1500	1,92	1,47
2000	1,89	1,57
2500	1,84	1,59
3000	1,84	1,49
3500	1,86	1,57

Los resultados anteriores muestran una fuerte variación de la composición de un producto al otro, ambos preparados en condiciones idénticas. En particular, el producto marcado Cu95-5 muestra una remarcada disminución de la relación K/Cu. Podemos concluir para ambas preparaciones que la presencia de la fase $\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ aumenta considerablemente a medida que se lava el producto dando como resultado una mezcla de fases.

Con el fin de determinar la importancia del lavado en este tipo de preparaciones, el producto marcado Cu95-6 se ha lavado cuidadosamente con una cantidad limitada de agua de 500 ml neutralizada a un pH cercano a 8. El análisis de la composición final de este último producto nos permitirá concluir sobre las condiciones óptimas de preparar los ferrocianuros utilizando el método de crecimiento localizado, incluyendo, desde luego la manera en la cual el producto debe ser lavado de manera a obtener la fase pura $\text{K}_2\text{CuFe}^{\text{II}}(\text{CN})_6$.

Tabla III.6.- Composición del producto Cu95-6 preparado por crecimiento localizado.

Método	Cu %	K %	Fe %	H ₂ O	Composición atómica
AAN	17.01	20.22	14.53	7.63	$\text{K}_{1.99}\text{Cu}_{1.02}\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 1.63\text{H}_2\text{O}$
ICP/AES	16.92	16.78	14.55	11.11	$\text{K}_{1.64}\text{Cu}_{1.02}\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 2.36\text{H}_2\text{O}$

El rendimiento obtenido en esta última preparación fue de 47.26 % y se obtuvo una composición muy cercana a $\text{K}_2\text{Cu}^{\text{II}}\text{Fe}(\text{CN})_6$ por lo que se puede concluir que la forma de lavar el producto ejerce una influencia considerable en la composición final y en el rendimiento.

3.2.- Estudio de la forma y determinación de la composición de ferrocianuros mixtos Tl-Cu

3.2.1.-Observaciones al Microscopio Electrónico de Barrido

El Microscopio Electrónico de Barrido se ha convertido en una de las principales herramientas de trabajo en los laboratorios para la observación de muestras microscópicas. Cuando se encuentra asociado a la Espectrometría de Emisión de Rayos X se puede obtener el análisis de un punto en la superficie de la muestra observada. Estas dos técnicas han sido utilizadas al estudiar los monocristales obtenidos anteriormente por el método de crecimiento en los geles. Cada tubo produce algunos miligramos de cristales los cuales se deben preparar y clasificar antes de ser analizados. Aprovechando las posibilidades de utilizar el microscopio electrónico del laboratorio Pierre Sue, podemos observar la forma de estos cristales y obtener una idea de su composición.

El material del cual se dispone en el laboratorio es un Microscopio Stereoscan 120 de Cambridge Instruments. La producción del haz de electrones se basa en la emisión termoelectrónica. Un filamento de tungsteno alcanza una temperatura que rebasa los 2000° C. El metal adquiere una energía superior a la energía de expulsión de los electrones de la banda de conducción. Estos electrones son acelerados y colimados formando el haz.

3.2.1.1.- Análisis de los compuestos obtenidos por el Método de Crecimiento Lento

El ferrocianuro mixto Tl-Cu preparado por el método de crecimiento localizado ha sido observado al MEB (figura 3.1). El producto final se encuentra formando aglomerados y se nota la ausencia de cristales. En los análisis efectuados por XES, la relación Tl/Cu presenta una falta de reproducibilidad dependiendo de la posición que guarda el flujo de electrones en relación a la muestra. Esto confirma que la reacción no ha sido completa.

3.2.1.2.- Análisis de los monocristales obtenidos en los geles.

Los cristales que se desarrollaron en los tubos de ensaye y en U después de varias semanas de preparación, han sido recuperados, lavados y secados a la temperatura ambiente. Una vez que están secos, se colocan en un pequeño soporte provisto de una cinta adhesiva doble vista y enseguida se recubren por una fina capa de carbono (250 Å). Esto se realiza en virtud de que los ferrocianuros son aislantes y deben ser cubiertos por una capa conductora en virtud de facilitar el paso de cargas.

En el primer caso observado correspondiente a la serie PG95-16, los cristales que se formaron poseen la forma de pequeños cuadrados de menos de 20 µm (figura 3.2.). Estos cristales se encuentran homogéneamente repartidos en toda la muestra y parecen poseer entre ellos las mismas características de forma y tamaño (figura 3.3).

Para la segunda serie observada (PG95-18 à 22) las fotografías obtenidas en el MEB muestran cristales de forma aparentemente cúbica y de dimensiones que varían de 5 a 20 μm (figura 3.4).

La serie (PG95-23 à 26) ha producido una gran cantidad de pequeños cristales en forma esférica que poseen dimensiones más homogéneas que la serie anterior (13,1 a 13,3 μm) (figura 3.5).

Se han observado también al MEB los cristales que se formaron al introducir el ferrocianuro de talio como cristal y al utilizar una solución de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, en la serie (PG95-27 a 33) pero la dificultad de separar el gel de los pequeños cristales impidió una buena apreciación del producto final. En la serie (PG95-11 à 15) se utilizó el ferrocianuro de sodio y una solución de TINO_3 . En este caso no se obtuvo ningún cristal.

A partir de estas dos últimas series estudiadas podemos concluir que los ferrocianuros simples (talio o sodio) introducidos en la forma de cristales son demasiado solubles en el gel de metasilicato de litio dando, para el caso del ferrocianuro de talio, la formación de un gel de metasilicato de talio, el cual se presenta en la forma de un precipitado impidiendo así la formación de un compuesto de ferrocianuro de cobre-talio.

Las siguientes fotografías muestran diferentes cristales y monocristales que se obtuvieron por el método de crecimiento en los geles. Desde el punto de vista de producción y de obtención de monocristales (figs. 3.2 y 3.3) se aconseja la preparación en tubos en U con una concentración en exceso de iones $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ y con un tiempo de espera de aproximadamente 2 meses para su observación. Se utiliza como fuente de iones Cu^{2+} los cristales de tartrato de cobre que se alojan en el fondo del tubo ya que presentan la característica de solubilizarse lentamente en el gel. La utilización de un gel de metasilicato de litio (a $\text{pH} > 10.4$) ha dado excelentes resultados desde el punto de vista de que el ión Li^+ no se incorpora en la fórmula final de los ferrocianuros resultantes y se puede separar con relativa facilidad de los cristales a observar. Por último, se debe poner atención a la concentración de talio de manera de no afectar la composición final del ferrocianuro, cuidando de no ser demasiado concentrada ya que este ión presenta una gran afinidad por estos compuestos, como se puede observar en los estudios realizados en Espectrometría de Emisión de Rayos X (Tabla III).

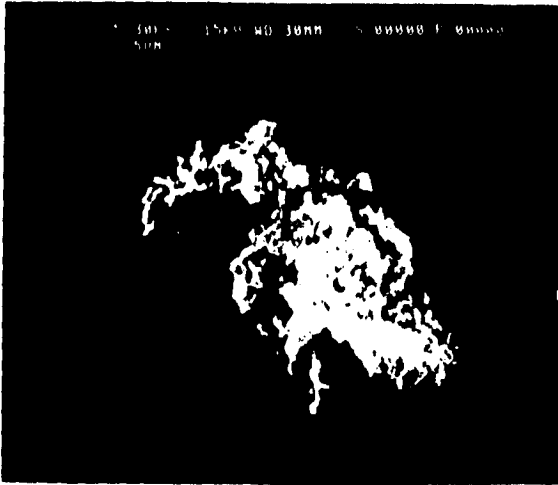


Fig.-3.1.Fotografía en el Microscopio Electrónico de Barrido de un ferrocianuro mixto Ti-Cu por el método de crecimiento lento

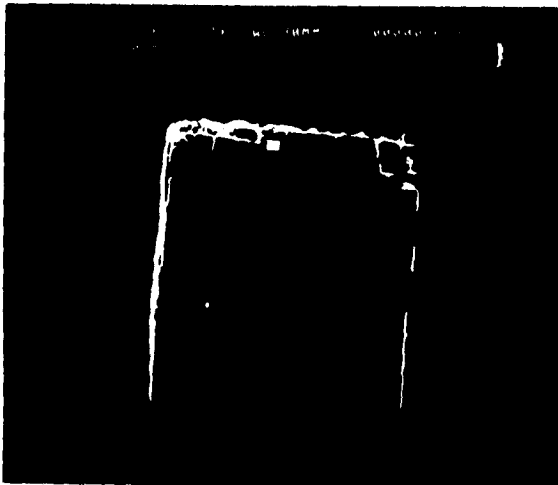


Fig. 3.2.- Fotografía realizada en el Microscopio Electrónico de Barrido de un ferrocianuro mixto Ti-Cu obtenido por el método de crecimiento en un gel. (PG95-16)

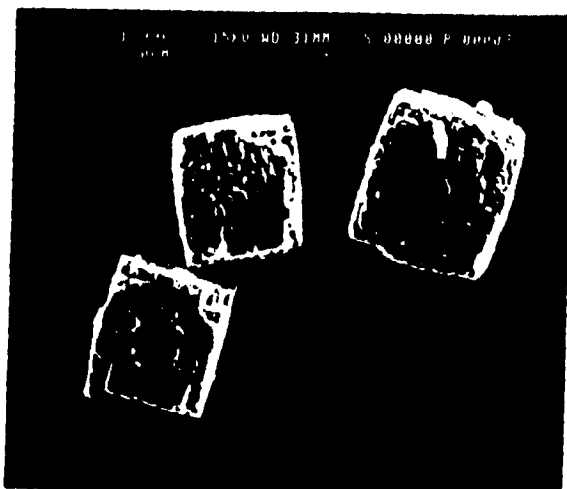


Fig. 3.3.- Fotografía en el Microscopio Electrónico de Barrido de un ferrocianuro mixto Ti-Cu preparado por el método de crecimiento en los geles.(PG95-16)



Fig.3.4.- Fotografía en el Microscopio Electrónico de Barrido de un ferrocianuro mixto Ti-Cu preparado por el método de crecimiento en los geles. (PG95-22)

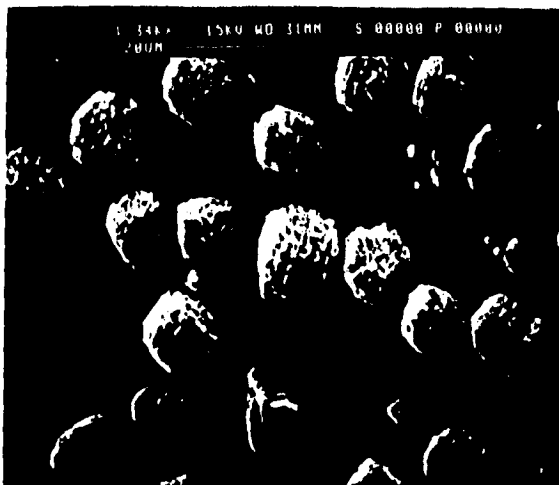


Fig. 3.5.- Fotografía de un ferrocianuro mixto Tl-Cu en el Microscopio Electrónico de Barrido preparado por el método de crecimiento en los geles. (PG95-26)



Fig. 3.6.- Fotografía de un ferrocianuro mixto Tl-Cu en el Microscopio Electrónico de Barrido preparado por el método de crecimiento en los geles. (PG95-25)

3.2.2.-Análisis por Espectrometría de Emisión de Rayos X (XES)

Los microscopios electrónicos de Barrido utilizan un haz de electrones muy fino que permite observar punto por punto la muestra a analizar. La interacción de los electrones con la muestra produce emisiones de diferentes partículas: electrones secundarios, emisión de rayos X, etc, que se analizan con la ayuda de detectores apropiados. En este caso el detector a utilizar es un detector Si(Li) para el análisis de rayos X. Estos rayos X se producen debido a la desexcitación de los átomos y poseen una energía característica del elemento que los emite. La XES permite de determinar la naturaleza de los elementos que componen la muestra así como su concentración la cual puede ser calculada al compararse a un estándar (un sólido de composición conocida y comparable a la concentración de la muestra) o bien utilizando un programa de simulación de espectros. En el presente trabajo se ha utilizado el programa XPP (Kevex, Fisons Instruments).

Por lo regular, la XES se utiliza para el análisis de superficies lisas. De esta forma, el ángulo y la distancia entre la zona analizada y el detector son parámetros perfectamente conocidos. En este caso, el análisis se realiza sobre monocristales adheridos al soporte, por lo que su superficie no puede ser paralela a la superficie del soporte, lo que origina una pérdida de rayos X producidos. La superficie puede presentar rugosidades las cuales absorben una parte de los rayos X emitidos.

El programa calcula el porcentaje de cada elemento investigado. No es posible estudiar los elementos ligeros tales como el carbono, el oxígeno o el nitrógeno debido a que los rayos X que emiten son absorbidos por la capa conductora. El hidrógeno tampoco puede ser medido ya que el porcentaje obtenido no refleja adecuadamente la concentración real.

Tabla III.7. Composición puntual de cristales analizados por XES.

Preparación	Fe %	Cu %	M ^I %	Composición atómica
PG95-16	23.21	23.82	52.97*	Tl _{2.28} Cu _{1.02} Fe(CN) ₆
PG95-22	22.48	23.32	53.30*	Tl _{2.37} Cu _{1.03} Fe(CN) ₆
PG95-26	23.00	23.61	53.38*	Tl _{2.27} Cu _{1.01} Fe(CN) ₆
PG95-29	no medido	44.12	55.88*	Tl:Cu= 0.39
PG95-8	23.64	21.87	54.49**	Cs _{2.30} Cu _{0.92} Fe(CN) ₆

* Tl

**Cs

Los resultados anteriores muestran que la composición de cristales obtenidos es muy similar una a la otra aún cuando han sido preparados de manera diferente. También permiten observar la gran afinidad que tiene el talio por los ferrocianuros.

Al analizar la preparación PG95-29 podemos ver que no es recomendable proporcionar los iones $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ en la forma de cristales ya que presentan una elevada solubilidad en el gel de metasilicato de litio impidiendo la formación de un compuesto de ferrocianuro de talio y cobre, lográndose solamente una mezcla de metasilicato de talio y cobre y remarcando la ausencia de iones $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ en el producto analizado.

Los tres primeros resultados permiten puntualizar que cuando el ferrocianuro se introduce en solución en la forma de $\text{Li}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$, el hierro y el cobre se encuentran en proporción estequiométrica en la composición del producto que se obtiene así como el talio que ha sido introducido también en solución en forma de TlNO_3 dando como resultado un compuesto de composición demasiado cercana a $\text{Tl}_2\text{Cu}^{\text{II}}\text{Fe}(\text{CN})_6$.

A partir de estos últimos resultados podemos suponer que la fase mixta estable de ferrocianuro de Tl-Cu posea como fórmula $\text{Tl}_2\text{Cu}^{\text{II}}\text{Fe}(\text{CN})_6$ existe y que se intentará repetir el mismo procedimiento experimental utilizado anteriormente con el fin de producir monocristales de ferrocianuro de talio-cobre de una composición estequiométrica con el fin de poder realizar estudios de Difracción de rayos X sobre este compuesto.

El cesio parece tener el mismo comportamiento que el talio ya que se logra obtener un compuesto mixto Cs-Cu de composición demasiado cercana a $\text{Cs}_2\text{Cu}^{\text{II}}\text{Fe}(\text{CN})_6$. Sin embargo, desde el punto de vista de la forma de los cristales que se obtienen, los resultados para el cesio no son muy buenos. La observación al MEB del compuesto obtenido permite ver un producto sin forma definida.

IV.- APLICACION A LA FIJACION DEL TALIO

Como se había mencionado anteriormente, los fijadores minerales, en particular los ferrocianuros de cobre pueden ser selectivos para ciertos elementos contaminantes. Una de las aplicaciones que más atención ha recibido en los últimos tiempos es la utilización de estos productos en la fijación del Cs de desechos nucleares aprovechando la propiedad que poseen los ferrocianuros de intercambiar sus cationes por ciertos metales alcalinos como el cesio. La selectividad por los metales alcalinos disminuye de la manera siguiente: $Cs^+ > Rb^+ > K^+ > Na^+ > Li^+$. Esta secuencia corresponde a un incremento en el radio iónico del metal alcalino por lo que se puede suponer que el talio se fijará en una buena proporción en los ferrocianuros.

La toxicidad del talio hace necesaria su eliminación de los desechos acuosos y sería conveniente una preparación de filtros a base de fijadores selectivos tales como los ferrocianuros insolubles.

En el presente trabajo se intenta explotar la misma característica de este tipo de fijadores minerales en la recuperación del talio el cual posee una toxicidad elevada y cuya presencia en los desechos emanados de las fábricas de cementos es cada día mas importante. El talio (I) parece comportarse de forma idéntica a $Ag(I)$ el cual ofrece una gran afinidad por los ferrocianuros insolubles [Ref. 8, 9].

Objetivo : será estudiar la cinética de fijación del Tl en dos fases simples $Cu_2Fe(CN)_6$ y $K_2CuFe(CN)_6$ preparadas con anterioridad (ver capítulo II): la primera preparada por el método de precipitación directa y cuya fórmula corresponde a la de un ferrocianuro simple de cobre (Cu95-1) y la otra preparada por el método de crecimiento localizado y cuya fórmula corresponde a la de un ferrocianuro mixto cobre-potasio (Cu95-2).

Según los resultados obtenidos en los análisis realizados a los monocristales, (ver capítulo III) se supone la existencia de compuestos mixtos Tl-Cu, exactamente se supone la fase mixta de composición $Tl_2Cu^{II}Fe(CN)_6$. A partir de los ferrocianuros (II) de cobre ya preparados y una solución de talio, se puede estudiar la retención de este ión por estos compuestos al suponer un intercambio Cu-Tl para el primer producto propuesto y un intercambio K-Tl para el segundo.

La relación Tl/Fe en el producto mixto Tl-Cu a confirmar se supone igual a 2. Para efectos de estudiar la cinética de fijación del talio sobre los ferrocianuros, se elige una cantidad moderada de talio en solución, una relación Tl/Fe = 1 por analogía con los resultados encontrados para el cesio [Ref. 12]. Si la relación inicial Tl/Fe es demasiado grande en comparación a la cantidad final que se fija (suponemos igual a 2), en el resultado final no habrá demasiada precisión. Por el contrario, si esta relación es demasiado pequeña, sólo puede tener lugar una reacción de superficie y la cinética de fijación no representaría el fenómeno completo.

El estudio se basará al determinar la cantidad de talio que se fija en los ferrocianuros a un tiempo determinado t en relación a la cantidad dada de talio en la solución inicial ($Tl/Fe = 1$). Los tiempos (t) de agitación van desde 1 min hasta 30 días. Se separa la solución del sólido por filtración, solución en la cual se analizan los iones presentes por ICP/AES. Los cálculos se realizan con el fin de saber:

- a).-La cantidad de talio que se logra fijar en el ferrocianuro a un tiempo determinado.
- b).-La cantidad de iones presentes en la solución al final de este tiempo.
- c).-La evolución que presenta la composición del sólido al estar en contacto con la solución de talio en los diferentes tiempos.

La cinética de fijación del talio en ferrocianuros se realiza en dos medios acuosos. En medio neutro utilizando agua destilada ya que es lo más simple a nivel laboratorio pero con el cual las condiciones se idealizan demasiado por lo que se trabaja también en medio ligeramente ácido debido a que los protones presentan una afinidad no despreciable por los ferrocianuros y parecen interferir en las reacciones de intercambio de iones.

Procedimiento experimental: a un tubo de hemólisis previamente pesado y conteniendo 20 a 30 mg del producto, se agregan 4.7 ml de agua destilada (o de ácido nítrico 0.1 N) y se procede a pesarlo otra vez. Luego se agregan 200 μ l de Tl en la forma de nitrato (solución conteniendo 60.88 mg de Tl por mL). El tubo se pesa por tercera vez y se pone a agitar el tiempo previsto. Una vez que el tiempo de agitación termina, la suspensión se filtra y la solución se recupera para ser analizada. Las soluciones testigo se preparan con 200 μ l de solución de Tl que se adicionan a 4.7 ml de agua.

Debido a que el volumen de la solución recuperada no es suficiente para realizar el análisis completo de iones al ICP/AES y sobretodo con el fin de no trabajar con muestras demasiado concentradas, se hace necesario efectuar una dilución de las mismas. Para tal efecto, la solución recuperada se pesa, se diluye con agua destilada (o con solución de HNO_3 0.1 N) y se pesa otra vez para controlar el factor de dilución.

Expresión de resultados: se adicionan a cada muestra, 200 μ l de Tl, que expresados en masa representan 12,262 mg .

Una vez realizados los análisis al ICP/AES se determina el talio que queda en solución y se deduce por diferencia la cantidad de Tl presente en el sólido y se calcula el número de átomos de Tl. De igual manera se procede a la determinación de los demás elementos, y el Fe no representa un problema ya que no pasa en solución. Se calcula entonces el número de átomos de Fe presentes en el sólido y los resultados se expresan, por ejemplo para el caso del talio como:

át Tl - número de átomos de Tl presentes en el sólido

át Fe - número de átomos de Fe presentes en el sólido

4.1.- Estudio de la fijación de talio en ferrocianuros de cobre en medio neutro (H₂O)

4.1.1.- Cinética de fijación

Una comparación entre los ferrocianuros $K_2CuFe(CN)_6$ y $Cu_2Fe(CN)_6$ de la cantidad de talio retenida en función del tiempo se presenta en la figura 4.1. Los tiempos de contacto van desde 1 min de agitación hasta 33 días. La gráfica permite observar que el ferrocianuro mixto $K_2CuFe(CN)_6$ ofrece una cinética de fijación notablemente más rápida que la que se puede observar en el caso de $Cu_2Fe(CN)_6$.

Para un tiempo de contacto de 6 días, una cantidad igual (más de 0.4 átomos de Tl por átomo Fe) de talio parece fijarse en los dos productos. La cantidad de talio fijada con respecto al tiempo va en aumento y no se ha logrado establecer el equilibrio al final de 33 días de agitación. Para este tiempo, el producto $K_2CuFe(CN)_6$ ha logrado retener en su estructura 0.5 átomos de Tl por átomo de Fe y el producto $Cu_2Fe(CN)_6$ ha logrado 0.42 átomos Tl por átomo de Fe.

Debido a que el equilibrio evoluciona lentamente, será necesario efectuar medidas por tiempos mucho más prolongados si se pretende alcanzar el equilibrio.

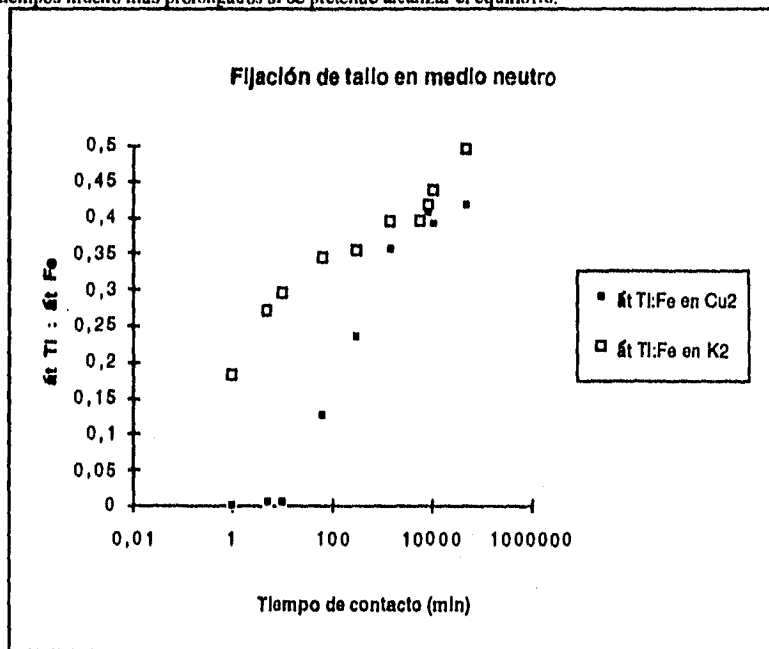


Fig. 4.1.- Comparación de la cinética de fijación entre un ferrocianuro de cobre simple y un ferrocianuro de cobre mixto

4.1.2.-Evolución de iones presentes en solución y en el sólido

Las siguientes figuras 4.2 y 4.3 describen el comportamiento de los iones en ambos ferrocianuros estudiados con respecto al tiempo. La figura 4.2 permite ver la evolución de iones en el producto $K_2CuFe(CN)_6$ en función del tiempo y podemos remarcar primeramente la ausencia de iones cobre y hierro en la solución, por lo que se supone que permanecen constantes en el sólido. Por el contrario, el potasio emigra del producto con una gran facilidad; para un tiempo de un minuto 0.4 átomos K por átomos Fe pasan en solución y son solamente reemplazados en el producto por 0.2 átomos Tl por átomo de Fe. Las cantidades de talio fijadas en el producto son siempre inferiores a la cantidad correspondiente de potasio que pasó en solución. Por consecuencia se obtiene un balance deficiente en cationes, que se puede explicar en parte por la falta de sensibilidad del ICP/AES al medir el potasio y en parte por la falta de estabilidad de este tipo de ferrocianuros al estar en contacto con el agua.

Podemos concluir que el potasio pasa en solución y es reemplazado en parte por el talio, de donde deducimos un intercambio talio/potasio.

En la gráfica 4.3 se presenta la evolución de iones para el producto $Cu_2Fe(CN)_6$. El hierro conserva el mismo comportamiento que en el caso anterior, no se encuentra en solución. De manera contraria, el cobre ha pasado en solución desde el primer minuto de contacto.

En este ferrocianuro de fórmula simple se puede considerar al principio del estudio una ausencia de fijación del talio por este producto ya que en los primeros minutos se observa en la gráfica que el talio no se retiene en el producto, sino hasta al final de una hora de contacto, la cantidad de talio retenida en el producto aumenta favorable pero lentamente hasta alcanzar una cantidad aproximada de 0.42 átomos Tl en el sólido por átomo de Fe correspondiendo a la cantidad de cobres no ligados a la estructura de este tipo de ferrocianuro (ver estructura más adelante). A partir de estos últimos puntos, la cinética de fijación del talio evoluciona lentamente. Este comportamiento podría explicarse ya sea por una difusión lenta en el sólido o ya sea por un cambio en su estructura.

Al final de 33 días de contacto entre la solución conteniendo al talio y el ferrocianuro en estudio no se logró alcanzar el equilibrio por lo que se hace necesario prolongar el estudio a tiempos de contacto más largos.

La suma de equivalentes catiónicos siempre es inferior a 4.

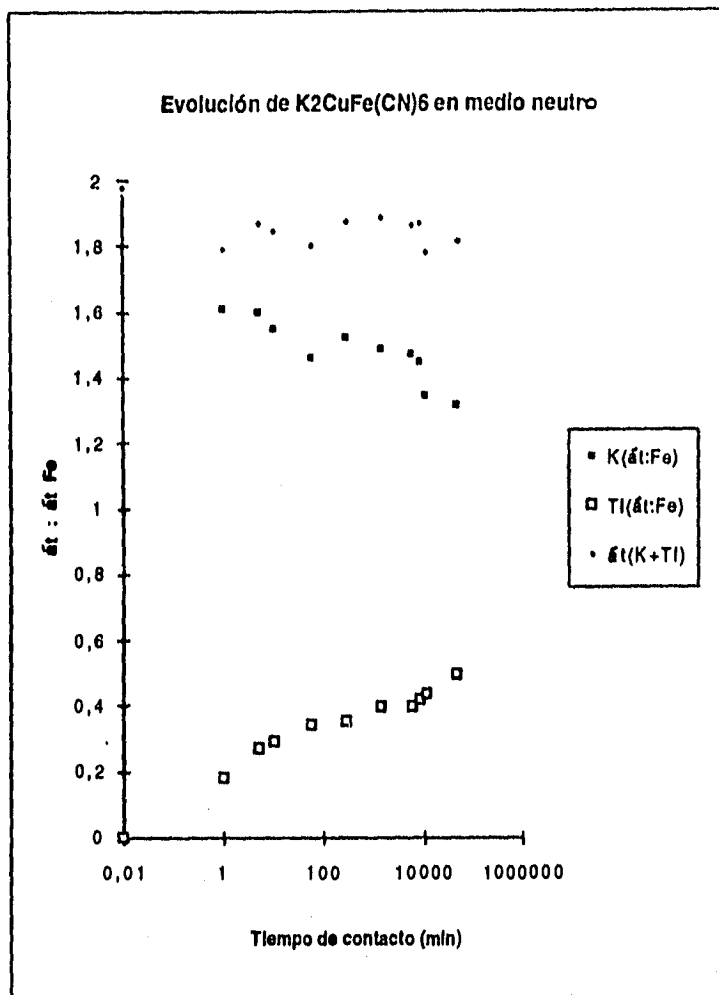


Fig.4.2.-Estudio de la evolución de iones en el sólido $K_2CuFe(CN)_6$ en función del tiempo de contacto con una solución de talio en medio neutro.

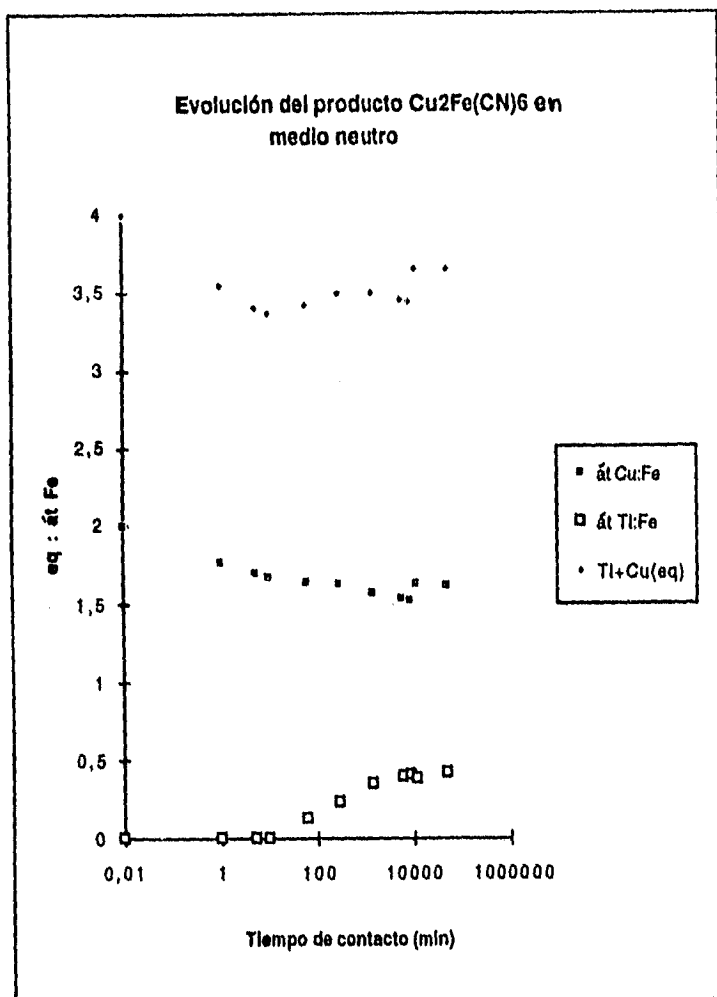


Fig.4.3.- Estudio de la evolución de iones en el sólido $\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ en función del tiempo de contacto con una solución de talio en medio neutro.

4.2. Estudio de la fijación de talio en ferrocianuros de cobre en medio ácido (HNO_3 0.1 N)

4.2.1.- Cinética de fijación

Continuando con la metodología empleada en el caso anterior, presentamos en la gráfica 4.4. una comparación de la cinética de fijación entre los dos ferrocianuros estudiados ahora en medio ácido nítrico 0.1 N. El producto $\text{K}_2\text{CuFe}(\text{CN})_6$ conserva su característica de ofrecer una cinética de fijación más rápida en comparación a la cinética que ofrece el producto $\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$.

Las cantidades de talio fijadas en en ambos productos en función del tiempo presentan ahora diferencias notables. El ferrocianuro mixto retiene desde el primer minuto más de 0.4 átomos de Tl por átomo de Fe logrando hasta más de 1 átomo de Tl por átomo de Fe en un tiempo de contacto de 30 días. La gráfica predice que esta cantidad va en aumento conforme se prolongue el tiempo de contacto.

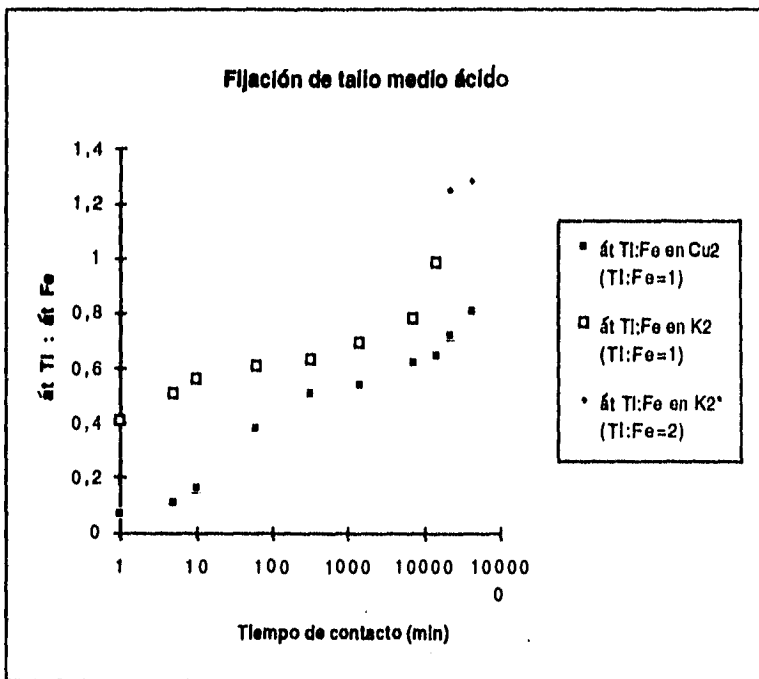


Fig.4.4.- Comparación de la cinética de fijación del talio entre los ferrocianuros $\text{K}_2\text{CuFe}(\text{CN})_6$ y $\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ en medio ácido nítrico 0.1 N.

Para el ferrocianuro $\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ existen también grandes diferencias en la cantidad de talio retenida. En un tiempo de contacto de 60 minutos la misma cantidad de talio fijada en medio ácido corresponde a la que se logra en 5 días de contacto en medio neutro.

Estos resultados sugieren que los protones interfieren en la fijación del talio ya que el potasio se intercambia preferencialmente con los protones y éstos a su vez se intercambian con el talio, dando excelentes resultados en la fijación del talio para ambos productos siendo notable para $\text{K}_2\text{CuFe}(\text{CN})_6$.

Los últimos resultados marcados K_2^* se obtienen al utilizar una cantidad superior a la inicial de talio en solución, es decir, una relación $\text{Tl}:\text{Fe} = 2$. En estos últimos puntos se observa que una cantidad importante de talio reemplaza al potasio en el sólido, por lo que podemos sugerir que se aproxima a la formación de un compuesto mixto talio-cobre que posee la estequiometría que se había propuesto anteriormente $\text{Tl}_2\text{Cu}^{\text{II}}\text{Fe}(\text{CN})_6$.

Para el producto $\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ en medio ácido existe una importante protonación por lo que se puede suponer que los protones intervienen en el mecanismo de fijación del talio por este producto, al sustituir al cobre en la composición del sólido y al ser reemplazados a su vez por los iones talio. Esta intervención de los protones en la fijación del talio se refleja también en la cinética que ofrece ahora este ferrocianuro, logrando fijar una cantidad importante de talio al final de 30 días (0.806 átomos $\text{Tl}/\text{átomo Fe}$).

4.2.2.- Evolución de iones presentes en solución y en el sólido

La figura 4.5 describe la evolución de la composición como una función del tiempo para el producto $\text{K}_2\text{CuFe}(\text{CN})_6$. La figura 4.6 presenta la variación del potasio en el sólido en función de la cantidad de talio fijado en ese ferrocianuro. El contenido de potasio en el sólido disminuye linealmente y en menos de un minuto casi 0.7 átomos K por átomo Fe se encuentran en solución, siendo reemplazados en gran parte por el talio, encontrándose una fracción importante de protones en el sólido, la cual se deduce por diferencia. Esto conduce a suponer que se realiza un intercambio de uno a uno entre los iones K^+ y los iones Tl^+ . La suma de cationes parece permanecer constante al final de la gráfica.

El cobre no aparece en solución, por lo que se supone que permanece constante en el producto. Por el contrario, el hierro se encuentra en pequeña proporción en la solución y se observa la aparición de una coloración azul en las muestras finales, la cual se puede originar ya sea por una oxidación de iones Fe o por un cambio en la estructura del ferrocianuro.

Podemos suponer el mismo mecanismo de fijación del talio en el ferrocianuro que para el caso en medio neutro, suponiendo esta vez que los protones intervienen de manera importante en las reacciones de intercambio, mejorando notablemente la cinética del ferrocianuro $\text{K}_2\text{CuFe}(\text{CN})_6$ y aproximándose a la formación de una fase $\text{Tl}_2\text{CuFe}(\text{CN})_6$ que se había supuesto al principio.

Por último la figura 4.7 presenta la evolución de iones en el producto $\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ en función del tiempo de contacto sólido-solución. Los iones Cu se liberan en solución y el talio se incorpora a medida que pasa el tiempo, sin llegar a establecerse un equilibrio en el intervalo de tiempo estudiado.

En este caso, la suma de cationes también es deficiente y debido a la protonación que sufre este ferrocianuro, se supone que los protones representan una importante cantidad en la composición de este producto la cual se deduce por diferencia.

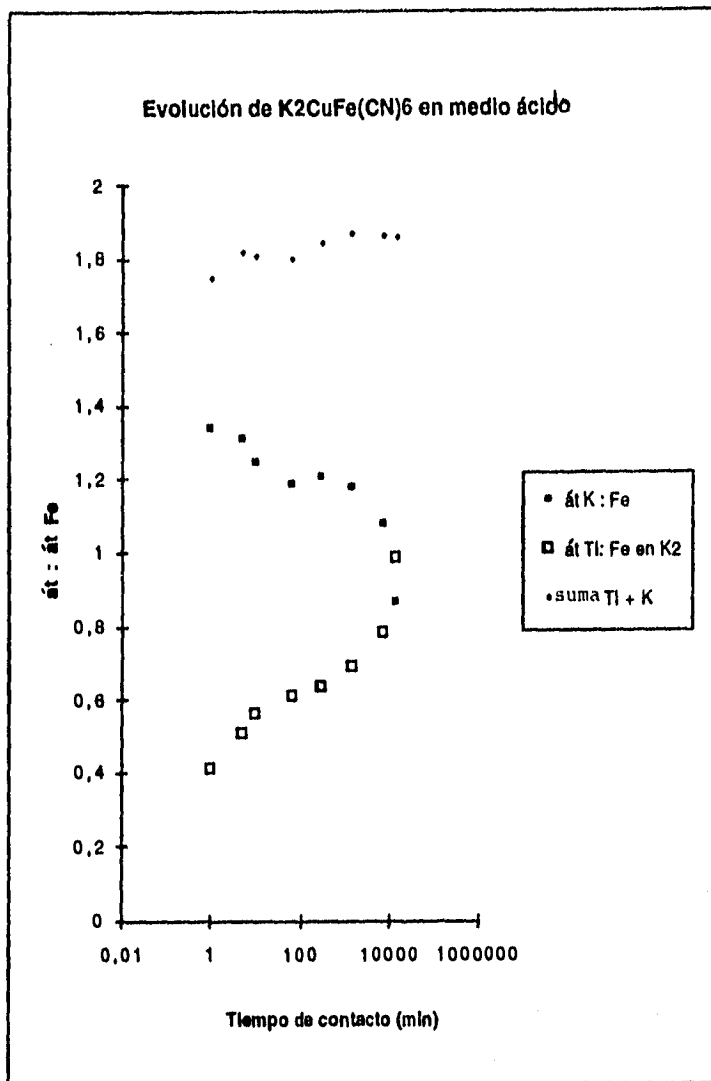


Fig.4.5.- Estudio de la evolución de iones en el sólido $K_2CuFe(CN)_6$ en función del tiempo de contacto con una solución de talio en medio ácido nítrico 0.1.N.

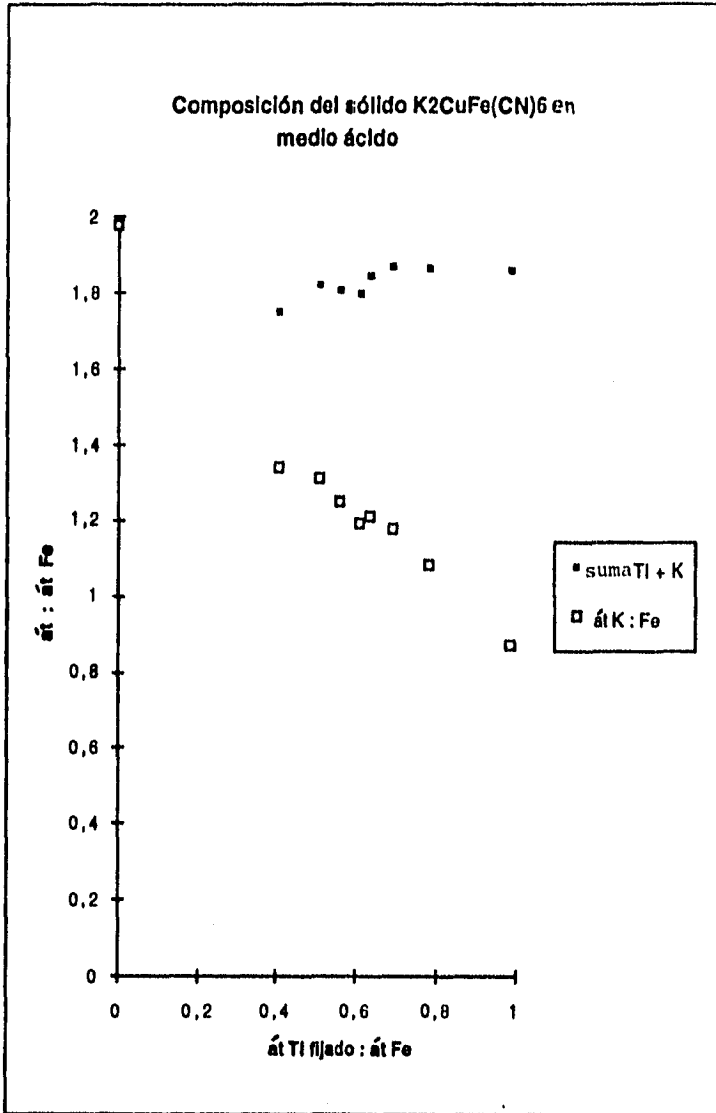


Fig. 4.6.- Composición del ferrocianuro mixto en función de la cantidad de talio que se fija en este compuesto.

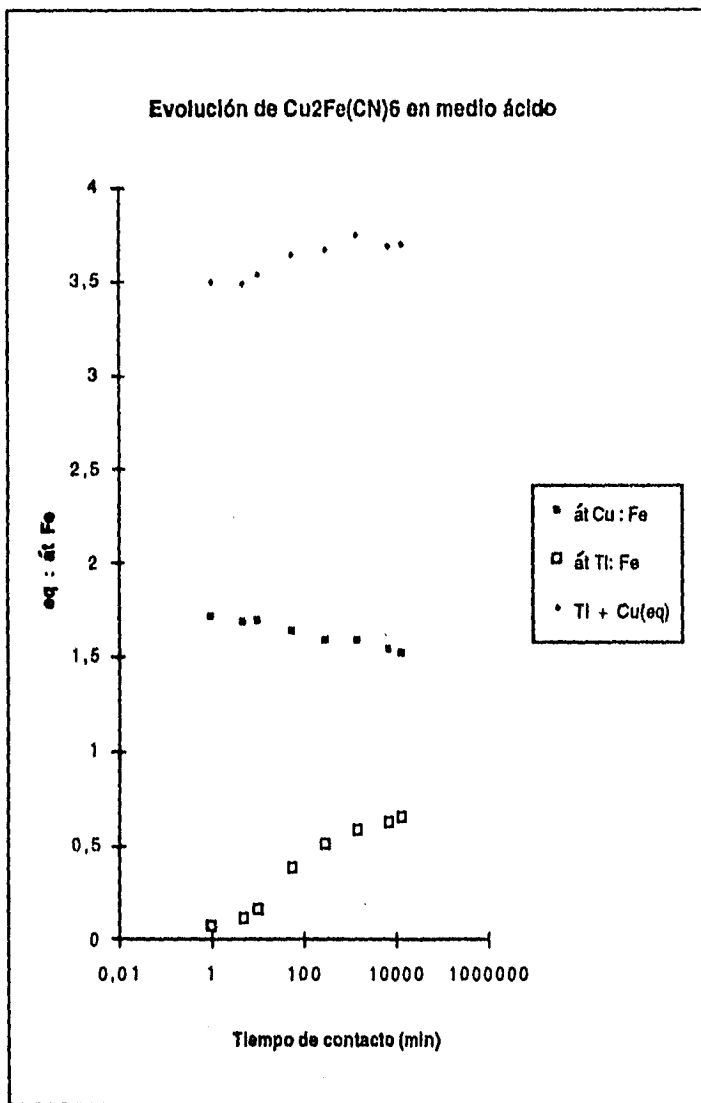


Fig.4.7.- Estudio de la evolución de iones en el sólido $\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ en función del tiempo de contacto con una solución de talio en medio ácido nítrico 0.1.N.

Discusión de resultados : se han encontrado dos cinéticas diferentes para los dos ferrocianuros y los dos medios estudiados. Una cinética muy rápida para el ferrocianuro mixto $K_2CuFe(CN)_6$ y una más lenta para el ferrocianuro simple $Cu_2Fe(CN)_6$. El principal mecanismo para ambos compuestos es la sustitución de cationes en el ferrocianuro por el talio conduciendo a la formación de ferrocianuros mixtos de talio-cobre. En el primer caso, la fijación es el resultado de un intercambio de iones monovalentes K^+/Tl^+ . En el segundo caso, la fijación se debe al intercambio de iones Cu^{2+} con el talio, involucrando así una serie de fenómenos complejos.

A continuación se realiza una comparación de la cantidad máxima de talio fijada por cada uno de los dos ferrocianuros utilizados al final de un mes de contacto para los dos medios estudiados:

Tabla 4.1.- Cantidad de talio en el sólido al final de un mes de contacto sólido/solución.

Producto	H ₂ O (at Tl/at Fe)	HNO ₃ (0.1 N) (at Tl/at Fe)
$Cu_2Fe(CN)_6$	0.417 ^a	0.806 ^a
$K_2CuFe(CN)_6$	0.495 ^a	1.252 ^b

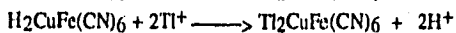
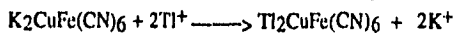
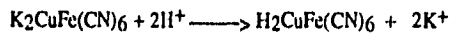
Cantidad de talio en la solución inicial

a.- Tl : Fe = 1

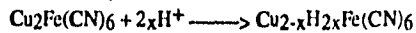
b.- Tl : Fe = 2

$K_2CuFe(CN)_6$. Una cinética de fijación mucho más rápida se observa al trabajar en un medio ligeramente ácido y sobretodo para el producto $K_2CuFe(CN)_6$, ya que se supone la formación de un compuesto de fórmula aproximada $H_2CuFe(CN)_6$, el cual se forma rápidamente desde el primer contacto del sólido con la solución ácida permitiendo la liberación de protones y el cual es demasiado inestable [Ref 15]. A su vez los protones se intercambian con los iones talio dando como resultado una cinética de fijación rápida ya que se obtiene al primer minuto de contacto la incorporación de 0.4 átomos de Tl/ átomo de Fe en el sólido. Se puede suponer también que en medio ácido la descomposición del compuesto inicial es mucho más rápida. Esto se supone al observar una ligera coloración azul en la solución final (Azul de Prusia).

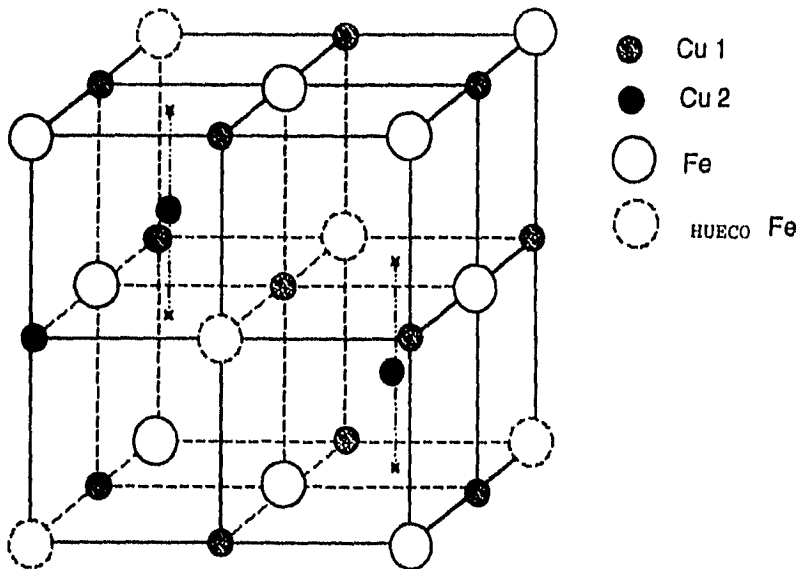
Podemos suponer varias reacciones simultáneas en medio ácido que conducen a la fijación de talio en el ferrocianuro mixto K-Cu:



Cu₂Fe(CN)₆. La fijación del talio en el compuesto Cu₂Fe(CN)₆ se ha estudiado en dos medios de la misma manera que se hizo para el compuesto anterior : en una solución de HNO₃ 0.1 N que representa los efluentes ácidos así como en una solución de agua destilada que representa el medio de estudio más sencillo y cuyo pH es cercano a la neutralidad. En un medio ácido se puede considerar importante el fenómeno de la protonación del producto Cu₂Fe(CN)₆. Podemos suponer que el intercambio de iones cobre se realiza primeramente con los protones, ya que este producto presenta una gran afinidad por éstos, conduciendo a la reacción siguiente:



Al observar la estructura cúbica que posee este tipo de ferrocianuros, se ve que los iones Cu²⁺ se encuentran en dos posiciones diferentes: en la posición 1, el cobre forma una cadena con los iones Fe ligados por los puentes cianuros. En la posición 2, los iones Cu²⁺ no forman parte de la estructura rígida sino que se encuentran libres y pueden emigrar fácilmente de ésta y ser reemplazados por otros iones (H⁺, Tl⁺, ...).



	sitios ocupados			
Fe 4(a)	0	0	0	2/3
Cu1 4(b)	1/2	0	0	1
Cu2 8(c)	1/4	1/4	1/4	0.1667

Figura 4.8.-. Estructura cúbica Fm3m Cu^{II}2Fe^{II}(CN)₆ . x H₂O (a~10.0 Å z=2+2/3)

La capacidad correspondiente a los iones Cu^{2+} que se encuentran en la posición 2 es de 0.5 eq: Fe y es casi la cantidad de talio presente en este ferrocianuro al final de 30 días de contacto con la solución al trabajar en medio neutro (agua). En medio ácido esta cantidad de talio en el sólido se encuentra al final de una hora de agitación y representa una cantidad importante de talio en el sólido en un tiempo de contacto demasiado corto. La cantidad de talio presente en el ferrocianuro evoluciona progresivamente pero de manera lenta, involucrando probablemente diferentes mecanismos de fijación:

- 1) se observa una difusión del talio en la fase líquida hasta la superficie de la partícula.
- 2) se observa una difusión del talio en el sólido sin cambio de fase
- 3) la difusión del talio en el sólido conduce a la formación de una nueva fase. La velocidad de fijación se limita por la difusión del talio desde la solución hasta la interfase entre las dos fases.
- 4) se supone una reorganización de la nueva fase.

En este estudio de la cinética de fijación del talio, no se ha logrado llegar al equilibrio al final de un mes de contacto. En ninguno de los dos casos la cantidad de talio retenido en el ferrocianuro ha alcanzado el valor de 2 que correspondería a la fase mixta $\text{Tl}^{\text{I}}_2\text{Cu}^{\text{II}}\text{Fe}(\text{CN})_6$, sin embargo, la reacción continúa y es sin duda posible obtener este compuesto como fase final.

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

CONCLUSIONES

Numerosas aplicaciones se pueden dar a la utilización de ferrocianuros en la fijación de talio, como es el caso en el que este tipo de fijadores minerales se utiliza para realizar estudios de física nuclear [Ref. 27].

En el presente trabajo, hemos estudiado los compuestos mixtos de ferrocianuros de cobre y talio (I) (HFCT). Hemos utilizado varios métodos de obtención: la preparación directa de los compuestos a partir de los iones $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, Cu^{2+} , Tl^+ y el cambio a partir de un compuesto sólido de ferrocianuro de cobre.

Para preparar estos compuestos puros se han aplicado tres métodos de preparación de ferrocianuros insolubles de cobre, cada uno en condiciones muy particulares: la precipitación, el crecimiento lento y el crecimiento en geles. Utilizando el primer método se logró obtener los ferrocianuros $\text{Cu}_2\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6$ y $\text{Tl}_4\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6$.

Respecto a la obtención del compuesto mixto $\text{K}_2\text{Cu}^{\text{II}}\text{Fe}(\text{CN})_6$ se ha utilizado el método de crecimiento lento, y se ha estudiado de manera sistemática la importancia de lavar el producto y su influencia en la composición final de éste. Se han determinado la cantidad y el pH del agua a utilizarse para el lavado del producto y se respetan cuidadosamente con el fin de obtener un producto monofásico, ya que el compuesto que se obtiene parece ser poco estable debido a que se descompone fácilmente al agua, dando como resultado final una mezcla de fases $\text{Cu}_2\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6$ y $\text{K}_2\text{CuFe}(\text{CN})_6$.

Debido a que no es posible preparar un compuesto HFCT utilizando el método de precipitación directa, se intentó preparar un compuesto mixto Tl-Cu a través del método de crecimiento lento utilizando el compuesto $\text{Tl}_4\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6$ como el reactivo sólido. Se ha realizado un primer intento pero quedan todavía varios parámetros a estudiar.

Al obtener los monocristales de HFCT por el método de crecimiento en los geles, los primeros análisis permiten suponer la existencia del compuesto $\text{Tl}_2\text{Cu}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6$.

En la última parte, se estudia la fijación del talio a partir de los ferrocianuros $\text{Cu}_2\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6$ y $\text{K}_2\text{CuFe}(\text{CN})_6$ en medios ácido y neutro. Al observar la cinética de fijación, se puede concluir que el talio se fija más rápidamente en el compuesto $\text{K}_2\text{Cu}^{\text{II}}\text{Fe}(\text{CN})_6$ que en el compuesto $\text{Cu}_2\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6$ y se observa también que la cinética es mucho más rápida para ambos productos cuando se realiza en un medio ligeramente ácido. Sin embargo el equilibrio no se logró en un mes de contacto sólido-solución. Se puede suponer un mecanismo de intercambio de iones $\text{Cu}^{2+} / \text{Tl}^+$ para el producto $\text{Cu}_2\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6$ y K^+ / Tl^+ para el producto $\text{K}_2\text{CuFe}(\text{CN})_6$.

El compuesto $\text{Cu}_2\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6$ posee en su estructura una posición particular del cobre, la cual se intercambia fácilmente con otros iones cationes presentes en solución. La cantidad de talio en este compuesto después de un mes de contacto en medio neutro corresponde a este valor. En medio H^+ el intercambio de iones es más rápido y la cantidad de talio es mucho mayor, lo que supone un rearrreglo de la estructura de este compuesto.

Para el producto $K_2CuFe(CN)_6$ los protones facilitan de la misma manera la fijación del talio. Dos hipótesis son posibles : el potasio se intercambia preferencialmente con los protones y a su vez ellos con el Tl^+ ó bien los protones facilitan la descomposición del producto.

El conocimiento de la estructura cristalina de HFCT que podría ser estudiada a partir de productos preparados en gel permitirá precisar cual hipótesis es válida.

Los hexacianoferratos (II) insolubles de cobre parecen fijar de manera rápida y simple al talio. El producto $Cu_2Fe^{II}(CN)_6$ se prepara fácilmente y es un producto estable. Presenta una fase rápida de fijación del talio por lo que se puede utilizar para la fijación de trazas de este elemento contaminante. Respecto al producto $K_2CuFe(CN)_6$ la cantidad retenida de talio es mucho mayor pero la desventaja que presenta este tipo de ferrocianuros mixtos es su poca estabilidad al estar en contacto con una solución acuosa. Una aplicación a base de filtros preparados con este tipo de compuestos insolubles se puede proponer a nivel industrial.

A continuación se presentan algunos resultados obtenidos para el cesio y se comparan con los resultados obtenidos para el talio.

Tabla. 1.- Comparación de la fijación del Tl y del Cs en medio ácido (HNO_3 0.1N).

Producto utilizado	Tl (át Tl fijado/ Fe)		Cs (át Cs fijado / át Fe)	
	1 min	30 días	1 min	29 días
$Cu_2Fe(CN)_6$	0	0.806	0	1.2
$K_2CuFe(CN)_6$	0.4074	1.23	0.16	0.83

Podemos concluir que los ferrocianuros de cobre presentan una afinidad semejante para la fijación del Tl y del Cs en soluciones acuosas ligeramente ácidas. Los resultados obtenidos para el cesio son bastante interesantes y permitirán proponer un método de retención de este elemento utilizando fijadores minerales: los ferrocianuros de cobre. El principal interés es que el Cs posee entre sus isótopos, el Cs 137 el cual posee 30 años de vida media y cuya principal característica es que en su decaimiento libera mucho calor. De aquí el interés de separarlo de los demás radionúclidos de vida larga y almacenarlo separadamente.

Anexo 1

Preparación de $\text{Li}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ por intercambio iónico

Objetivo: preparar una solución de ferrocianuro de litio.

Importancia: los cationes alcalinos se incorporan en los ferrocianuro de cobre en el orden siguiente: $\text{K} > \text{Na}$, $\text{H} > \text{Li}$. En virtud de preparar un compuesto de fórmula $\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ libre de alcalinos y aprovechando que el litio posee poca afinidad por los ferrocianuros, se propone utilizar el ferrocianuro de litio como reactivo en las preparaciones de estos compuestos.

Principio: una resina de intercambio catiónica, la Dowex 50, se carga en iones litio. Después, una solución de ferrocianuro de sodio se hace pasar lentamente por la columna. Con el fin de seguir el intercambio $\text{Na}^+ - \text{Li}^+$, se utiliza una pequeña cantidad de $\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ radiactivo como trazador.

Procedimiento experimental: se encuentra dividido en tres partes, la primera consiste a preparar la resina y cargarla en iones Li^+ , la segunda es hacer pasar la solución de $\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ por ésta resina y la tercera es evaluar el intercambio de iones $\text{Li}^+ - \text{Na}^+$.

1) Preparación de la resina:

En un vaso de precipitado de 500 ml, se agitan fuertemente 250 ml de resina húmeda con 250 ml de HCl 6 M. Se deja decantar y se elimina el sobrenadante. Se repite la operación. Esto se realiza con el fin de eliminar las impurezas y las partículas finas de la resina.

En una columna de vidrio de 3 cm de diámetro, se vacía la resina utilizando HCl 0.1 N, logrando una altura de la resina en la columna de 34 cm. o sea un volumen de 240 ml de resina húmeda. Se hace pasar por la columna durante todo un día, una solución de HCl 0.1 N con un flujo demasiado lento.

Ahora, es necesario saturar la columna en iones litio. Para esto, se toma como base 1.7 meq de H^+ por ml de resina húmeda, por lo que tenemos 408 meq en total. Se dispone de una solución de nitrato de litio ya que el nitrato es un anión que se incorpora difícilmente en los ferrocianuros. La solución de LiNO_3 se hace pasar lentamente a través de la columna hasta obtener una neutralidad en el efluente.

2) Solución de hexafluorato de sodio:

Bajo el cálculo de 408 meq presentes en la resina, sea 0.4 moles de Na^+ , sea 0.1 moles de $\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, se prepara una solución de concentración superior a ésta con el fin de limitar los volúmenes de solución. Se prepara una solución de concentración 0.6 M, la cual se filtra y a la cual se agregan 20 mg de este compuesto que se irradiaron durante 1 hora bajo un flujo de neutrones $1.43 \cdot 10^{13} \text{ n/cm}^2\text{-seg}$ y disueltos en una pequeña cantidad de agua. Al final, se obtiene una solución 0.6 M de $\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ y marcada en Na^{24} , la cual se hace pasar por la columna lentamente y se recuperan fracciones de 25 ml las cuales se pesan y a las cuales se les determina la actividad.

3) Control de la actividad del Na^{24} :

Se mide la actividad de cada fracción que se recupera con un espectrómetro $\gamma\text{Ge}(\text{Hp})$. La cantidad de sodio presente en cada fracción se determina por comparación utilizando una muestra de 25 ml de solución radiactiva inicial y a la cual se le ha medido la actividad. El porcentaje de sodio presente en cada una de las muestras recuperadas se presenta en la siguiente figura.

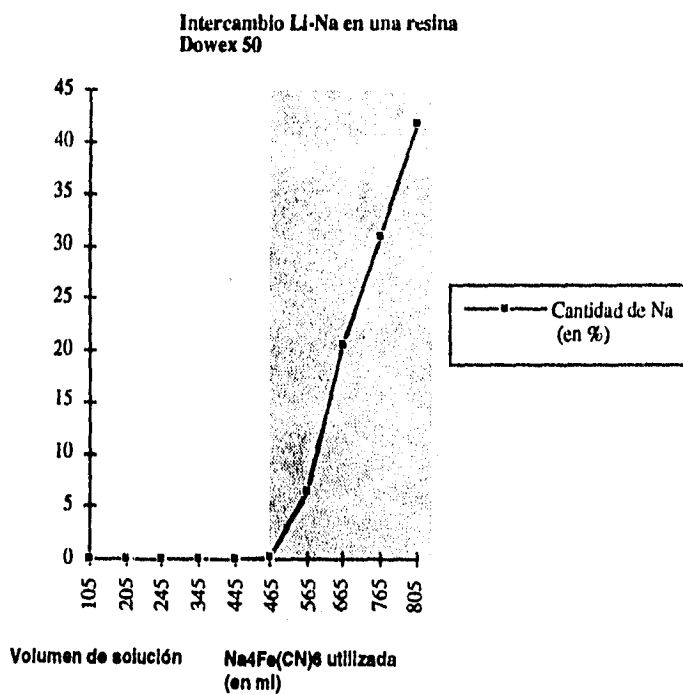


Figura A.1.- Porcentaje de sodio presente en las fracciones recuperadas.

Anexo 2

Preparación de una solución de Li_2SiO_3 por intercambio iónico

Objetivo : en el comercio, solamente Na_2SiO_3 se encuentra disponible. Para preparar una solución de metasilicato de litio, es necesario fabricarla por intercambio iónico.

Principio : una resina catiónica se carga en iones litio al hacer pasar una solución de nitrato de litio. Una vez que la resina se satura en este catión, se hace pasar lentamente una solución de Na_2SiO_3 de concentración 15g/100 ml la cual se encuentra marcada en Na^{24} . Se recuperan fracciones de 10 ml y se mide la actividad que presentan cada una de ellas controlando de esta manera el intercambio catiónico.

Procedimiento experimental : una cantidad dada de resina (500 ml) se vacía en una columna ayudándose de HCl 3 N. Después se hacen pasar 100 ml de HCl 3 N, luego 500 ml de HCl 0.1 N y al final 1000 ml de agua. La columna se satura en iones litio con LiNO_3 3 M (1700 ml) hasta que el pH de la solución que sale de la columna sea neutro.

Por otra parte, alrededor de 100 mg de Na_2SiO_3 se irradian durante 1 minuto con un flujo de $1.43 \cdot 10^{13} \text{ N.cm}^{-2.s^{-1}}$. Esta pequeña cantidad de metasilicato de sodio, una vez irradiada se disuelve en un poco de agua, se filtra y se agrega en 100 ml de una solución de Na_2SiO_3 (15 g/100 ml) y la cual también ha sido filtrada.

Esta solución de metasilicato de sodio marcada en Na^{24} se hace pasar por la columna en la cual se encuentra la resina saturada en litio, a la velocidad de 1 ml/mn. Se recuperan fracciones de 10 ml y se mide la actividad de cada muestra recuperada y se compara con la actividad inicial que presentan 10 ml de solución activa. Esta comparación entre la actividad y de cada fracción recuperada y aquella del testigo permite evaluar el intercambio catiónico Li-Na.

Resultados : la fuerte afinidad que presenta la resina por los iones Na permite un intercambio total. En las fracciones recuperadas no se encuentra traza alguna del sodio radi activo por lo que se pueden utilizar en su totalidad para la preparación de ferrocianuros mixtos en geles.

Anexo No. 3

Técnica del ICP/AES (Inductively Coupled Plasma / Atomic Emission Spectrometry)

Esta técnica se basa en la atomización de los constituyentes de una solución en el plasma en donde se obtiene un gas atómico. La ionización del gas se produce en el campo de alta frecuencia. Por un proceso de excitación-emisión, los átomos excitados emiten fotones, proceso por el cual regresan a su estado estable. Estos fotones son detectados y cuantificados por el espectrómetro, lo que permite analizar los constituyentes de una solución y determinar su concentración por calibración.

El líquido se nebuliza y se produce un aerosol húmedo. Al calor de la torcia se transforma en un aerosol seco y después en un gas molecular que enseguida se atomiza a la temperatura de 3700°K. En el momento de encender el plasma, el campo de alta frecuencia es insuficiente para provocar la ionización de los átomos, por lo que se hace necesaria una descarga eléctrica, la cual se obtiene por una bobina Tesla, para crear la ionización inicial. Los electrones y los iones son entonces acelerados por el campo de alta frecuencia, los que, por colisión con los átomos de argón que se utiliza como gas portador, originan los iones que forman el plasma. El campo de alta frecuencia de 27.12 MHz sostiene la reacción. El plasma alcanza una temperatura de 9000 a 10000° K. El plasma permite una vaporización total del aerosol.

Cuando un electrón de la sub-capa externa recibe energía que se obtiene primero por la descarga eléctrica inicial y después por las colisiones al interior del plasma, emigra hacia una capa superior. En saltos sucesivos él se aleja del núcleo hasta que se desprende del átomo el cual se ioniza. El electrón excitado regresa a su estado estable emitiendo la diferencia de energía en la forma de fotones de una longitud de onda específica de la transición. El regreso a su estado fundamental puede dar origen a varias emisiones de diferentes longitudes de onda dependiendo del camino elegido ya que el sea directo o compuesto de pausas momentáneas en niveles de energía inferiores. Además después de la colisión, una partícula gana energía y la otra la pierde, por lo que los átomos existen en todos los niveles de energía. Se pueden observar una gran gama de longitudes de onda.

El espectrómetro se fabrica alrededor de un monocromador al vacío en movimiento galvanométrico. El vacío de argón evita la absorción de los fotones por el oxígeno y el nitrógeno del aire. El espectrómetro es secuencial es decir que los picos se registran sucesivamente gracias a un recorrido que hace sobre las diferentes longitudes de onda.

El equipo utilizado consta de:

- AtomScantm 25 de marca Thermo Jarrell Ash, USA,
- programa ThermoSPEC de la misma marca, el cual comanda el espectrómetro
- programa Enable/OA hecho por Enable Software Inc., USA, el cual dirige el tratamiento de espectros.
- una bomba peristáltica que permite la introducción de la solución en el nebulizador a flujos cruzados.

Es necesario prevenir grandes cantidades de argón el cual tiene tres funciones elementales: sirve de gas plasmagénico (coolant gas) que protege el tubo de cuarzo (8 a 15 litros por minuto). También es el gas auxiliar para colocar la flama encima del inyector (0 a 1.5 litros por minuto). Por último , el argón es el gas vector o gas de nebulización del cual la presión varia de 20 a 40 PSI.

En el caso de las soluciones salinas, las diluciones permiten de no utilizar soluciones demasiado concentradas que pudieran ocasionar una saturación. Las soluciones de calibración deben incluir las concentraciones previstas de las muestras a analizar. A continuación se dan las longitudes de onda seleccionadas, que corresponden a las más fuertes intensidades para cada elemento analizado así como la curva de calibración utilizada. La selección se realiza tratando de evitar sobre todo las interferencias entre los elementos presentes.

Tabla .A.1.- Longitudes de onda e intensidades de cada elemento a analizar

Elementos	Longitud de onda (nm)	Intensidad
Tl	190,864	120
	351,954	60
Cu	324,754	5000
	327,396	3000
K	766,490	90
	769,896	45
Fe	259,940	2000
	238,204	1800
	240,488	600

ILNESKO Mode: Concentration Standards: IL Data: IL

Element: Cu3247 Wavelength: 324.754 Fit type:Linear

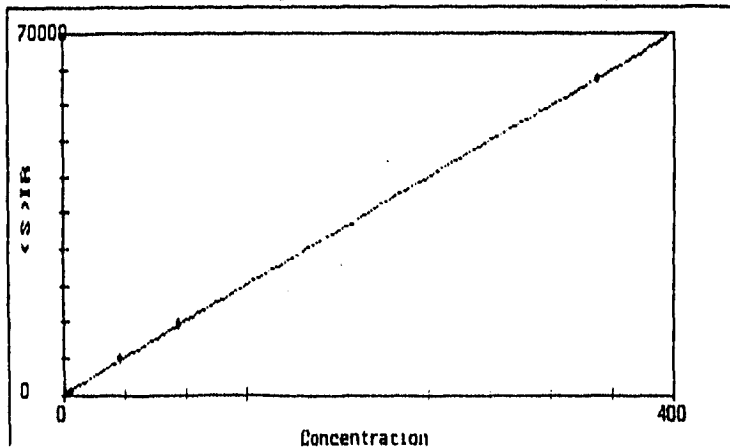


Figura. A.2.- Curva de calibración utilizada para la determinación de Cu en la solución

Bibliografía

- 1.- Handbook of Ion Exchange Resins Volume VI, p.74
- 2.- G.B.Barton, J.L. Helpworth, E.D. McClanahan Jr, R.L. Moore and H.H. VanTuyt, *Ind. Eng. Chem.*, 1958, 50, 212
- 3.- H.Loewenschuss, *Radioactive Waste Management*, 1982, 2, p 327
- 4.- J. Lehto, R. Harjula, S.Haukka, and J.Wallace, *Waste Manag. Conf.*, p.367 Japan 1989
- 5.- D.O.Campbell, D.D.Lee, and T.A Dillow, *WM'90*; Feb 25-March 1990; Tucson
- 6.- P.A.Haas, *Separation Science and Technology*, 1993, 28, p.2479
- 7.- C.Loos-Neskovic, M.Fedoroff, G.Revel, *Journal of Radioanalytical Chemistry*, 1976,30, 533
- 8.- C.Loos-Neskovic, M. Fedoroff, *Ann.Chim.Fr.*, 1984, 9, p.609
- 9.- C.Loos-Neskovic, M. Fedoroff, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 1987, 4, p.757
- 10.- Christiane Loos-Neskovic *Tesis.de Estado*, Université de Paris VI, 1986
- 11.- Sophie Ayrault, Tesis de doctorado, Université de Paris XI, 1995
- 12.- M. Fedoroff, C.Loos-Neskovic, S.Abousahl, F.Adekola, J.C.Rouchad, N. Boisseau, E. Garnier, E.Jackwerth, M.Dierkes, U.Rostek, M.Kaeschge, *EUR 13646 EN*, 1989, 145
- 13.- C.Loos-Neskovic, M.H.Dierkes, E.Jackwerth, S.Abousahl, and E. Garnier *Hydrometallurgy* , 1993,32, p.345
- 14.- S. Ayrault, C.Loos-Neskovic, M. Fedoroff, E. Garnier *Talanta* 1994, 41, p. 1435
- 15.- S. Ayrault, C.Loos-Neskovic, M. Fedoroff, E. Garnier D. Jones en impresión, *Talanta*, 1995
- 16.- I.V.Tananaev, M.A.Glushkova, *Journal of Inorganic Chemistry*, USSR.1957 .2, No 3,p.586
- 17.- Pascal, *Nouveau Traité de Chimie Minérale*, Tomes IX, XVII
- 18.- H.B.Weiser, W.O.Milligan, and J.B.Bates, *J. Phys. Chem.*, 1938, 42, 945
- 19.- M.Cola, M.T.Ganzermi-Valentini, and P.A.Borroni, *J. Inorg.Nucl. Chem.*, 1978, 40, 1041
- 20.- M.R.Shahbandeh and M.Streat, *J. Chem. Tech. Biotechnol.* 1982, 32, 580
- 21.- M.M.Ishfaq, H.M.A.Karim, M.A.Khan, *J. Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Articles*, 1992, 159, No.2, , p.335
- 22.- C.Loos-Neskovic, S.Abousahl, M. Fedoroff, *J. Mater. Science.*, 1990, 25, 677

- 23.- R.Rigamonti, *Gazz.Chim.Ital.*, 1937, **67**, p.146
- 24.-M.Ramaswamy and N.S.Sunder Rajan, *BARC-467*, 1970
- 25.-S.A.Kolesova, V.V.Vol'khin and E.A.Shul'ga, *Izv. Vyssh. Zaved. Tsvet. Met.*,1973, **16**,(2), p.135
- 26.-I.V.Tananaev y A.P.Korol'kov, *Izv. Akad. Nauk..SSSR*,1965, **1**, p.607
- 27.- O.El Samad, J.Dalmasso, G.Barci-Funel and G.Ardisson, *Radiochimica Acta*, 1993, **62**, p.65
- 28.- Paul Kruger, *Principles of Activation Analysis*, 1971, Ed; Wiley & sons, Inc.