



---

POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES  
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

**“ZEOLITAS TRATADAS PARA  
LA RETENCIÓN DE  $\text{Co}^{2+}$  Y  $\text{Cs}^{+}$ ”**

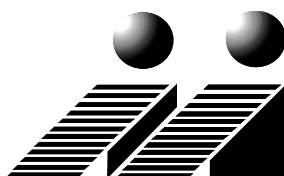
**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

DOCTOR EN CIENCIA E INGENIERÍA  
DE MATERIALES

P R E S E N T A

**M. en C. ROSA RODRÍGUEZ TREJO**



**TUTORES:**

**DRA. SILVIA BULBULIAN GARABEDIAN**

**DR. PEDRO BOSCH GIRAL**

México, D.F.,

2007.



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.

El presente trabajo de tesis se llevó a cabo en las instalaciones de la Universidad Nacional Autónoma de México y en el Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, bajo la dirección de la Doctora Silvia Bulbulian y del Doctor Pedro Bosch. Agradezco a esas Instituciones así como al Posgrado de Ciencia e Ingeniería de Materiales y al CONACYT el apoyo económico proporcionado.

## *RECONOCIMIENTOS*

Agradezco profundamente a la Dra. Silvia Bulbulian y al Dr. Pedro Bosch el interés en la dirección de esta investigación y el tiempo que me dedicaron.

A mis sinodales su paciencia para leer este trabajo y las sugerencias para mejorarlo.

A los investigadores (as) y amigos (as) tanto del IIM como del ININ que me ayudaron a llevar a cabo la tesis. Especialmente a la Q. Irma García, al Dr. Jaime Jiménez y al Dr. Simón Cruz.

Le agradezco enormemente a todo el personal del departamento de Química del ININ, su amistad, apoyo y propuestas para mejorar mi trabajo.

En especial al Dr. Heriberto Pfeiffer por resolver mis dudas, a la M. en C. Leticia Baños, Quím. Miguel Canseco y Quím. Carmen Vázquez por la colaboración en la obtención de los espectros de DRX, FTIR y ATD respectivamente, todos ellos del IIM. Al Ing. Fortunato Aguilar y a la Q. F. B. Carmen López por permitirme terminar mis experimentos en su departamento; al Tec. Quím. Juan Vidal y al Tec. Jorge Pérez por procurarme los resultados de A X A y MEB respectivamente, todos del ININ. Al Fis. Arcadio Huerta e Ing. Francisco Jaimes del IFUNAM por ayudarme a resolver mis dudas. Al personal de las bibliotecas del IIM, del ININ y del IF por prestarme el material y sus atenciones.

A Dios porque me ha permitido alcanzar esta meta.

A la memoria de mi papá y mis abuelos por darme la vida. A mi mamá por su amor,  
porque siempre me ha apoyado y porque es una gran mujer.

A mi familia por su amor, ayuda, comprensión en todos los sentidos y porque siempre  
tratan de mantenerse unidos. A mis queridos sobrinos.

Mi sincero agradecimiento a la familia De la Vega Ballesteros por su amistad  
incondicional, en especial al Dr. Luis Ricardo por su paciencia, amistad e invaluable  
apoyo en todo momento.

Agradezco a Gabriel, Leticia y Virginia. En especial a mis amigas y amigos por  
brindarme su amistad y regalarme su tiempo.

A toda la gente que me brindó su apoyo incondicional para la realización de esta  
investigación, gracias.

# ***ÍNDICE***

## ***INTRODUCCIÓN***

### ***OBJETIVOS***

## ***CAPÍTULO I***

### **GENERALIDADES**

- 1.1 Desechos radiactivos
  - 1.1.1 Desechos radiactivos en México
    - 1.1.1.1  $\text{Co}^{2+}$  y  $\text{Cs}^+$
- 1.2 Zeolitas
  - 1.2.1 Zeolita sintética A
    - 1.2.1.1 Intercambio y difusión de iones
    - 1.2.1.2 Estabilidad térmica
  - 1.2.2 Zeolita sintética X
    - 1.2.2.1 Intercambio y difusión de iones
    - 1.2.2.2 Estabilidad térmica
  - 1.2.3 Zeolita natural (Clinoptilolita de San Luis Potosí)
    - 1.2.3.1 Intercambio y difusión de iones
    - 1.2.3.2 Estabilidad térmica

## ***CAPÍTULO II***

### **MÉTODOS EXPERIMENTALES**

- 2.1 Intercambio con  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Co}^{2+}$  o  $\text{Cs}^+$
- 2.2 Caracterización y condiciones de los experimentos
  - 2.2.1 Análisis por activación neutrónica ( $A \times A$ )
  - 2.2.2 Difracción de rayos X (DRX)
  - 2.2.3 Espectroscopia infrarroja por transformada inversa de Fourier (FTIR)
  - 2.2.4 Análisis termogravimétrico (ATG)
  - 2.2.5 Microscopia electrónica de barrido y microanálisis elemental (MEB - EDS)
- 2.3 Tratamiento térmico
- 2.4 Tratamiento por combustión
- 2.5 Inmovilización del  $\text{Co}^{2+}$  y del  $\text{Cs}^+$  en las muestras

## *CAPÍTULO III*

### RESULTADOS

#### 3.1 Zeolita A

3.1.1 Contenido de  $\text{Co}^{2+}$  o  $\text{Cs}^+$  en zeolita A

#### 3.1.2 Caracterización

3.1.2.1 Difracción de rayos X (DRX)

3.1.2.2 Espectroscopia infrarroja por transformada inversa de Fourier (FTIR)

3.1.2.3 Análisis termogravimétrico (ATG)

3.1.2.4 Microscopia electrónica de barrido y microanálisis elemental (MEB – EDS)

3.1.2.5 Inmovilización de  $\text{Co}^{2+}$  y  $\text{Cs}^+$

#### 3.2 Zeolita X

3.2.1 Contenido de  $\text{Co}^{2+}$  o  $\text{Cs}^+$  en zeolita X

#### 3.2.2 Caracterización

3.2.2.1 Difracción de rayos X (DRX)

3.2.2.2 Espectroscopia infrarroja por transformada inversa de Fourier (FTIR)

3.2.2.3 Análisis termogravimétrico (ATG)

3.2.2.4 Microscopia electrónica de barrido y microanálisis elemental (MEB – EDS)

3.2.2.5 Inmovilización de  $\text{Co}^{2+}$  y  $\text{Cs}^+$

#### 3.3 Clinoptilolita

3.3.1 Contenido de  $\text{Co}^{2+}$  o  $\text{Cs}^+$  en clinoptilolita

#### 3.3.2 Caracterización

3.3.2.1 Difracción de rayos X (DRX)

3.3.2.2 Espectroscopia infrarroja por transformada inversa de Fourier (FTIR)

3.3.2.3 Análisis termogravimétrico (ATG)

3.3.2.4 Microscopia electrónica de barrido (MEB)

3.3.2.5 Inmovilización de  $\text{Co}^{2+}$  y  $\text{Cs}^+$

## ***CAPÍTULO IV***

### **DISCUSIÓN**

- 4.1 Intercambio iónico
- 4.2 Compuestos formados
- 4.3 Inmovilización y desorción de iones

## ***CAPÍTULO V***

### **CONCLUSIONES**

## ***BIBLIOGRAFÍA***



## ***INTRODUCCIÓN***

Los desechos radiactivos que se generan en las plantas nucleares, en los hospitales o en la industria se encuentran en forma sólida y en solución. Cuando los desechos radiactivos se encuentran en solución se suele retenerlos por intercambio iónico con sólidos, ya que así se inmovilizan y se disminuye considerablemente su volumen. Son estos sólidos los que se depositan en los cementerios nucleares [Dyer, 2005].

Los sólidos intercambiadores pueden ser aniónicos como las hidrotalcitas, o catiónicos como las arcillas, las resinas o las zeolitas. Las resinas tienen la desventaja de ser poco resistentes a la temperatura. Las arcillas tienen baja capacidad de intercambio y debido a su estructura bidimensional pueden deslaminarse en solución. En cambio, las zeolitas son térmicamente estables hasta cerca de 800 °C y resisten la radiación.

En el accidente del reactor nuclear de Chernobyl se utilizaron aproximadamente 1.5 millones de toneladas de zeolitas naturales para tratar las aguas contaminadas [Dyer, 2005]. La desventaja de usar zeolitas es que el material contaminante puede lixiviarse al entrar en contacto con la humedad ambiental o el agua de mar.

Se han propuesto muchas soluciones para resolver este problema, el tratamiento térmico es la más común. Los minerales intercambiados se tratan térmicamente durante largo tiempo para alcanzar la vitrificación o para formar otros compuestos cristalinos que, de esta manera, inmovilicen irreversiblemente los iones radiactivos [Bulbulian y Bosch, 2001]. Sin embargo, en los materiales vitrificados, inicialmente seguros, pueden aparecer defectos y grietas con el tiempo y las radiaciones emitidas por el material radiactivo. Dyer y Abou-Jamous [1997] han propuesto, otra solución, la de bloquear los poros de la zeolita con cationes grandes como el bario. Sin embargo, el método no ha resultado ser eficaz. El problema por lo tanto, sigue vigente.

Un método utilizado para preparar cerámicos es el método de síntesis por combustión cuya principal ventaja es la elevación instantánea de la temperatura. Sin embargo, es un

método que no se ha probado para vitrificar zeolitas. En este trabajo de tesis se compara la eficiencia de dicho método con la del tratamiento térmico.

Elegimos una zeolita natural y dos zeolitas sintéticas intercambiadas con  $\text{Co}^{2+}$  o  $\text{Cs}^+$  y comparamos los dos métodos de tratamiento: el tratamiento térmico convencional y el método propuesto aquí, o sea, el de combustión. El tratamiento por combustión consiste en mezclar el material (zeolitas intercambiadas con los materiales contaminantes) con un combustible (urea) y agua y calentar a temperaturas del orden de  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ . La reacción de combustión de la urea es altamente exotérmica [Patil *et al.*, 2002; Li *et al.*, 2002] y por lo mismo la temperatura se eleva bruscamente y el proceso de vitrificación debe ser instantáneo. Cabe insistir, que el tratamiento por combustión no se ha utilizado para encapsular iones radiactivos.

Esta tesis se organizó por capítulos cuyo contenido se describe a continuación. En el capítulo I se hace referencia a la utilización de diversos combustibles y los problemas de contaminación resultantes. Se resaltan las ventajas y desventajas de utilizar reactores nucleares. Se describen brevemente las estructuras zeolíticas, las propiedades de intercambio y de difusión de los iones. Se proporciona para cada zeolita la temperatura reportada en la literatura a partir de la cual se destruye la estructura zeolítica.

En el capítulo II se describe el procedimiento experimental usado para intercambiar en las zeolitas (A, X y clinoptilolita) los iones  $\text{Na}^+$  por  $\text{Co}^{2+}$  o  $\text{Cs}^+$ . Se mencionan las diferentes técnicas empleadas para caracterizar las zeolitas: la difracción de rayos X (DRX), la Espectroscopia infrarroja por transformada inversa de Fourier (FTIR), el análisis termogravimétrico (ATG), la microscopia electrónica de barrido así como el microanálisis elemental (MEB – EDS) y el análisis por activación neutrónica ( $A \times A$ ). Se describen, además, los experimentos llevados a cabo ya sea por tratamiento térmico o por combustión. La inmovilización de los cationes contaminantes se probó mediante la desorción de  $\text{Co}^{2+}$  o  $\text{Cs}^+$  por lixiviación con una solución de NaCl. Este proceso se realizó después de tratar las zeolitas intercambiadas térmicamente o por combustión.

En el capítulo III se exponen los resultados obtenidos con cada técnica de análisis y por material. Para cada zeolita (A, X y clinoptilolita) se determinó el contenido de  $\text{Co}^{2+}$  o de  $\text{Cs}^+$  en las muestras intercambiadas. Cada muestra se analizó por difracción de rayos X (DRX), Espectroscopia infrarroja por transformada inversa de Fourier (FTIR), microscopia electrónica de barrido -microanálisis elemental (SEM - EDS), análisis por activación neutrónica ( $A \times A$ ), análisis termogravimétrico (ATG).

El capítulo IV contiene la discusión de los resultados obtenidos.

En el capítulo V se mencionan las conclusiones de esta investigación.

### ***OBJETIVOS***

Comparar la efectividad del método de combustión con el método de tratamiento térmico en la inmovilización del  $\text{Co}^{2+}$  y del  $\text{Cs}^+$  intercambiado en zeolitas sintéticas o naturales.

Inmovilizar en forma segura los iones,  $\text{Co}^{2+}$  o  $\text{Cs}^+$ , en zeolitas intercambiadas.

## **RESUMEN**

El desmesurado crecimiento poblacional ha obligado a buscar nuevas alternativas energéticas. Los combustibles convencionales como el carbón, el gas o el petróleo, son caros y, además, son muy contaminantes. Actualmente la energía nuclear se ha vuelto una opción válida aunque se generen residuos radiactivos tanto sólidos como líquidos que se deben almacenar hasta su decaimiento. Se suele utilizar carbón activado, cementos, betún, polímeros, arcillas entre otros materiales para retener en forma sólida estos residuos pero el problema sigue vigente. Tanto las zeolitas naturales (clinoptilolita, mordenita, erionita, chabasita, etc.), como las zeolitas sintéticas (A, X, Y, ZSM-5 entre otras) son adsorbentes efectivos de contaminantes radiactivos. Sin embargo, una vez intercambiados los radioisótopos en las zeolitas se pueden desorber al contacto con el agua. Para evitar ese problema los materiales radiactivos se inmovilizan vitrificando los sólidos con tratamientos térmicos.

El propósito de este trabajo es comparar la inmovilización del  $\text{Co}^{2+}$  o del  $\text{Cs}^+$  en las zeolitas intercambiadas, al tratarlas por un proceso de combustión de la urea ( $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ ) calentada a diferentes temperaturas y por el tratamiento térmico. El primer método es conocido por producir cerámicas o compuestos vítreos debido a que la combustión de la urea es altamente exotérmica [Patil *et al.*, 2002; Li *et al.*, 2002]. Esta técnica es barata y no se ha utilizado en la retención de desechos nucleares. Para lograr el propósito anterior, se trataron tanto por combustión como térmicamente dos zeolitas sintéticas (A y X) y una zeolita natural (clinoptilolita), intercambiadas con  $\text{Co}^{2+}$  o con  $\text{Cs}^+$  a diferentes temperaturas para atrapar de manera segura los cationes. Los sólidos que se obtuvieron después de los tratamientos se probaron poniéndolos en contacto con una solución de cloruro de sodio y los resultados de la desorción del  $\text{Co}^{2+}$  o del  $\text{Cs}^+$  se compararon entre el tratamiento térmico y el de combustión. La retención del  $\text{Co}^{2+}$  o del  $\text{Cs}^+$  en las zeolitas tratadas térmicamente es ligeramente más alta o igual dentro del

rango de error experimental que en las zeolitas tratadas por combustión a 1000 °C. La diferencia se atribuye a la distribución de los compuestos formados durante los dos tratamientos y a las diferentes morfologías después de los mismos tratamientos. Además, se cotejó la capacidad de las zeolitas A, X y clinoptilolita para remover el  $\text{Co}^{2+}$  o  $\text{Cs}^+$ . Conforme la temperatura de tratamiento aumentó, la cristalinidad de las zeolitas intercambiadas con  $\text{Co}^{2+}$  o  $\text{Cs}^+$  disminuyó.

En esta investigación los dos isótopos radiactivos utilizados fueron el  $^{60}\text{Co}$  que es un material radiactivo muy utilizado en los hospitales, en la industria, etc.; y el  $^{134}\text{Cs}$  que simuló el comportamiento del  $^{137}\text{Cs}$  que es un producto de la fisión nuclear del  $^{235}\text{U}$  con un tiempo de vida media de 30.2 años. Las vidas medias del  $^{60}\text{Co}$  y del  $^{134}\text{Cs}$  son de 5.3 y 2.1 años respectivamente.

# *CAPÍTULO I*

## GENERALIDADES

### 1.1 Desechos radiactivos

Las necesidades energéticas del ser humano han aumentado constantemente debido principalmente al crecimiento demográfico, al desarrollo económico, científico y cultural de cada país. Las fuentes de energía que más se utilizan son el gas, el carbón, el petróleo y el uranio [CNSNS, 1996]. En 2005, los combustibles fósiles (carbón, petróleo y gas natural) generaron el 67 % de la electricidad mundial, las instalaciones hidroeléctricas el 18 % y las centrales nucleares el 15 % [OIEA, 2006]. Las desventajas de utilizar combustibles fósiles son que pueden agotarse, que el proceso de obtención es costoso, y que generan mucha contaminación. En este sentido, el aumento del número de reactores nucleares es una opción válida ya que existe suficiente combustible. Sin embargo, por medio de este proceso se producen desechos radiactivos de muy difícil manejo. Actualmente los iones radiactivos en solución se suelen inmovilizar en países como Francia, Alemania o Japón [www.enresa.es], en sólidos que se confinan en depósitos subterráneos profundos [OIEA, 1995].

Un ejemplo del desarrollo nuclear en los países avanzados puede ser España. De los 82 reactores nucleares que había en el mundo en los años 70's, España tenía 1 reactor nuclear [OIEA, 2006], al final de 1998 ya funcionaban en ese país 9 reactores y 17,299 instalaciones nucleares. El OIEA también reportó que en este país los reactores y las instalaciones nucleares produjeron alrededor de 220,110 m<sup>3</sup> de residuos radiactivos. Los reactores generaron anualmente 206,430 m<sup>3</sup> de combustible irradiado que se guardó provisionalmente en las propias centrales. Las instalaciones nucleares en cambio produjeron los otros 13, 680 m<sup>3</sup> de residuos radiactivos que se depositaron de forma definitiva en un complejo denominado El Cabril, en la Sierra Albarrana de Córdoba [[www.infoecologia.com/Reciclaje/Residuos/residuos2004/](http://www.infoecologia.com/Reciclaje/Residuos/residuos2004/); www.enresa.es]. En el año

2004, se contaba en el mundo con 440 reactores en operación y 16 países (Finlandia, Japón, República Checa, Alemania, Hungría, República de Corea, Eslovenia, Armenia, Bulgaria, Ucrania, Bélgica, Eslovaquia, Lituania, Suecia, Reino Unido y Francia) produjeron más del 25 % de su energía eléctrica utilizando tecnología nuclear [OIEA, 2005], Tabla 1. En la misma fecha, el OIEA reportó que Bulgaria, Eslovenia y Armenia produjeron en promedio, desechos radiactivos anualmente de 570, de 2270 y de 2216 m<sup>3</sup> respectivamente y del resto de los países la información no está disponible [[http://www-pub.iaea.org/MTCD/publications/PDF/cnpp2004/CNPP\\_Webpage/pages/countryprofiles](http://www-pub.iaea.org/MTCD/publications/PDF/cnpp2004/CNPP_Webpage/pages/countryprofiles)]. Desde luego no puede compararse la cantidad de desechos radiactivos producidos entre los países porque difieren en el número de reactores e instalaciones de investigación que tienen, en el tiempo que llevan utilizando energía nuclear, en la tecnología que emplean para tratar los desechos, entre otras.

#### 1.1.1 Desechos radiactivos en México

El problema en México no es menos grave aunque sólo hay dos reactores nucleares (Laguna Verde) que almacenan sus propios residuos (220 m<sup>3</sup>). Existen alrededor de 1200 usuarios (los hospitales, los laboratorios radioquímicos y la industria) de material radiactivo autorizados por la Comisión Nacional de Seguridad Nuclear y Salvaguardias (CNSNS) [ININ, 1997]. La producción anual de desechos radiactivos por los usuarios es aproximadamente de 30 m<sup>3</sup> y es el Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares (ININ) quien se hace responsable de la mayoría de estos residuos, los cuales se caracterizan para enviarse posteriormente a almacenar a una propiedad del ININ en Maquixco, Estado de México [ININ, 1997].

País	Número de unidades	Generación de energía %
Francia	59	78.10
Lituania	1	72.10
Eslovaquia	6	55.20
Bélgica	7	55.10
Suecia	11	51.80
Ucrania	15	51.10
Bulgaria	4	41.60
Suiza	5	40.00
Eslovenia	1	38.90
Armenia	1	38.80
República Democrática de Corea	19	38.00
Hungría	4	33.80
Alemania	18	32.10
República Checa	6	31.20
Japón	54	29.30
Finlandia	4	26.60
España	9	22.90
Estados Unidos	104	20.00
Reino Unido	23	19.40
Rusia	31	15.60
Canadá	17	15.00
Rumania	1	10.10
Argentina	2	8.20
África del Sur	2	6.60
México	2	5.21
Países Bajos	1	3.80
Brasil	1	3.00
India	14	2.80
Pakistán	2	2.40
China	9	2.20

Tabla 1. Reactores nucleares por país y porcentaje correspondiente de electricidad generada con energía nuclear en 2004 [OIEA, 2005].

#### 1.1.1.1 $\text{Co}^{2+}$ y $\text{Cs}^+$

Como ion representativo de los desechos radiactivos provenientes de los hospitales se eligió el  $^{60}\text{Co}^{2+}$  que se simulará con el  $^{59}\text{Co}^{2+}$ . En efecto, si el  $^{59}\text{Co}^{2+}$  se irradia se obtiene el  $^{60}\text{Co}^{2+}$  según la reacción  $^{59}\text{Co}(n,\gamma)^{60}\text{Co}$ . Es útil simular el  $^{60}\text{Co}^{2+}$  con el  $^{59}\text{Co}^{2+}$  porque el  $^{60}\text{Co}^{2+}$  es radiactivo con una vida media de 5.3 años [Lide, 2003-2004] y el



$^{59}\text{Co}^{2+}$  no lo es. Sus tamaños y su química son similares. El  $\text{Co}^{2+}$  es un ion pequeño de radio 0.125 nm y es divalente [McMurry y Fay, 2004], sus propiedades se presentan en la Tabla 2.

Elemento	Cobalto	Cesio
Peso atómico (g)	58.94	132.90
Radio (nm) atómico	0.125	0.265
Radio iónico (nm)	0.074	0.169
Principales compuestos	Acetato: $(\text{CoC}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ Arsénico: $\text{Co}_2\text{As}$ Carburos: $\text{Co}_3\text{C}$ , $\text{Co}_2\text{C}$ , $\text{CoC}_2$ Carbonato: $\text{CoCO}_3$ Carbonilo: $\text{CoC}_2$ Ferrita: $\text{CoOFe}_2\text{O}_3$ Hidróxido: $\text{Co}(\text{OH})_2$ Nitrato: $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Óxidos: $\text{CoO}$ , $\text{Co}_2\text{O}_3$ , $\text{Co}_3\text{O}_4$	Carbonato: $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ Clorato: $\text{CsCl}$ Sulfato: $\text{CsSO}_4$ Sulfato de aluminio: $\text{CsAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ Hidróxido: $\text{CsOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ Nitrato: $\text{CsNO}_3$
Minerales	Carrolita, esmaltita, cobaltina, asbolita, heterogenita, eritrina	Polucita Rodocita
Complejos	Con nitrógeno, carbón, oxígeno, sulfuro, halógenos, agua	No forma
Densidad ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	8.90	1.84 (28.5 °C)
Toxicidad	Poca	Poca Cesio metálico (quemaduras al contacto con la piel)

Tabla 2. Principales propiedades del cobalto y del cesio.

En paralelo, elegimos el  $^{137}\text{Cs}$  que es un producto de la fisión nuclear del  $^{235}\text{U}$  y tiene una vida media de 30.2 años. Su comportamiento se simulará con el  $^{133}\text{Cs}^+$  ya que es el isótopo natural. Cuando se irradia este elemento se obtiene el isótopo radiactivo  $^{134}\text{Cs}^+$  por medio de la reacción de captura neutrónica representada por la ecuación  $^{133}\text{Cs}(n,\gamma)^{134}\text{Cs}$  ( $t_{1/2} = 2.1$  años) [Lide, 2003-2004]. Por otro lado el  $\text{Cs}^+$  es un ion grande de radio 0.265 nm y es monovalente [McMurry y Fay, 2004], sus propiedades se comparan con las del cobalto en la Tabla 2.

## 1.2 Zeolitas

En los silicatos, el silicio forma tetraedros con los oxígenos que lo rodean, dichos tetraedros se pueden asociar en forma de estructuras uni, bi y tridimensionales [Nesse, 2000]. En éstas estructuras, el aluminio puede sustituir al silicio. Como el aluminio tiene una valencia de 3, al constituirse tetraedros regulares de aluminio-oxígeno casi iguales en tamaño y forma a los del silicio-oxígeno, se origina un desequilibrio de cargas.

En las zeolitas la unión de los tetraedros genera unidades secundarias tridimensionales y éstas a su vez forman unidades poliédricas que son las que constituyen la celda unitaria de la zeolita. La unión de las celdas unitarias resulta en un cristal de zeolita. El desequilibrio de cargas debido a la sustitución de ciertos silicios por aluminios se compensa con los cationes intercambiables presentes en los canales de la zeolita. Así la fórmula general de una zeolita es  $M_{x/n}[Al_xSi_yO_{2(x+y)}] \cdot pH_2O$

con:

$M = \text{catión (Na}^+, \text{K}^+, \text{Li}^+, \text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Ba}^{2+}, \text{Sr}^{2+})$

$n = \text{carga del catión}$

$x = \text{número de átomos de aluminio}$

$y = \text{número de átomos de silicio}$

$p = \text{número de moléculas de agua}$

Fue Axel Cronstedt el primero en descubrir las zeolitas en 1756. Éstas pertenecen a un grupo de minerales (aluminio-silicatos cristalinos) cuyo esqueleto estructural aniónico rígido, presenta canales y cavidades de dimensiones moleculares bien definidos. En los canales y cavidades se localizan los cationes de compensación cerca de los átomos de aluminio (Figura 1) y en estos mismos lugares se encuentran moléculas de agua que no pertenecen a la estructura permitiendo la deshidratación reversible. Los cationes y las moléculas de agua ingresan en la red de la zeolita a través de poros delimitados por

anillos de oxígeno (ventanas). Desde luego, no entrarán en la red los iones de tamaño superior al diámetro de las ventanas (efecto de tamiz molecular).

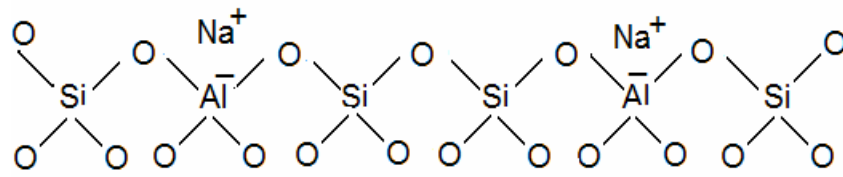


Figura 1. Sustitución de los aluminios por los silicios.

Las estimaciones del cálculo de las capacidades de intercambio catiónico de cada zeolita, se realizan en base al contenido de aluminio determinado por análisis químico [Jama y Yücel, 1989-1990].

Existen múltiples criterios para clasificar las zeolitas, ya sea por su estructura, densidad de red (entendida como el número de átomos de Si y de Al en  $1 \text{ nm}^3$ ) [Meier, 2001] o tamaño de poro. Las zeolitas se clasifican según su tamaño de poro [Breck, 1984]: zeolitas de poro extragrande (anillos de 18 oxígenos), de poro grande (anillos de 12 oxígenos), de poro mediano (anillos de 10 oxígenos) y de poro pequeño (anillos de 8 oxígenos).

### 1.2.1 Zeolita sintética A

La estructura se genera a partir de dos tipos de poliedros: cubos formados por dos dobles anillos de 4 tetraedros cada uno, por un lado, y, por el otro, octaedros truncados contruidos de 24 tetraedros que son las cavidades sodalitas (cavidades  $\beta$ ). La unión de las cavidades sodalitas por cuatro de sus caras cuadradas con los dobles anillos de 4 tetraedros forma cavidades que se denominan “grandes cavidades” (cavidades  $\alpha$ ) cuyo diámetro interno es de 1.14 nm. A las grandes cavidades se accede a través de ventanas delimitadas por 8 tetraedros, el diámetro es de 0.42 nm [Sircar y Myers, 2003]. En la zeolita A sódica hay tres sitios catiónicos: los sitios SI, los sitios SII y los sitios SIII.

Los sitios SI se localizan dentro de la gran cavidad cerca de los centros de los anillos de 6 tetraedros (cavidad sodalita), Figura 2. Los sitios SII se encuentra en la cavidad  $\alpha$  cerca a los anillos de 8 tetraedros y los sitios SIII, está sobre el plano de la abertura del poro de 4 tetraedros [Porcher, *et al.*, 2000]. La celda unitaria de la zeolita A tiene 8 sitios SI, un sitio SII y 3 sitios SIII.

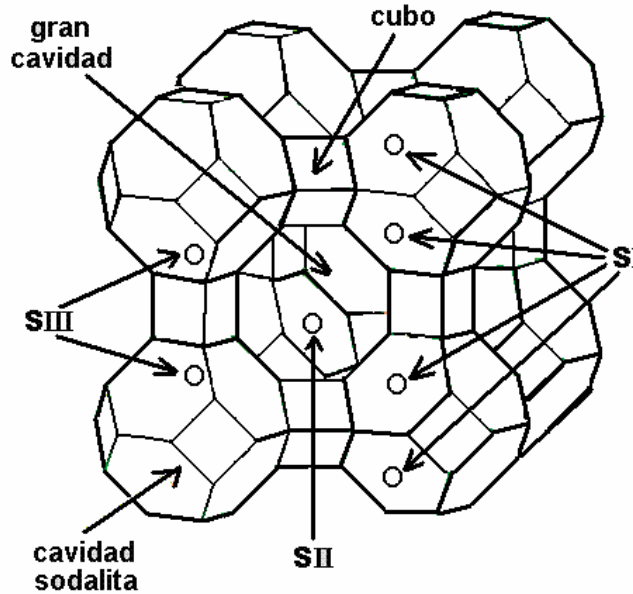


Figura 2. Estructura de la zeolita A [www.iza-structure.org/databases; Porcher, *et al.*, 2000].

Esta zeolita tiene una estructura cúbica (Figura 2) que cuando está hidratada y en forma sódica tiene un parámetro de red de 2.46 nm. Las propiedades de la zeolita A [Sircar y Myers, 2003], se resumen en la Tabla 3.

Zeolita	A	X	Clinoptilolita
Estructura cristalina	cúbica	cúbica	monoclínica
Parámetro de red (nm)	2.46	2.50	$a_0 = 1.76$ , $b_0 = 1.80$ , $c_0 = 0.74$
Tamaño de las ventanas (nm)	0.42	0.74	Dirección $c$ : $0.28 \times 0.47$ y de $0.75 \times 0.31$ Dirección $a$ : $0.28 \times 0.47$
Gran cavidad (nm)	1.14	1.24	No tiene
Si/Al	1.00	1.18	5.00
C.I.C (meq/g)	5.3	4.7	2.2

Tabla 3. Comparación de las propiedades de las zeolitas sintéticas A y X con la zeolita natural (clinoptilolita) [Sircar y Myers, 2003; Breck, 1984; Bish, 2001]. C.I.C.: Capacidad de intercambio catiónico.

### 1.2.1.1 Intercambio y difusión de iones

La zeolita A puede intercambiar totalmente sus iones  $\text{Na}^+$  por  $\text{Li}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  y  $\text{Sr}^{2+}$ , pero sólo parcialmente por  $\text{Cs}^+$  y  $\text{Rb}^+$  [Sherry, 2003], ya que los cationes pequeños pueden penetrar los anillos de 4 tetraedros (silicio y aluminio) hacia las cavidades  $\beta$  y los cationes grandes no pueden pasar por dichos anillos [Sircar y Myers, 2003]. Para iones monovalentes la zeolita A tiene la siguiente selectividad [Dyer, 2005]:  $\text{Ag} > \text{Tl} > \text{Na} > \text{K} > \text{NH}_4 > \text{Rb} > \text{Li} > \text{Cs}$

### 1.2.1.2 Estabilidad térmica

La estructura cristalina de la zeolita A es estable hasta los 800 °C en aire [Breck, 1984]. La estabilidad de la estructura de la red y las fases cristalinas obtenidas después de un tratamiento térmico son función del tipo de catión intercambiado. La transformación térmica de una zeolita puede ocurrir directamente, dando origen a otros compuestos cristalinos o en varios pasos formándose fases amorfas o cristalinas intermedias [Bulbulian y Bosch, 2001]. Por ejemplo la zeolita A,Na se transforma alrededor de 900 °C en carnegieita. La carnegieita con calentamientos prolongados se puede transformar en nefelina y a 1200 °C se convierte nuevamente en carnegieita [Markovic, *et al.*, 2003].

## 1.2.2 Zeolita sintética X

La zeolita X está constituida por dobles anillos de seis tetraedros unidos a las cavidades sodalitas (por sus caras hexagonales). La cavidad sodalita o cavidad  $\beta$  tiene un diámetro interno de 0.66 nm y se puede ingresar a ella por aberturas hexagonales formadas por 6 átomos de oxígeno, su diámetro es de 0.22 nm [Sircar y Myers, 2003]. La gran cavidad tiene un diámetro interno de 1.24 nm y se ingresa por aberturas o poros delimitados por anillos de 12 átomos de oxígeno de abertura libre cercana a los 0.74 nm (Figura 3).

Los cationes de compensación pueden ocupar posiciones diferentes designadas según la siguiente nomenclatura [Breck, 1984].

- 1) Los sitios SI están localizados en el centro de los prismas hexagonales, hay 16 sitios SI por celda unitaria.
- 2) Los sitios SI' se ubican dentro de las cavidades sodalita y cerca de la base de los prismas hexagonales, son 32 sitios SI' por celda unitaria, 4 por cavidad sodalita.
- 3) Los sitios SII se localizan en las grandes cavidades, hay 32 sitios SII por celda unitaria.
- 4) Los sitios SII', simétricos a los anteriores respecto a los planos determinados por las caras hexagonales de las cavidades sodalitas, se encuentran 32 sitios SII' por celda unitaria.
- 5) Los sitios SIII se encuentran ubicados en la gran cavidad, hay 48 sitios SIII por celda unitaria.
- 6) Los sitios SIV se encuentran ubicados en la gran cavidad enfrente de los prismas hexagonales, hay 16 sitios por celda unitaria.

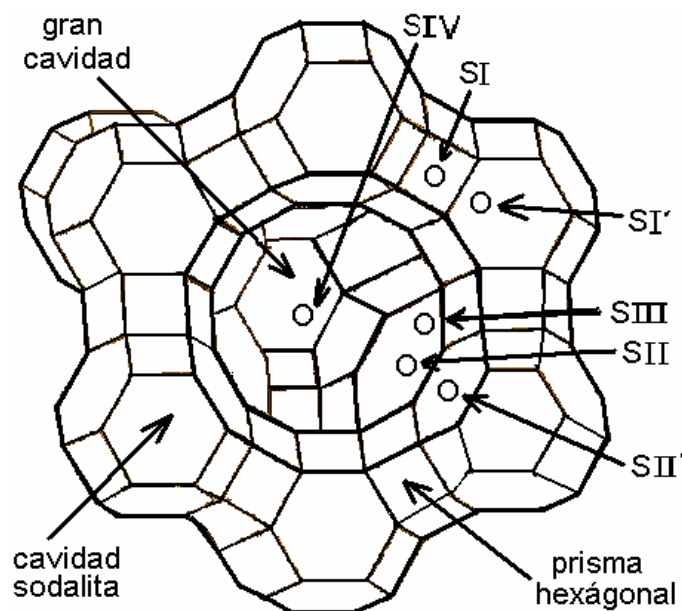


Figura 3. Estructura de la zeolita X [Breck, 1984; [www.iza-structure.org/databases/](http://www.iza-structure.org/databases/)].

La zeolita X tiene una estructura cúbica y cuando está hidratada y en forma sódica su parámetro de red varía entre 2.4 y 2.5 nm. Algunas de las propiedades de la zeolita X [Sicar y Myers, 2003] se resumen en la Tabla 3.

#### 1.2.2.1 Intercambio y difusión de iones

Si la zeolita X está intercambiada con sodio, los sitios SI lo ocupan 7.5 iones  $\text{Na}^+$ , 30  $\text{Na}^+$  se encuentran en los sitios SII, alrededor de 20  $\text{Na}^+$  en los sitios SI'. Además, el agua flota libremente en la red [Breck, 1984].

La selectividad cambia con el grado de intercambio iónico, por ejemplo para un 40 % de intercambio se observa la siguiente selectividad:

$\text{Ag} \gg \text{Tl} > \text{Cs} > \text{Rb} > \text{K} > \text{Na} > \text{Li}$

Esta serie corresponde a la ocupación de los sitios catiónicos más accesibles (sitios SIII y SIV) dentro de la cavidad. En cambio, para un 50 % de intercambio, el cual incluye los sitios SII, la selectividad resulta ser:

$\text{Ag} \gg \text{Tl} > \text{Na} > \text{K} > \text{Rb} > \text{Cs} > \text{Li}$

El intercambio de los iones sodio, localizados en las posiciones SI, por los iones cesio no se lleva a cabo por el tamaño de éste [Breck, 1984].

Para iones divalentes por su carga no ocupan los mismos sitios que el caso de un catión monovalente, entonces dependiendo del catión intercambiado y sus propiedades como electronegatividad, tamaño, carga, entre otras, habrá más o menos cationes intercambiados.

#### 1.2.2.2 Estabilidad térmica

La estructura de la zeolita X es estable hasta 700 °C. En esta zeolita el efecto de la temperatura se manifiesta por la pérdida de cristalinidad y por la formación de material amorfo [Breck, 1984].

#### 1.2.3 Zeolita natural (Clinoptilolita de San Luis Potosí)

La estructura cristalina de la clinoptilolita es monoclinica. Son tres tipos de canales los que constituyen esta zeolita [Armbruster, 2001], dos canales son paralelos al eje  $c$ : uno

de 8 miembros y el otro de 10 miembros, el tercer canal de 8 miembros es paralelo al eje *a*. Los tamaños de los canales en la dirección *c* son de:  $0.28 \times 0.47$  y de  $0.75 \times 0.31$  nm; en cambio en la dirección *a*, el tamaño es de  $0.28 \times 0.47$  nm, Tabla 3.

Existen cuatro tipos de sitios catiónicos (M1, M2, M3 y M4). Los cationes que se encuentran en estos sitios se enlazan a átomos de oxígeno estructurales y a moléculas de agua. Los sitios M1 y los sitios M2 se localizan dentro de los anillos de 10 y 8 miembros respectivamente, mientras que los sitios M3 se encuentran cerca de las fronteras de los anillos de 10 y finalmente los sitios M4 están en el centro de los anillos de 10 miembros, Figura 4 [Bish y Carey, 2001]. Los sitios M1, M2 y M4 se sitúan en los canales paralelos al eje *c* y los sitios M3 en el canal paralelo al eje *a*.

Los sitios M1 suelen estar ocupados por cationes monovalentes (Na, K) y divalentes (Mg). En cambio, son átomos de calcio los que se sitúan preferentemente en los sitios M2 dentro de los anillos de ocho miembros. En los sitios M3 se suelen encontrar cationes de K y en los sitios M4 son los cationes de Mg los más frecuentes.

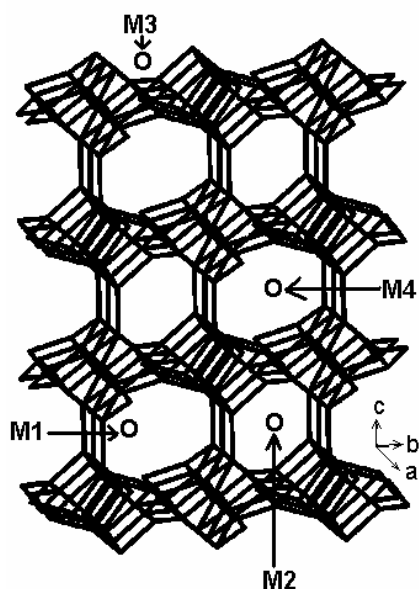


Figura 4. Estructura de la clinoptilolita [www.iza-structure.org/databases/; Bish, 2001].



Cerca del 34 % del volumen de los cristales deshidratados es espacio vacío.

De acuerdo con Boles [1972] existen cuatro variedades en la serie heulandita - clinoptilolita. Cuando la relación Si/Al es de 2.7 - 3.5, la selectividad es:  $Ca \gg Na > K$  pero si se encuentra entre 3.5 y 4.0 la selectividad es:  $Ca > Na \geq K$ , en ambos casos, la preferencia es al calcio, es decir, que el contenido de silicio-calcio suele ser alto. Cuando el contenido de silicio y de calcio es bajo, también se distinguen dos intervalos Si/Al, el primero va de 4.0 a 4.5 y la selectividad es:  $Ca > Na \leq K$ , pero si la relación Si/Al está entre 4.5 y 5.5 se encuentra que la selectividad es:  $Ca < Na < K$  o  $Ca < Na > K$ . Las zeolitas de alto contenido de silicio son ricas en potasio, sodio y magnesio. Si la clinoptilolita es de bajo contenido de silicio son ricas en calcio y a menudo contiene bario y estroncio [Tsitsishvili *et al.*, 1992].

La clinoptilolita es una zeolita natural que se extrae de yacimientos, los cuales en la República Mexicana son abundantes. Destaca el del estado de Oaxaca, en el Municipio Laollaga con 15,120, 000 toneladas estimadas (clinoptilolita, mordenita). En el estado de Sonora (El Cajón) y en San Luis Potosí (Chap Ben) se han reportado 10,000, 000 y 2,708,000 toneladas de clinoptilolita respectivamente [//:[smm.iim.umich.mx/zeolites](http://smm.iim.umich.mx/zeolites)].

#### 1.2.3.1 Intercambio y difusión de iones

Para aumentar la capacidad de intercambio de los minerales zeolíticos es conveniente pretratarlos con una solución de NaCl, ya que algunos de los cationes en la zeolita, debido a su baja movilidad y a las fuertes fuerzas de enlace con los aniones, no se pueden remover fácilmente [Inglezakis *et al.*, 2001]. La clinoptilolita por ser natural contiene cationes como el  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $K^+$ , entre otros, además de  $Na^+$ . En la clinoptilolita el intercambio con iones monovalentes, por ejemplo  $Na^+$ , induce la selectividad por los iones  $Cs^+$ ,  $Rb^+$ ,  $K^+$ ,  $NH_4^+$ ,  $Ba^+$ ,  $Sr^+$  [Tsitsishvili *et al.*, 1992]. Para iones monovalentes la clinoptilolita tiene la siguiente selectividad según reportó Colella [1996]:

$Cs > Rb > K > Na > Li$

### 1.2.3.2 Estabilidad térmica

La estabilidad térmica está relacionada con los cationes intercambiables y con las sustituciones de átomos de Al por átomos de Si [Joshi *et al.*, 2002]. Por ejemplo, una clinoptilolita con una relación Si/Al de 2.7 – 4.0 se destruye de 300 a 400 °C pero si la relación Si/Al es de 4.0 – 5.5 la temperatura de destrucción estará entre los 550 y los 750 °C [Tsitsishvili *et al.*, 1992]. Así se suele aceptar que la estructura de la clinoptilolita es estable hasta 750 °C [Breck, 1984].

## CAPÍTULO II

### MÉTODOS EXPERIMENTALES

#### 2.1 Intercambio con $\text{Na}^+$ , $\text{Co}^{2+}$ o $\text{Cs}^+$

Fueron tres las zeolitas utilizadas: A,Na (Union Carbide Corporation); X,Na (Sigma Chemical Company) y la clinoptilolita proporcionada por el Dr. Krason, proveniente del yacimiento de Concesión Tadeo en San Luis Potosí. Las zeolitas (50 g) se pretrataron poniéndolas en contacto con una solución de NaCl (5 N) durante 8 días. Estas zeolitas intercambiadas con sodio se lavaron con agua destilada hasta eliminar los iones cloruro, para lo cual se utilizó una solución de  $\text{AgNO}_3$  como indicador. La reacción se representa en la ecuación (1):



Las muestras sódicas se secaron a 40 °C durante 8 días y posteriormente 23.5 g de estas zeolitas se mezclaron con 470 mL de solución de 0.06 N de  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  o  $\text{CsNO}_3$ . La mezcla se agitó durante un día para obtener las zeolitas intercambiadas con  $\text{Co}^{2+}$  o con  $\text{Cs}^+$  respectivamente. El intercambio se realizó durante un día considerando los resultados reportados por Bosch *et. al.*, [1995] respecto de la rápida sorción de  $\text{Co}^{2+}$  observada en la zeolita A. Después del intercambio, las zeolitas se separaron de la solución centrifugando la mezcla y se secaron a 100 °C durante 3 horas. Las muestras intercambiadas con  $\text{Co}^{2+}$  o con  $\text{Cs}^+$  serán referidas en lo siguiente como A,NaCo; A,NaCs; X,NaCo; X,NaCs; C,NaCo y C,NaCs.

#### 2.2 Caracterización y condiciones de los experimentos

Las tres zeolitas se caracterizaron por análisis por activación neutrónica (AXA), difracción de rayos X (DRX), espectroscopía infrarroja (FTIR), análisis

termogravimétrico (ATG), microscopia electrónica de barrido y microanálisis elemental (MEB - EDS), para obtener el porcentaje de cobalto intercambiado, los compuestos presentes, el grado de hidroxilación, el comportamiento en función de la temperatura y la morfología de las muestras después de tratarlas, así como el análisis elemental local respectivamente.

### 2.2.1 Análisis por activación neutrónica (A ×A)

Las zeolitas sódicas agitadas con soluciones de nitrato de cobalto o de cesio se centrifugaron para separar los sólidos de las soluciones remanentes. Alícuotas de 1 mL tanto de solución remanente como de solución patrón [Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> o CsNO<sub>3</sub>] se irradiaron por triplicado en el reactor TRIGA MARK III y las actividades de los radioisótopos en estas dos soluciones se compararon para determinar el contenido de los cationes cobalto o cesio de las zeolitas después del intercambio. Se determinó la desviación estándar ( $\sigma$ ) de estas medidas. La irradiación se realizó durante 10 minutos con un flujo aproximado de neutrones de  $10^{13}$  n/cm<sup>2</sup>s. El tiempo de irradiación se determinó utilizando la ecuación (2):

$$A = \frac{\phi \sigma k M N_A (1 - e^{-\lambda t}) (e^{-\lambda T})}{Z} \quad (2)$$

donde :

A es la actividad del elemento irradiado [Bq]

$\phi$  es el flujo neutrónico [n / cm<sup>2</sup>s]

$\sigma$  es la sección eficaz de captura del elemento irradiado [cm<sup>2</sup>]

k es la abundancia del isótopo que sufre la reacción nuclear [%]

M es el peso del elemento a irradiar [g]

N<sub>A</sub> es el número de Avogadro [1/ mol]

$\lambda$  es la constante de decaimiento del radionúclido [1 / s]

t es el tiempo de irradiación [s]

T es el tiempo de decaimiento [s]

Z es el número atómico del elemento a irradiar

La radiación gamma generada en las muestras irradiadas, se midió en un detector de Ge hiperpuro acoplado a un analizador de altura de picos de 4096 canales. Los fotopicos de 1170 y 1330 keV del  $^{60}\text{Co}$  producidos por la reacción nuclear  $^{59}\text{Co}(n,\gamma)^{60}\text{Co}$  [Lide, 2003-2004] y, en el caso del cesio, de 605 y 796 keV por la reacción nuclear  $^{133}\text{Cs}(n,\gamma)^{134}\text{Cs}$  [Lide, 2003-2004].

### 2.2.2 Difracción de rayos X (DRX)

Las zeolitas se estudiaron por difracción de rayos X con un difractómetro de polvos marca Bruker axs, D8 Advance, acoplado a un tubo de rayos X con ánodo de cobre. El intervalo angular  $2\theta$  barrido fue de 2 a  $70^\circ$ , con un tamaño de paso de  $0.010^\circ$  y un tiempo de 0.6 segundos.

Los parámetros de red de las muestras intercambiadas con  $\text{Co}^{2+}$  o  $\text{Cs}^+$  se determinaron corriendo las muestras con un patrón interno (NaCl). Se buscó la región donde los máximos, tanto de la muestra como del patrón, estuvieran cercanos para determinar con el pico patrón el error angular. A partir de los valores  $2\theta$  corregidos, se obtuvieron los valores precisos de las distancias interplanares,  $d_{hkl}$ , que a su vez están relacionadas con los parámetros de red de la muestra estudiada. Por ejemplo si la simetría es cúbica (como en el caso de la zeolita A y X) el parámetro de red  $a_0$  está dado por la ecuación (3):

$$a_0 = \frac{d_{hkl}}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (3)$$

donde h, k, l son los índices de Miller.

Como las zeolitas sintéticas tienen simetría cúbica, sólo se necesitó un pico para calcular el parámetro de red. En el caso de la clinoptilolita, como tiene simetría monoclinica, se necesitaron cuatro picos para obtener los parámetros de red. Por otro lado las tarjetas JCPDS se utilizaron para identificar los compuestos obtenidos después de tratar las muestras tanto térmicamente como por combustión.

#### 2.2.3 Espectroscopia infrarroja por transformada inversa de Fourier (FTIR)

Las muestras se mezclaron con KBr y se obtuvo una pastilla que se estudió en un FTIR marca Nicolet 510P. El intervalo de frecuencias fue de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ . Las frecuencias de vibración de los grupos estructurales correspondientes a los minerales zeolíticos (600 – 500  $\text{cm}^{-1}$ ) se identificaron en cada zeolita intercambiada con  $\text{Co}^{2+}$  o  $\text{Cs}^+$  y se compararon con las obtenidas en los espectros de las muestras tratadas por combustión.

#### 2.2.4 Análisis termogravimétrico (ATG)

Las condiciones en las que se llevaron a cabo los estudios en el analizador termogravimétrico marca T. A. Instruments fueron: atmósfera de aire, presión atmosférica y velocidad de calentamiento de 10  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  en un intervalo de temperaturas de 25 a 1000  $^{\circ}\text{C}$ . Las zeolitas A, X y clinoptilolita intercambiadas con  $\text{Co}^{2+}$  o  $\text{Cs}^+$  se analizaron para determinar la estabilidad térmica.

#### 2.2.5 Microscopia electrónica de barrido y microanálisis elemental (MEB - EDS)

Las muestras (polvos) se depositaron sobre un portamuestras y se cubrieron con una película de oro durante 60 segundos. Con un microscopio electrónico marca Jeol modelo JSM 5900LV se observó la forma, tamaño y homogeneidad de las partículas correspondientes a las muestras sódicas sin tratamiento como a las tratadas tanto térmicamente como por combustión a 1000  $^{\circ}\text{C}$ . Los microanálisis de las muestras A,NaCo tratadas por combustión a 750 y 1000  $^{\circ}\text{C}$  así como de las muestras X,NaCo a las mismas temperaturas se realizaron con una sonda DX – 4.

### 2.3 Tratamiento térmico

Doscientos miligramos de cada una de las muestras A,Na; A,NaCo; A,NaCs; X,Na; X,NaCo; X,NaCs; C,Na; C,NaCo y C,NaCs se calcinaron a 800 y 1000 °C durante 3 horas.

### 2.4 Tratamiento por combustión

Cada zeolita intercambiada con cobalto o cesio (200 mg) se mezcló con urea (400 mg) y agua destilada (5 cm<sup>3</sup>). La mezcla resultante se calentó (aproximadamente a 70 °C) casi hasta sequedad. Después esta mezcla se introdujo cinco minutos en una mufla precalentada a 500, 750 y 1000 °C.

### 2.5 Inmovilización del Co<sup>2+</sup> y del Cs<sup>+</sup> en las muestras

La inmovilización del Co<sup>2+</sup> o del Cs<sup>+</sup> en las zeolitas sin tratamiento y tratadas térmicamente o por combustión, se probó con la desorción de estos mismos elementos en un proceso de lixiviación con una solución de NaCl. La desorción del Co<sup>2+</sup> o del Cs<sup>+</sup> de las zeolitas sin tratamiento y en las calentadas hasta aproximadamente 600 °C se debe al proceso de intercambio catiónico con el Na<sup>+</sup> de la solución. Hay que recordar que las zeolitas de interés son estables químicamente en este intervalo de temperatura. En contraste, en el material calcinado a más de 600 °C, la estructura zeolítica se empieza a destruir, y en este intervalo puede inmovilizarse el Co<sup>2+</sup> y el Cs<sup>+</sup> o éstos pueden lixivarse a través del material. A este proceso se le llamó en este trabajo, desorción o lixiviación indistintamente.

Las muestras (100 mg) se pusieron en agitación con una solución 1N NaCl durante 3 horas. El sólido se separó del líquido residual por centrifugación y el sólido se secó a 100 °C durante 3 horas. Posteriormente, tanto las soluciones de nitrato de cobalto o cesio (1 mL) como las soluciones remanentes (1 mL) se irradiaron en el reactor TRIGA MARK III durante 10 minutos con un flujo aproximado de neutrones de 10<sup>13</sup> n/cm<sup>2</sup>s y

se analizaron por activación neutrónica. A partir de los datos obtenidos se calculó la inmovilización de estos cationes en los sólidos.



## CAPÍTULO III

### RESULTADOS

#### 3.1 Zeolita A

##### 3.1.1 Contenido de $\text{Co}^{2+}$ o $\text{Cs}^+$ en zeolita A

La capacidad de intercambio reportada por Breck [1984] es de 5.5 meq/g, sin embargo, por análisis por activación neutrónica se determinó que en las condiciones utilizadas en este trabajo, con soluciones muy diluidas, sólo se intercambiaron aproximadamente 1 meq de  $\text{Co}^{2+}$  o de  $\text{Cs}^+$  por gramo de zeolita, Tabla 4. Este efecto es muy conocido ya que la sorción de los cationes aumenta con la concentración de estos en la solución que se pone en contacto con la zeolita [Dávila - Rangel y Solache – Ríos, 2006]. La diferencia entre la capacidad total y la capacidad obtenida del  $\text{Co}^{2+}$  o del  $\text{Cs}^+$  corresponde al contenido de sodio que hay en estas zeolitas. Recordemos que inicialmente se intercambiaron las zeolitas de partida con una solución saturada (5 N NaCl) para tratar de que no quedaran impurezas.

Muestras	$\text{Co}^{2+}$ (meq/g)	$\text{Cs}^+$ (meq/g)
A,NaCo	1.191	
A,NaCs		1.082

Tabla 4. Contenido de  $\text{Co}^{2+}$  y  $\text{Cs}^+$  en la zeolita A después del intercambio.  
La desviación estándar es de 1%.

### 3.1.2 Caracterización

#### 3.1.2.1 Difracción de rayos X (DRX)

En la Figura 5, se compararon los patrones de difracción de la zeolita A intercambiada con  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Co}^{2+}$  o  $\text{Cs}^+$ . Las muestras son en su mayoría cristalinas y no se formaron otros compuestos con el intercambio.

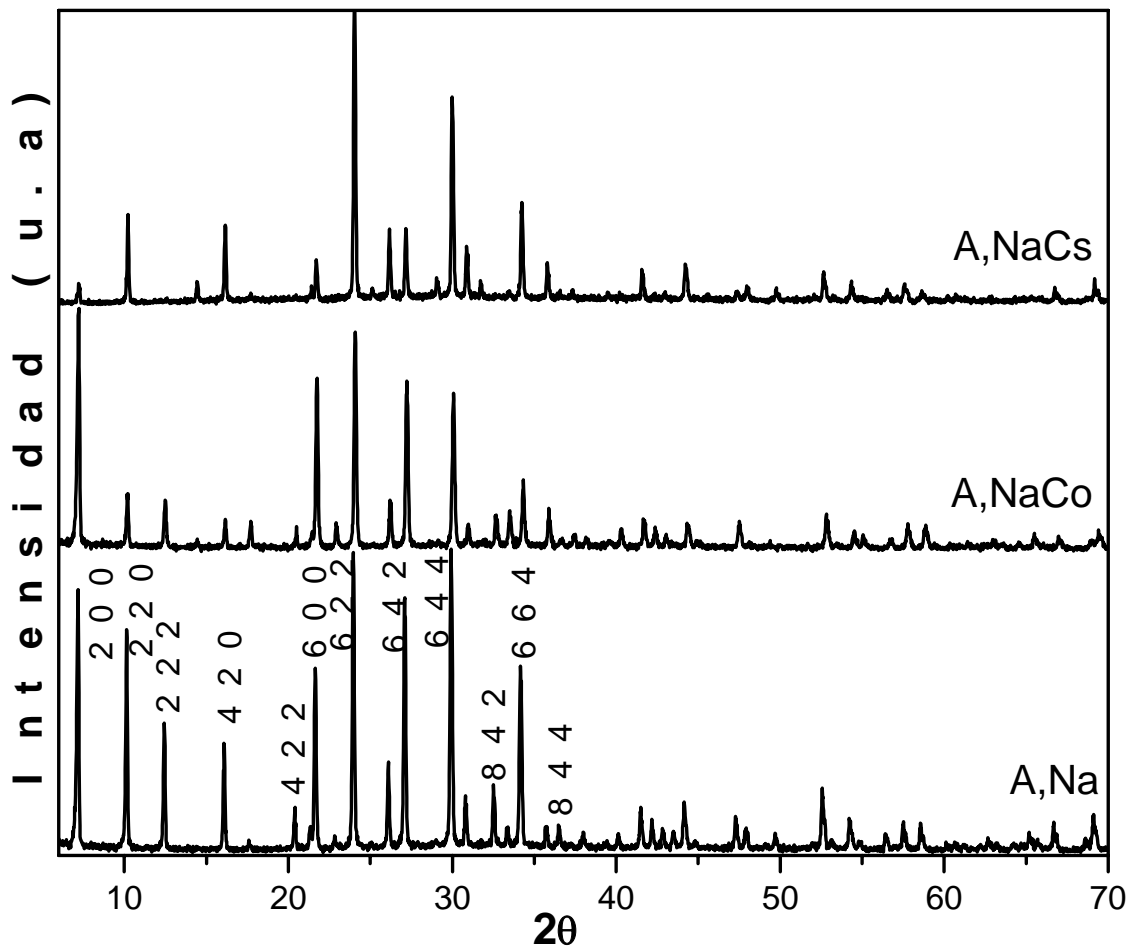


Figura 5. Patrones de difracción de rayos X de las muestras A,Na; A,NaCo y A,NaCs.

Los valores del parámetro de red de las muestras expuestas al ambiente A,Na; A,NaCo y A,NaCs de estructura cristalina cúbica, resultaron ser  $2.467\pm 0.006$  ,  $2.454\pm 0.007$  y  $2.460\pm 0.004$  nm respectivamente.

Al tratar térmicamente y por combustión a la zeolita A intercambiada con  $\text{Na}^+$  ,  $\text{Co}^{2+}$  o  $\text{Cs}^+$  a diferentes temperaturas se encontraron los siguientes resultados:

En la muestra A,Na tratada térmicamente (T.T.) a  $800^\circ\text{C}$ , se formó un alto porcentaje de compuesto amorfo (am) = material no cristalino (65 %) y también se identificó una fracción de la zeolita A (35 %), Figura 6. En cambio, en la muestra A,NaCo T.T. a  $800^\circ\text{C}$  se formaron carnegieita (car) [ $\text{NaAlSiO}_4$ ], JCPDS (11-0220)] (86 %), material amorfo (7 %) y  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  (4%) [JCPDS tarjeta 44-0160] y 3 % de un compuesto no identificado (ccni). En la muestra A,NaCs T.T. a  $800^\circ\text{C}$  se identificaron la zeolita original (94 %), material amorfo (3 %) y tres por ciento de un compuesto no identificado (ccni). El color de estas muestras después de intercambiarse con  $\text{Co}^{2+}$  o  $\text{Cs}^+$  y calcinarse fueron distintos, dependiendo del catión intercambiado, por ejemplo la muestra A,Na T.T. a  $800^\circ\text{C}$  resultó blanca; la muestra A,NaCo T.T. a  $800^\circ\text{C}$  fue de color azul gris oscuro y la muestra A,NaCs tratada térmicamente a esta misma temperatura no cambio de color (blanco), Figura 6.

En la muestra A,Na T.T. a  $1000^\circ\text{C}$  se formaron 60 % de nefelina (nef) [ $\text{NaAlSiO}_4$ ], JCPDS tarjeta 35-0424] y 40 % de carnegieita. Por otro lado la nefelina (60 %) también fue el principal componente de la muestra A,NaCo T.T. a  $1000^\circ\text{C}$ , los otros compuestos reconocidos fueron  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  (16.5 %), óxido de cobalto,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (14.5 %) [JCPDS tarjeta 43-1003] y material amorfo (9 %). Polucita = pol [ $\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$ ], JCPDS tarjeta 29-0407] (51 %), carnegieita (24 %), nefelina (14 %) y material amorfo (11 %)

fueron los componentes de A,NaCs T.T. a 1000 °C. Los colores de estas muestras fueron blanco, azul intenso y blanco para A,Na; A,NaCo y A,NaCs respectivamente, Figura 6.

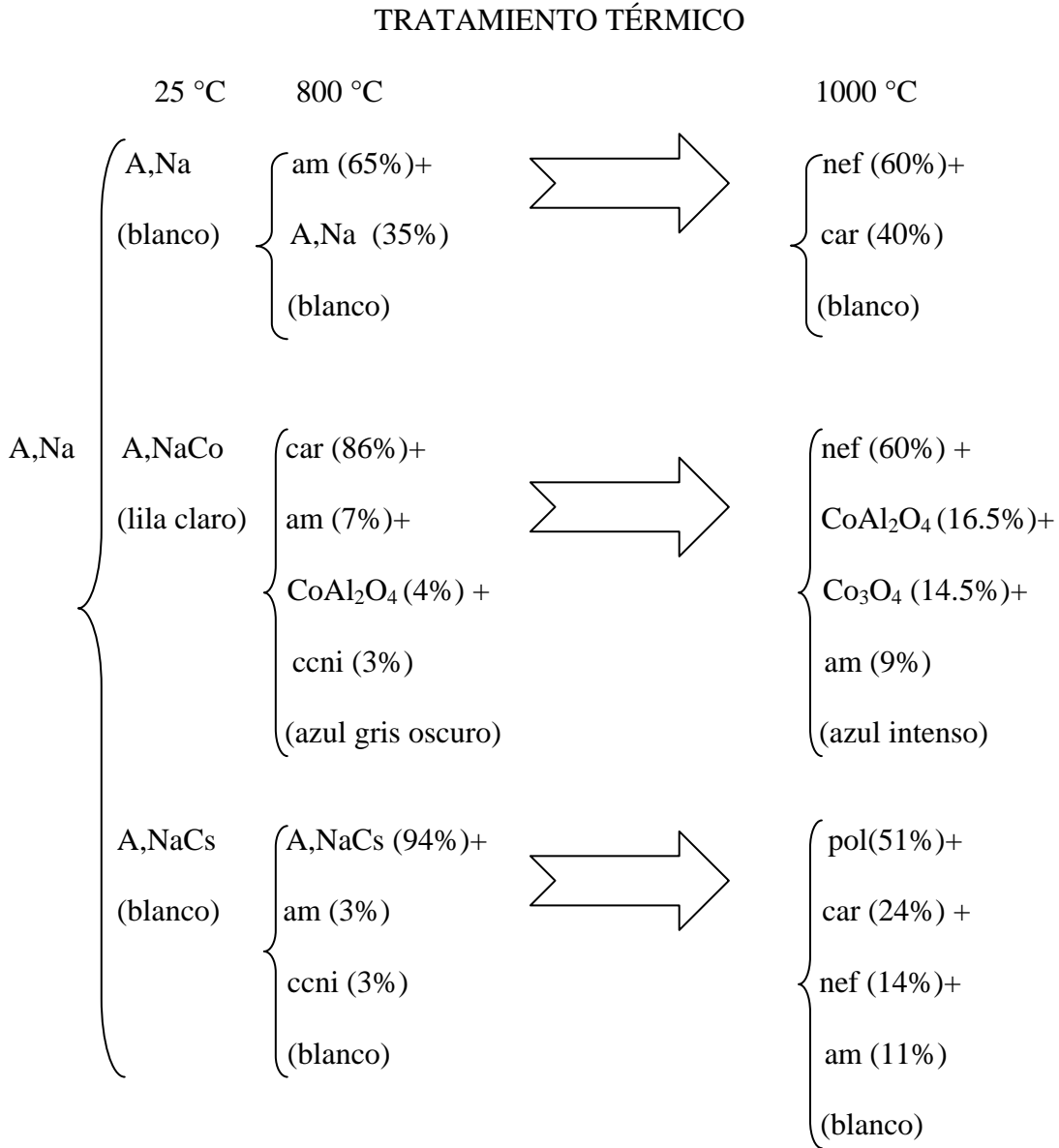


Figura 6. Análisis por difracción de rayos X de las muestras A,Na; A,NaCo y A,NaCs tratadas térmicamente (T.T.) y color de las muestras resultantes.

En la muestra tratada por combustión (T.C.) A,Na a 750 °C se identificaron aluminosilicato sódico hidratado (ass) =  $[(Na_6Al_6Si_6O_{24} \cdot 4H_2O)]$ , JCPDS tarjeta 42-0216] (81%), zeolita original (11 %) y material amorfo (8 %).

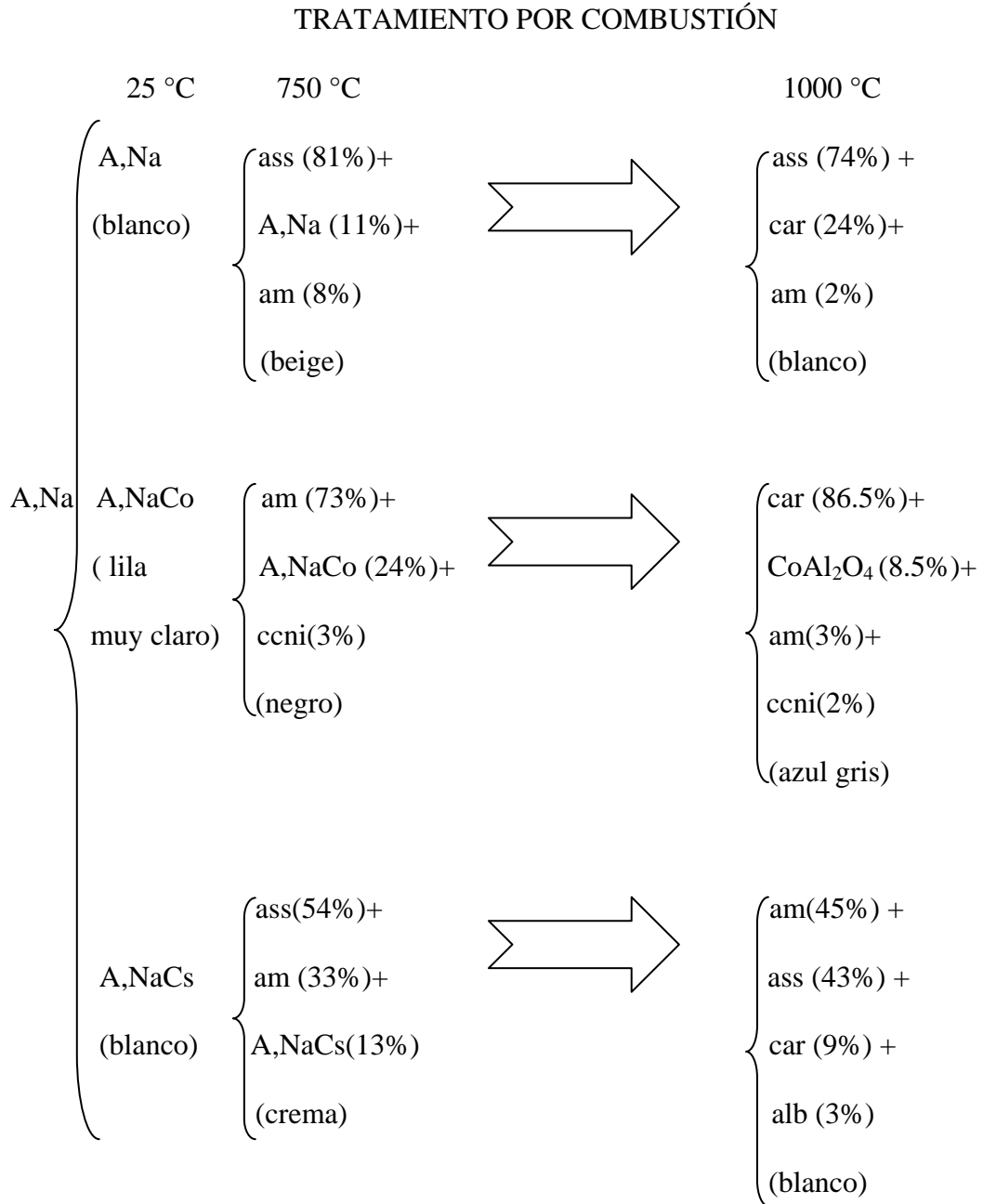


Figura 7. Análisis por difracción de rayos X de las muestras A,Na; A,NaCo y A,NaCs tratadas por combustión (T.C.) y color de las muestras resultantes.

En la muestra A,NaCo T.C. a 750 °C se formó 73% de un compuesto amorfo, el 24 % de la zeolita permaneció inalterado y el 3 % no se identificó. Los compuestos identificados en A,NaCs T.C. a esta temperatura fueron el aluminosilicato sódico hidratado (54%), material amorfo (33%) y, además, 13 % de la zeolita original. Los colores de las muestras tratadas por combustión (750 °C) fueron: beige para la A,Na; negro para la muestra A,NaCo y crema para A,NaCs, Figura 7.

En la muestra A,Na T.C. a 1000 °C se formó aluminosilicato sódico hidratado (74%), carnegieita (24%) y material amorfo (2 %) mientras que en la muestra A,NaCo se observó carnegieita (86.5%),  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  (8.5%), material amorfo (3 %) y 2 % de un compuesto cristalino no identificado; en cambio en la muestra A,NaCs se identificaron material amorfo (45%), aluminosilicato sódico hidratado (43 %), carnegieita (9 %) y albita (alb) =  $[(\text{Na,Ca}), \text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_8]$ , JCPDS tarjeta 20-0548] (3 %). La muestra A intercambiada con cobalto tratada por combustión a 1000 °C cambió de color blanco (A,NaCo sin tratamiento) a color azul gris (A,NaCo calcinada), ver Figura 7.

### 3.1.2.2 Espectroscopia infrarroja por transformada inversa de Fourier (FTIR)

Las muestras A,NaCo y A,NaCs tratadas por combustión a 1000 °C fueron analizadas por FTIR para descartar la presencia de urea en las mismas. En efecto, las bandas de estos grupos funcionales deben aparecer en  $3382 \text{ cm}^{-1}$  (N - H vibración asimétrica),  $3219 \text{ cm}^{-1}$  (N - H vibración simétrica), en  $1680 \text{ cm}^{-1}$  (C = O), en  $1630 \text{ cm}^{-1}$  (N - C = O) y en  $1443 \text{ cm}^{-1}$  (C - N) [Pourchet, 1985] y no están presentes, Figura 8.

Las bandas características de las zeolitas se generan por las vibraciones internas de los tetraedros que son insensibles a las modificaciones estructurales y las vibraciones

externas relacionadas a los enlaces entre tetraedros que son sensibles al arreglo y la topología estructural. Las primeras se encuentran en las regiones de  $1250 - 920 \text{ cm}^{-1}$  por el estiramiento asimétrico, entre  $720 - 650 \text{ cm}^{-1}$  por el estiramiento simétrico y por el desdoblamiento de T - O entre  $500 - 420 \text{ cm}^{-1}$ ; las segundas por el estiramiento asimétrico entre  $1150 - 1050 \text{ cm}^{-1}$ , por el estiramiento simétrico entre  $870 - 750 \text{ cm}^{-1}$ , a los anillos dobles de seis entre  $650 - 500 \text{ cm}^{-1}$  y entre  $420 - 300 \text{ cm}^{-1}$  por la abertura de los poros [Li y Wu, 2003].

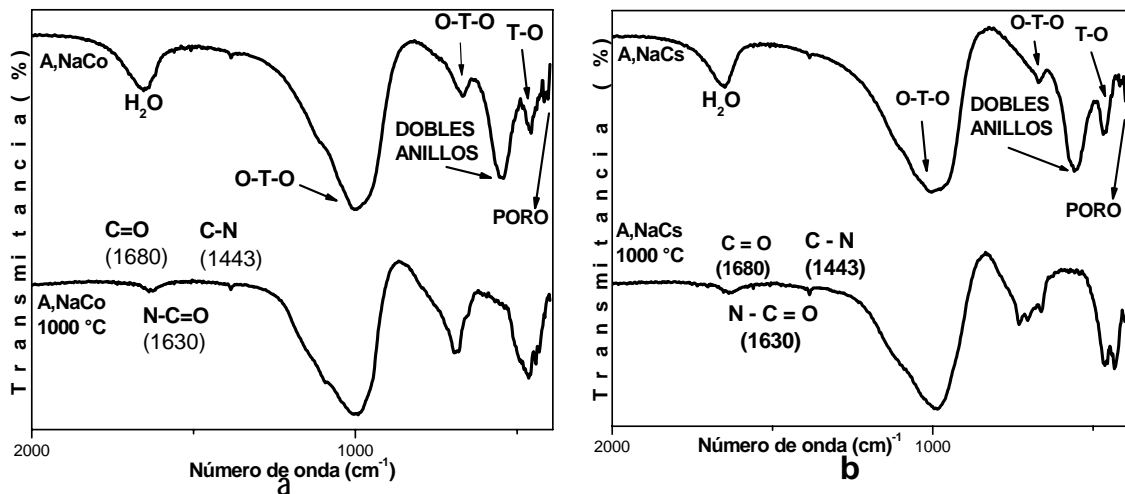


Figura 8. Espectros IR de a) A,NaCo no tratada y A,NaCo tratada por combustión a  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  y b) A,NaCs no tratada y A,NaCs tratada por combustión a  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ .

En las muestras A,NaCo y A,NaCs sin tratamiento se pueden observar las bandas de vibración internas de los tetraedros como las vibraciones externas de los enlaces, Figura 8. Cuando estas muestras se tratan por combustión a  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  las bandas se modifican, la del agua disminuyó en intensidad ( $1600 \text{ cm}^{-1}$ ), en cambio las bandas de estiramiento simétrico ( $820 - 750 \text{ cm}^{-1}$ ) y la banda típica de los dobles anillos (D4R) de esta zeolita

(500-650  $\text{cm}^{-1}$ ) desaparecieron, lo que confirma que la red zeolítica se destruyó en ambas muestras.

### 3.1.2.3 Análisis termogravimétrico (ATG)

La pérdida de peso de la zeolita A intercambiada con  $\text{Co}^{2+}$  o  $\text{Cs}^+$  durante el calentamiento de 25 a 1000  $^{\circ}\text{C}$  se presenta en la Figura 9.

Desde la temperatura ambiente hasta aproximadamente 200  $^{\circ}\text{C}$ , se comprueba la pérdida de agua (18 %) y a partir de esta temperatura se mantiene constante la masa de la zeolita A,NaCo. En el caso de la muestra A,NaCs de 25 a 200  $^{\circ}\text{C}$  hay una pérdida de agua de 15 % y se llevó a cabo aproximadamente a los 90  $^{\circ}\text{C}$ , como se ve en la Figura 9. La estabilidad térmica de las zeolitas depende del catión intercambiado, entre otros factores, como se observa el comportamiento de la muestra intercambiada con  $\text{Co}^{2+}$  es distinto de la intercambiada con  $\text{Cs}^+$ , en la muestra A,NaCs hay un pico en 950  $^{\circ}\text{C}$  que no aparece en la muestra A,NaCo y que posiblemente se debe al colapso de la estructura cristalina.

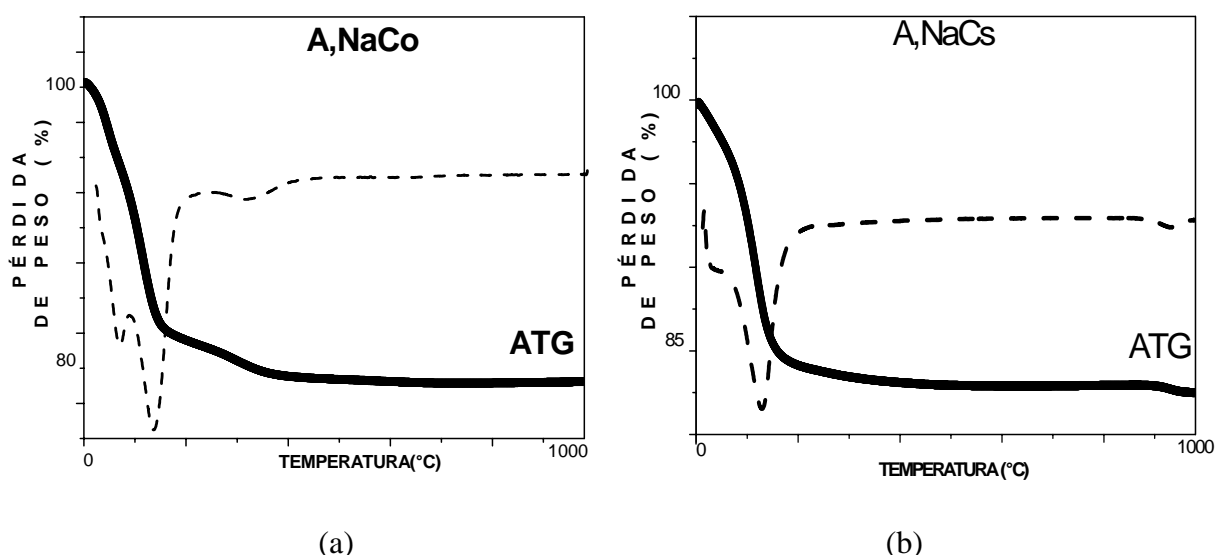


Figura 9. Análisis termogravimétrico de a) A,NaCo y b) A,NaCs.



### 3.1.2.4. Microscopia electrónica de barrido y microanálisis elemental (MEB - EDS)

La zeolita A sódica tiene un tamaño de partícula promedio de 3  $\mu\text{m}$ , como se observa en la Figura 10, la distribución, sin embargo, va de 1 a 5  $\mu\text{m}$ . La forma de las partículas se imagina cúbica como es de esperarse en la zeolita A, los bordes se encuentran redondeados. Sobre algunas superficies lisas y planas hay pocos agregados en cambio sobre otros cristales de zeolita se comprueba la presencia de pequeños aglomerados globulares.

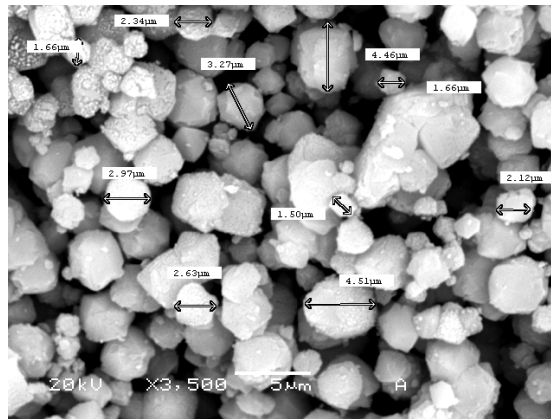


Figura 10. Imagen de MEB de la zeolita A,Na.

La Figura 11 compara las muestras A,NaCo tratadas térmicamente y por combustión a 1000  $^{\circ}\text{C}$ . En la muestra A,NaCo tratada térmicamente, el calor liberado durante el tratamiento provocó que se formaran aglomerados de tamaños mayores en promedio a 5  $\mu\text{m}$ . La imagen de MEB corresponde a un material homogéneo no facetado con las superficies lisas y redondeadas. Las diferentes tonalidades pueden corresponder a los óxidos que se determinaron por la técnica de difracción de rayos X como son la nefelina y el  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ . Además, se puede observar también la presencia de material amorfo

Figura 11 (a). En la muestra tratada por combustión, se observa un compuesto de morfología cúbica de tamaños menores a  $5\ \mu\text{m}$  que posiblemente corresponda a la carnegieita y también se ve la presencia de aglomerados de diversos tamaños y formas. Las diferentes tonalidades están asociadas tal vez al óxido  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  que se identificó mediante DRX. Las superficies en la muestra Figura 11 (b) son más rugosas en comparación con las tratadas térmicamente, lo que es de esperarse por que las condiciones de tratamiento no fueron las mismas.

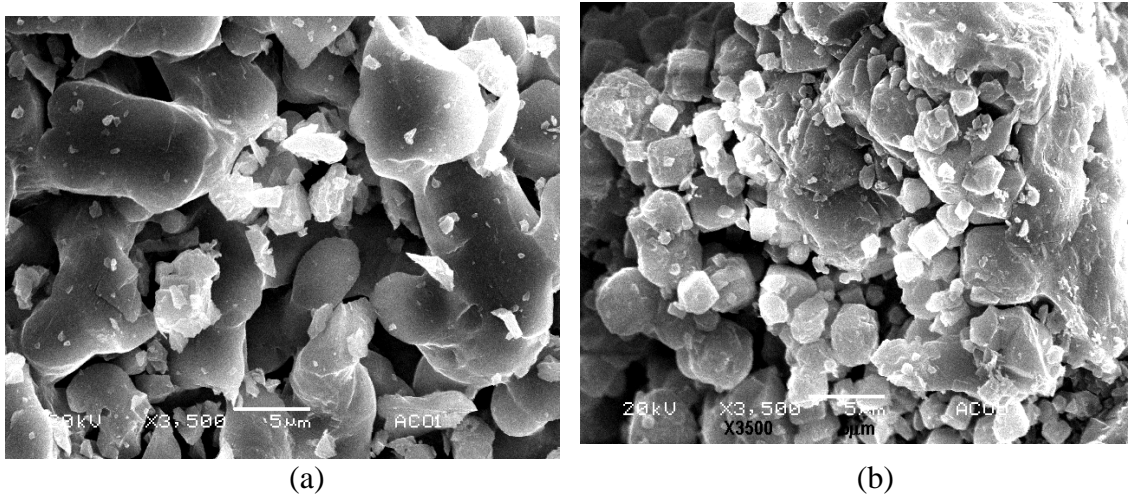


Figura 11. Imágenes de MEB de A,NaCo a  $1000\ \text{°C}$  a) tratada térmicamente, b) tratada por combustión.

La Figura 12 compara las micrografías de A,NaCs tratadas térmicamente y por combustión a  $1000\ \text{°C}$ . Se comprueba que la morfología de los materiales resultantes difieren por completo de los de la Figura 11 debido entre otros factores al catión intercambiado que influye en las propiedades de las zeolitas.

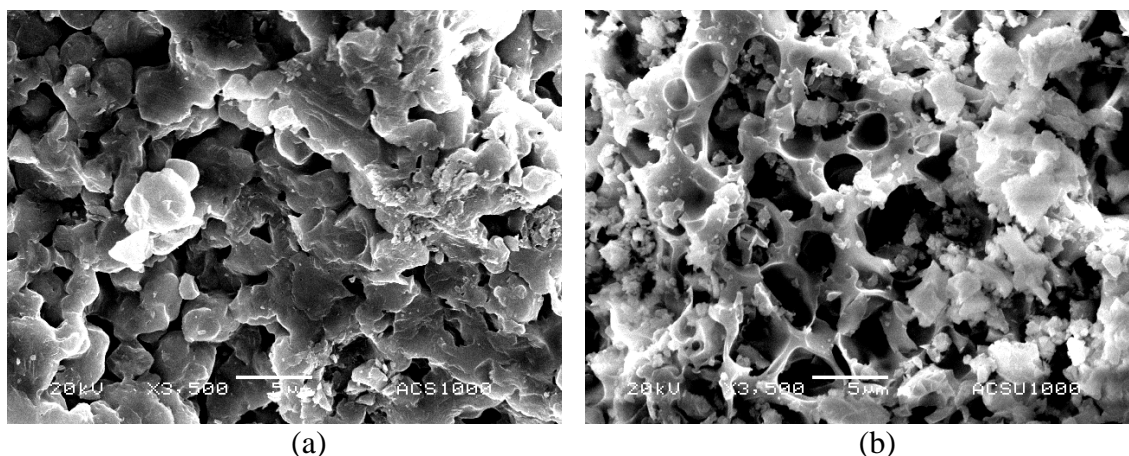


Figura 12. Imágenes de MEB de A,NaCs a 1000 °C a) tratada térmicamente, b) tratada por combustión.

En la muestra A,NaCs tratada térmicamente a 1000 °C se adivina aún la forma cúbica de los cristales de la zeolita parcialmente destruida que se asocian entre sí para formar una red macroporosa. Las superficies parecen ásperas y los óxidos formados durante el tratamiento están presentes posiblemente en los cambios de tonalidad superficial, Figura 12 (a). En cambio la morfología de la misma muestra tratada por combustión, Figura 12 (b), es muy diferente, se formaron poros de distintos tamaños y que aparecieron probablemente por la fuga de gases durante la reacción. Parece que pertenece a un sólo aglomerado con hoyos de tamaños hasta de 5  $\mu\text{m}$  y además, se observa material que no tienen forma definida, de tamaño menor a 5  $\mu\text{m}$  e independiente del aglomerado.

Por otro lado se compararon las muestras A,NaCo tratada por combustión a 750 °C que resultó ser de color negro con aquella tratada por combustión a 1000 °C que fue de color azul gris para explicar la diferencia de colores. Por medio de la técnica EDS se analizaron estas muestras y se encontró que la muestra A,NaCo tratada por combustión a 750 °C (Figura 13) tenía 8 % ( $\pm 10$ ) de carbono aunque por medio de la técnica de

DRX no se había detectado la presencia de ningún compuesto cristalino de carbono y que influyera en el color obtenido en la muestra, mientras que en la calentada a 1000 °C no se observó carbono (Figura 14).

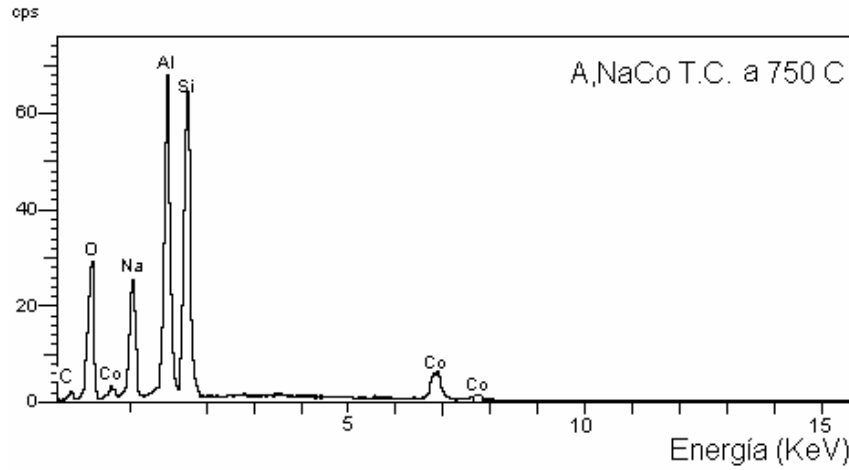


Figura 13. Análisis por EDS de la muestra A,NaCo tratada por combustión a 750 °C.

El color azul gris que tenía la muestra A,NaCo posiblemente se debe al óxido  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  que se identificó por DRX y que según la bibliografía es de color azul intenso.

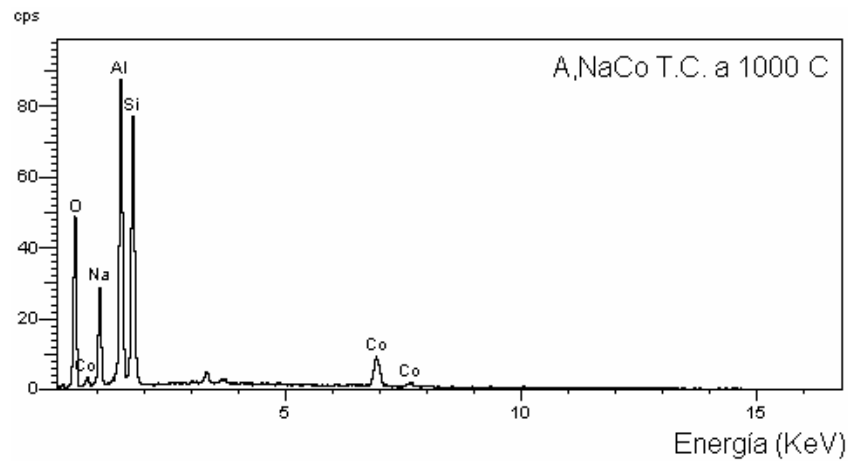


Figura 14. Análisis por EDS de la muestra A,NaCo tratada por combustión a 1000 °C.

### 3.1.2.5 Inmovilización de $\text{Co}^{2+}$ y $\text{Cs}^+$

Con el propósito de medir la inmovilización del  $\text{Co}^{2+}$  y  $\text{Cs}^+$ , las muestras A,NaCo y A,NaCs se sometieron al proceso de lixiviación con una solución de NaCl 1N. El  $\text{Co}^{2+}$  y  $\text{Cs}^+$  lixiviados fueron analizados por activación neutrónica.

El  $\text{Co}^{2+}$  lixiviado de las muestras A,NaCo no tratadas fue de  $10.7 \pm 1.05$  %, pero en las muestras tratadas térmicamente (T.T.) o por combustión (T.C.) los valores fueron mucho más bajos, Figura 15. Los porcentajes de  $\text{Co}^{2+}$  lixiviado en las muestras con uno u otro tratamiento fueron similares para las mismas temperaturas tomando en cuenta el margen de error experimental. En general, conforme aumenta la temperatura de tratamiento disminuye la desorción del catión cobalto. El porcentaje de  $\text{Co}^{2+}$  lixiviado en las muestras T.C. ( $1.2 \pm 0.78$  %) a  $1000$  °C es ligeramente mayor que para las muestras T.T ( $0.72 \pm 0.29$  %) a la misma temperatura.

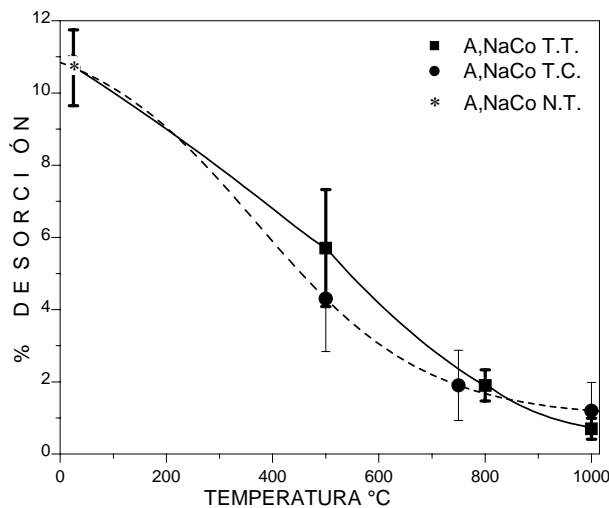


Figura 15. Desorción del  $\text{Co}^{2+}$  en las muestras A,NaCo no tratadas (N.T.), tratadas térmicamente (T.T.) durante 3 horas y tratadas por combustión (T.C.).

Por otro lado, el  $\text{Cs}^+$  lixiviado de la muestra A,NaCs fue de  $62.0 \pm 2.50 \%$ , en cambio en las muestras tratadas térmicamente y por combustión a temperaturas de 750 y 1000 °C los valores decrecen a menos del 10 %, Figura 16. Además, en general, conforme aumenta la temperatura de tratamiento disminuye la lixiviación de  $\text{Cs}^+$ . El porcentaje de  $\text{Cs}^+$  lixiviado en las muestras T.T. a 1000 °C ( $2.3 \pm 0.38 \%$ ) es ligeramente mayor que para las muestras T.C. a la misma temperatura ( $1.4 \pm 0.18 \%$ ).

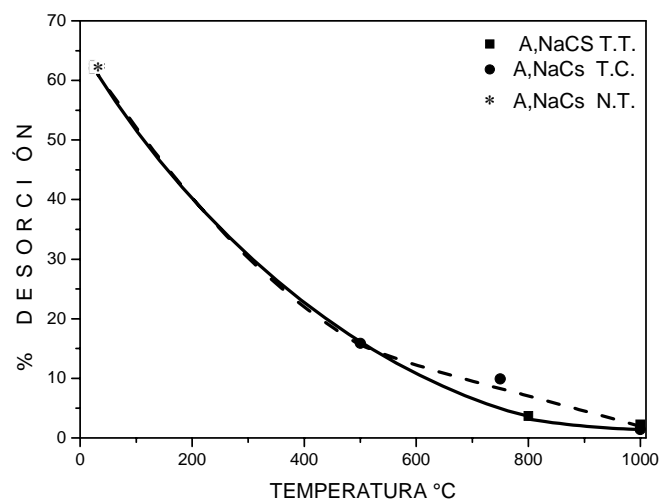


Figura 16. Desorción del  $\text{Cs}^+$  en las muestras A,NaCs no tratadas (N.T.), tratadas térmicamente (T.T.) durante 3 horas y tratadas por combustión (T.C.).

## 3.2 Zeolita X

### 3.2.1 Contenido de $\text{Co}^{2+}$ o $\text{Cs}^+$ en zeolita X

La capacidad total de intercambio de esta zeolita hidratada es de 4.7 meq/g, según reporta Breck [1984] depende de la composición química y de las impurezas. Por análisis por activación neutrónica se determinó que, en las condiciones de este trabajo,

se intercambió aproximadamente 1 meq de  $\text{Co}^{2+}$  o  $\text{Cs}^+$ / g de zeolita, Tabla 5, por la misma razón mencionada antes en la sección 3.1.1.

Muestras	$\text{Co}^{2+}$ (meq/g)	$\text{Cs}^+$ (meq/g)
X,NaCo	1.180	
X,NaCs		1.337

Tabla 5. Contenido de  $\text{Co}^{2+}$  y  $\text{Cs}^+$  en la zeolita X después del intercambio. La desviación estándar es de 1%.

### 3.2.2 Caracterización

#### 3.2.1.1 Difracción de rayos X (DRX)

Los patrones de difracción de la zeolita X intercambiada con  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Co}^{2+}$  o  $\text{Cs}^+$  se comparan en la Figura 17. En todos los patrones de difracción se comprueba que las muestras son en su mayoría cristalinas y que no se forman otros compuestos con el intercambio.

Los valores del parámetro de red de las muestras X,Na; X,NaCo; X,NaCs con estructura cristalina cúbica resultaron ser  $2.504 \pm 0.005$ ,  $2.502 \pm 0.003$  y  $2.505 \pm 0.002$  nm, respectivamente.

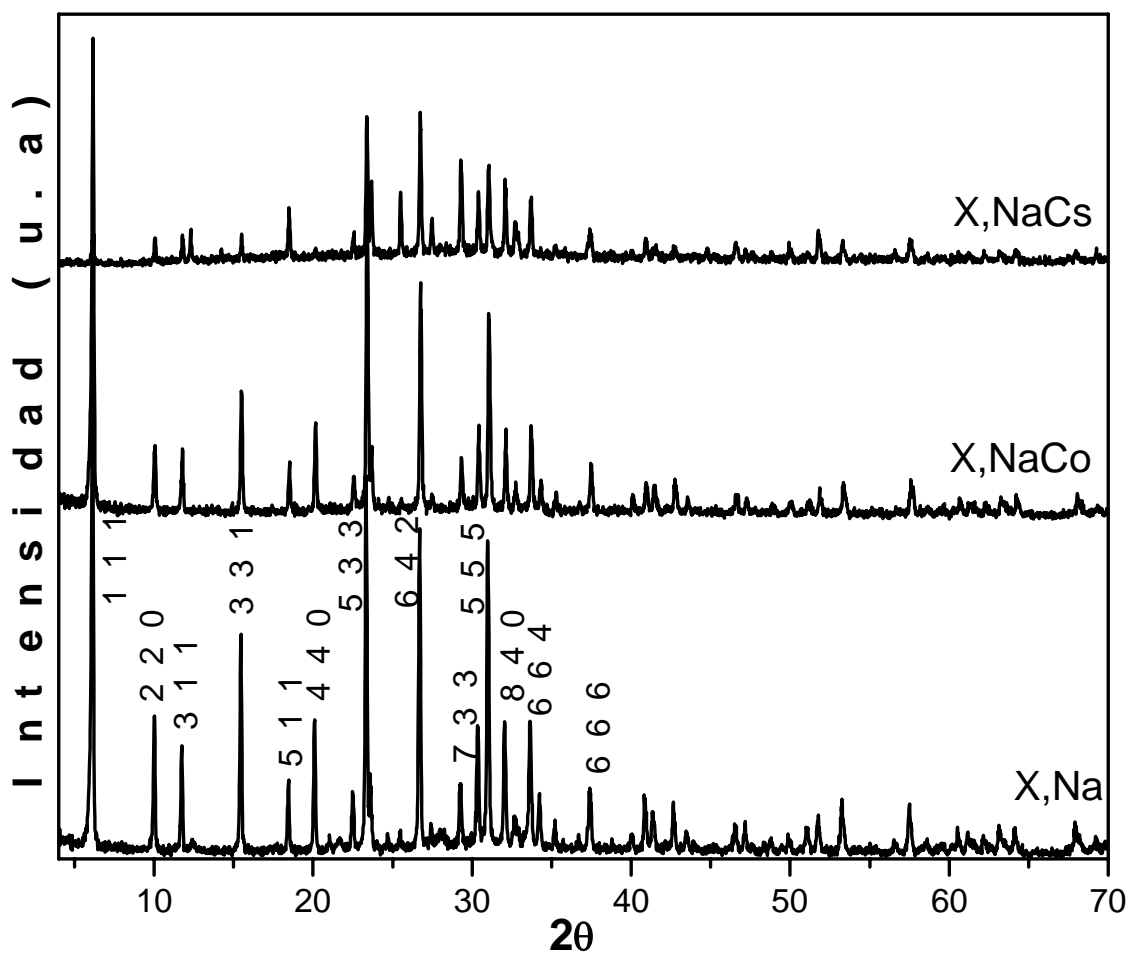


Figura 17. Patrones de difracción de rayos X de las muestras X,Na; X,NaCo y X,NaCs.

En la muestra X,Na T.T. a 800°C se identificó un alto porcentaje de zeolita X (75 %), así como una fracción de material amorfo (25 %). En cambio, en la muestra X,NaCo T.T. a 800 °C sólo se formó un compuesto amorfo (100 %). En la muestra X,NaCs T.T. a 800 °C se identificaron la zeolita original (66 %) y un material amorfo (34 %). El color de las muestras sódicas e intercambiadas con Cs<sup>+</sup> T.T. a 800 °C fue siempre blanco, en cambio la muestra X,NaCo a esta temperatura resultó de color azul gris claro (Figura 18).



## TRATAMIENTO TÉRMICO

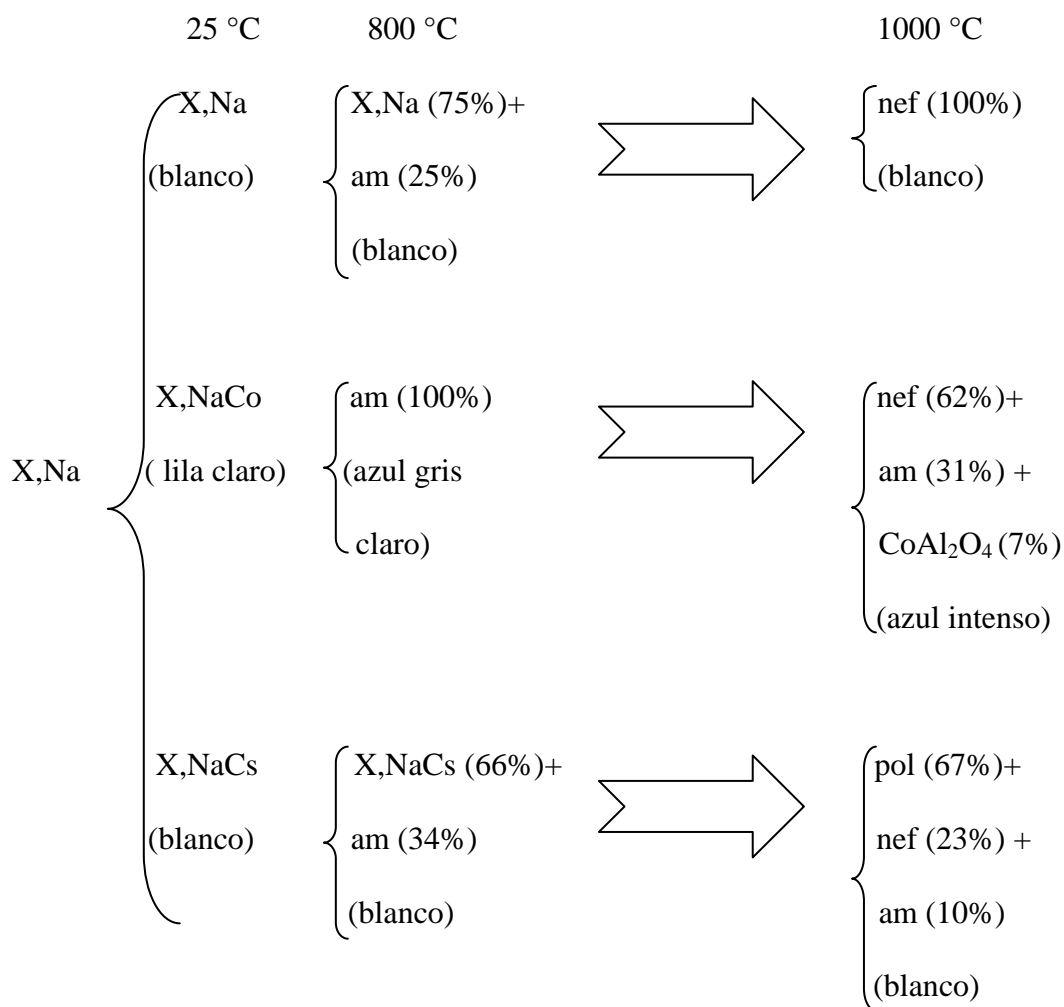


Figura 18. Compuestos identificados por difracción de rayos X de las muestras X,Na; X,NaCo y X,NaCs después del tratamiento térmico (T.T.) y color de las muestras resultantes.

En la muestra X,Na T.T. a 1000 °C sólo se formó nefelina (100 %). Por otro lado los compuestos de la muestra X,NaCo T.T. a 1000 °C fueron nefelina (62 %), material amorfo (31%) y CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (7%), ver Figura 18. Los compuestos de X,NaCs T.T. a 1000 °C fueron polucita (67%), nefelina (23 %) y material amorfo (10%). La única muestra

que cambió de color fue la X,NaCo T.T. a 1000 °C, se volvió de color azul intenso, Figura 18.

En la muestra X,Na T.C. a 750 °C se identificó material amorfo (74 %), zeolita original (18 %) y 8 % de un compuesto cristalino no identificado. En cambio en la muestra X,NaCo T.C. a 750 °C, se identificó un compuesto amorfo (52 %), zeolita (42 %),  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (5 %) y  $\text{CoO}$  (1%). Los compuestos presentes en X,NaCs T.C. a 750 °C, fueron material amorfo (72 %), zeolita X (24 %) y el 4 % de un compuesto cristalino no identificado. Los colores en estas muestras fueron diferentes, beige, negro y crema claro para X,Na; X,NaCo y X,NaCs respectivamente, Figura 19.

En la muestra X,Na T.C. a 1000 °C se formó material amorfo (76 %), nefelina (14 %) y aluminosilicato sódico hidratado (10 %). En la muestra X,NaCo T.C. a 1000 °C se encontró compuesto amorfo (60 %), cobalto metálico (30 %) y  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  (10 %). La muestra X,NaCs T.C. a 1000 °C, resultó estar formada por un compuesto amorfo (76 %), polucita (14 %), nefelina (7 %) y cuarzo (3 %), Figura 19. El color de las muestras X,Na y X,NaCs no se modificó (blanco) a diferencia de la muestra X,NaCo que resultó ser negro oscuro.

## TRATAMIENTO POR COMBUSTIÓN

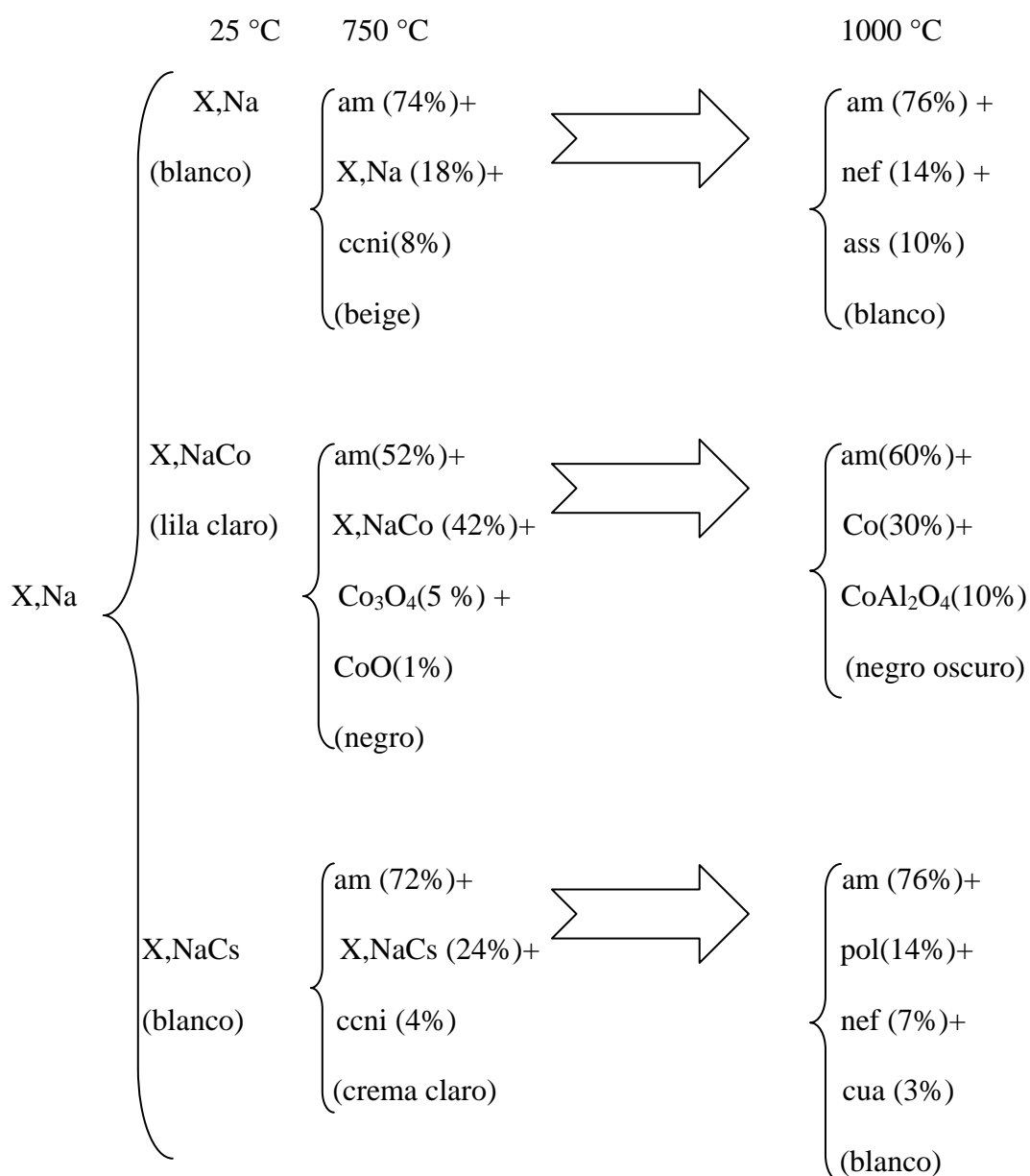


Figura 19. Compuestos identificados por difracción de rayos X de las muestras X,Na; X,NaCo y X,NaCs tratadas por combustión (T.C.) y color de las muestras resultantes.

### 3.2.2.2 Espectroscopia infrarroja por transformada inversa de Fourier

(FTIR)

Tal y como se mencionó para la zeolita A, los espectros IR de las muestras X,NaCo y X,NaCs se compararon con los espectros IR de las muestras T.C. a 1000 °C para asegurarnos de la ausencia de urea, Figura 20. Por otra parte, los resultados obtenidos por DRX, se pueden confirmar, ya que la banda de vibración típica de los dobles anillos (D6R) de esta zeolita ( $500-650\text{ cm}^{-1}$ ) no está presente en ninguna de las muestras tratadas por combustión, lo que muestra que la red zeolítica se destruyó totalmente en ambas muestras X,NaCo y X,NaCs T.C. a 1000 °C, Figura 20.

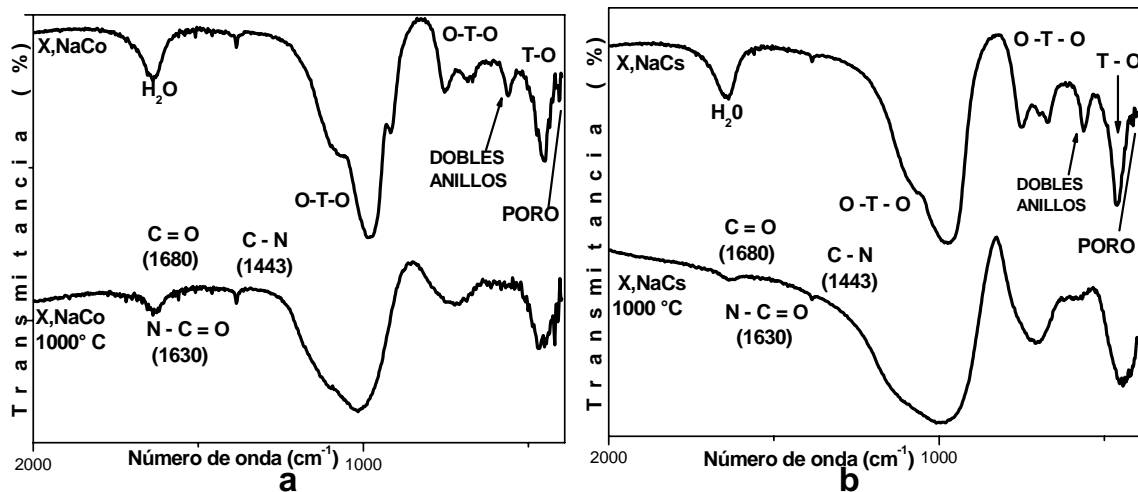


Figura 20. Espectros IR de a) X,NaCo sin tratamiento y X,NaCo tratada por combustión a 1000 °C y b) X,NaCs sin tratamiento y X,NaCs tratada por combustión a 1000 °C.

### 3.2.2.3 Análisis termogravimétrico (ATG)

En la Figura 21 se comparan las pérdidas de peso de las muestras X,NaCo y X,NaCs en función del calentamiento (25 a 1000 °C). La muestra X,NaCo pierde agua (20 %) a partir de la temperatura ambiente hasta aproximadamente 200 °C y a partir de esta temperatura la masa de la zeolita se mantiene constante, Figura 21 (a). La muestra X,NaCo tiene un pico intenso y ancho en 125 °C y otro pequeño en 860 °C que correspondería posiblemente, este último, a la transformación de la nefelina.

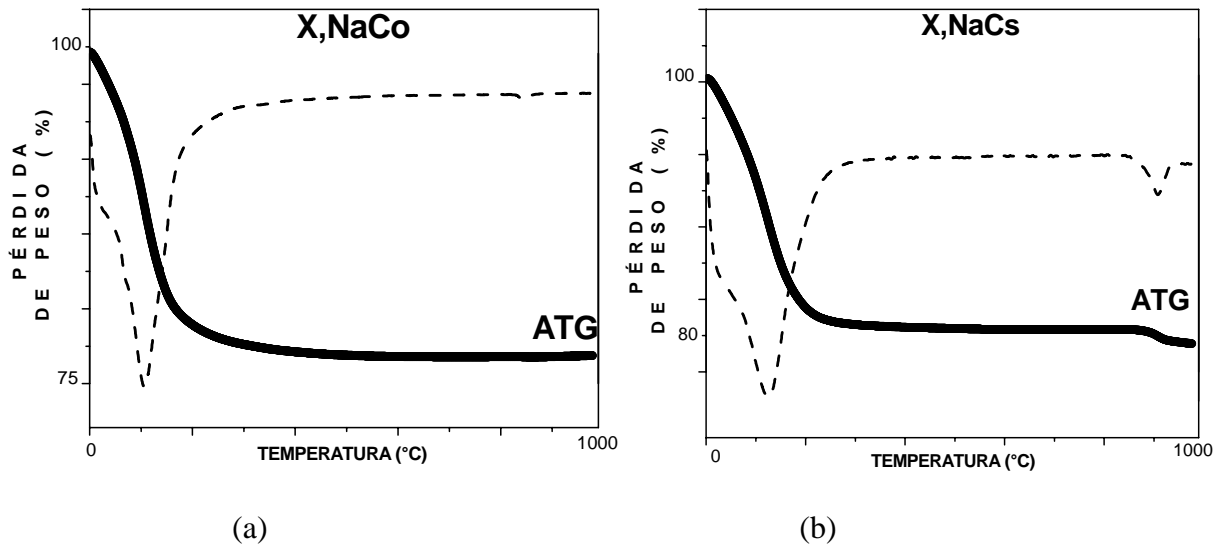


Figura 21. Análisis termogravimétrico (ATG) de a) X,NaCo y b) X,NaCs.

En el caso de la muestra X,NaCs, la pérdida de agua es de 20 % y se lleva a cabo de 25 a 250 °C. En esta muestra se observan dos picos, uno está en 150 °C y el otro en 932 °C, Figura 21 (b), este último también podría estar relacionado con la transformación de la polucita.

### 3.2.2.4 Microscopia electrónica de barrido y microanálisis elemental (MEB – EDS)

La zeolita X sódica tiene un tamaño de partícula promedio menor de 4  $\mu\text{m}$  y los tamaños van de 1 a 6  $\mu\text{m}$  como se observa en la Figura 22. La forma de las partículas es cúbica a menudo facetada. Sobre las superficies lisas y planas hay agregados de tamaño inferior a 1  $\mu\text{m}$ . Algunos no tienen forma definida y seguramente son de estructura no cristalina ya que sus picos no aparecen en los difractogramas, probablemente  $\text{SiO}_2$ . Así todo su porcentaje es bajo y por eso no se comprueba un pico ancho de  $5^\circ$  a  $40^\circ$  como cuando existe un porcentaje alto de material amorfo.

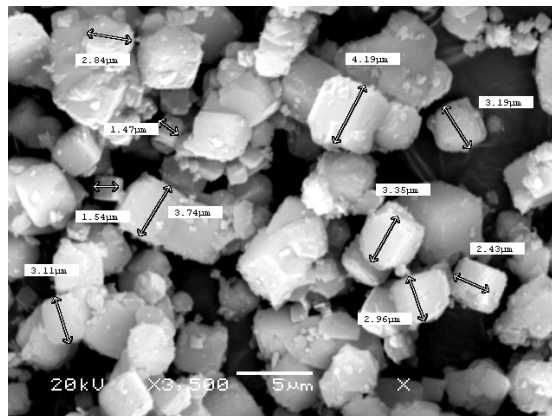
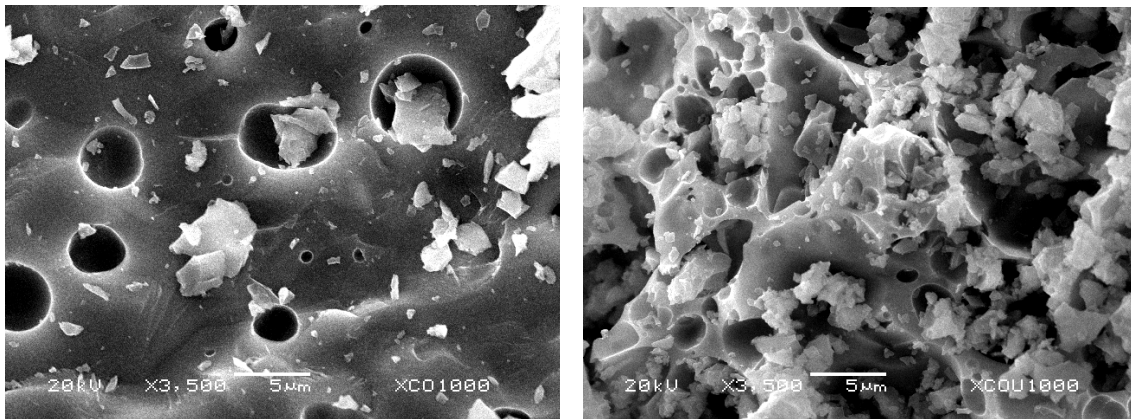


Figura 22. Imagen de MEB de la zeolita X,Na.

La morfología de la muestra X,NaCo tratada térmicamente a 1000  $^\circ\text{C}$  resultó ser homogénea y lisa. En la superficie se observó la presencia de algunos cráteres de diámetros entre 3-5  $\mu\text{m}$ , en general en forma circular, probablemente se formaron debido a la salida de gases porque este material evidentemente se fundió, Figura 23. Esta morfología es típica de un material amorfo (vítreo), además, se comprobó la presencia de pequeños cristales facetados, seguramente de nefelina tal y como se

observa en los patrones de DRX. Hay que recalcar que la cantidad de nefelina determinada por DRX es de 62 %, este porcentaje no es lo que revela esta micrografía. Explicamos la diferencia a que la nefelina está seguramente ocluida en la masa vítrea. En la muestra tratada por combustión (b) se observa mayoritariamente material amorfo, como se determinó por difracción de rayos X (60%). Se comprueba también la presencia de cráteres como en el caso de la muestra tratada térmicamente, aunque aquí en mucho mayor número y con una gran variedad de tamaños (1 a 5  $\mu\text{m}$ ). Existe material dentro o entre los hoyos que por su morfología corresponden posiblemente al óxido de cobalto  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  y al Co metálico determinado por DRX.



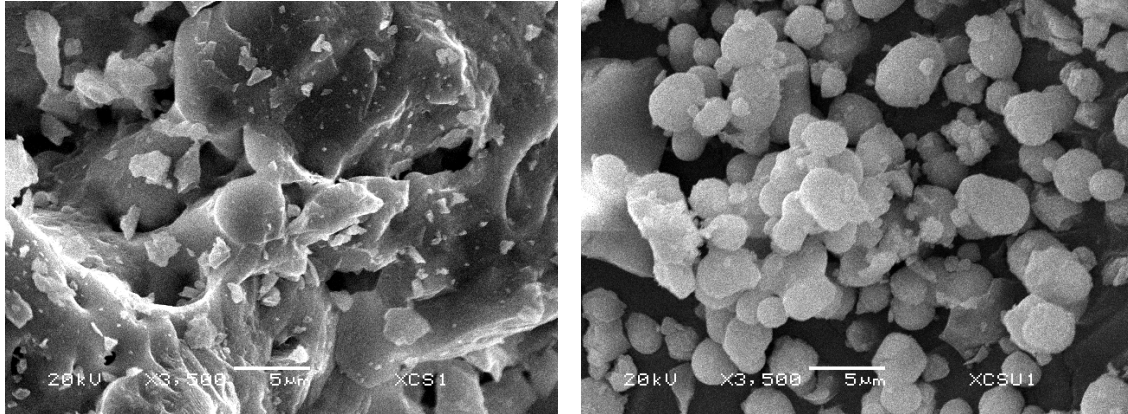
(a)

(b)

Figura 23. Imágenes de MEB de X,NaCo a 1000 °C a) tratada térmicamente, b) tratada por combustión.

En la Figura 24 se comparan las muestras X,NaCs tratadas térmicamente y por combustión a 1000 °C. La superficie de la muestra X,NaCs T.T. es relativamente homogénea y rugosa. Su morfología así como los patrones de DRX apunta a que se trata de nefelina y polucita. En el caso de la muestra tratada por combustión la mayoría de las partículas tienen una forma casi esférica, de distintos tamaños, en general no mayores

de 5  $\mu\text{m}$ , Figura 24 (b), y algunos parece que están unidos aunque por el poco tiempo de tratamiento posiblemente no se formaron aglomerados como en el caso del tratamiento térmico.



(a)

(b)

Figura 24. Imágenes de MEB de X,NaCs a 1000 °C a) tratada térmicamente, b) tratada por combustión.

Con el propósito de explicar el color negro de las muestras X,NaCo tratadas por combustión a 750 °C (negro) y a 1000 °C (negro oscuro), se utilizó la técnica EDS (Espectroscopia de dispersión de energía de rayos X). Se obtuvo aproximadamente 11 y 10 % ( $\pm 10$ ) de carbono respectivamente, aunque con la técnica de DRX no se encontró la presencia de este elemento porque seguramente se encuentra como carbono amorfo (Figura 25 y 26).



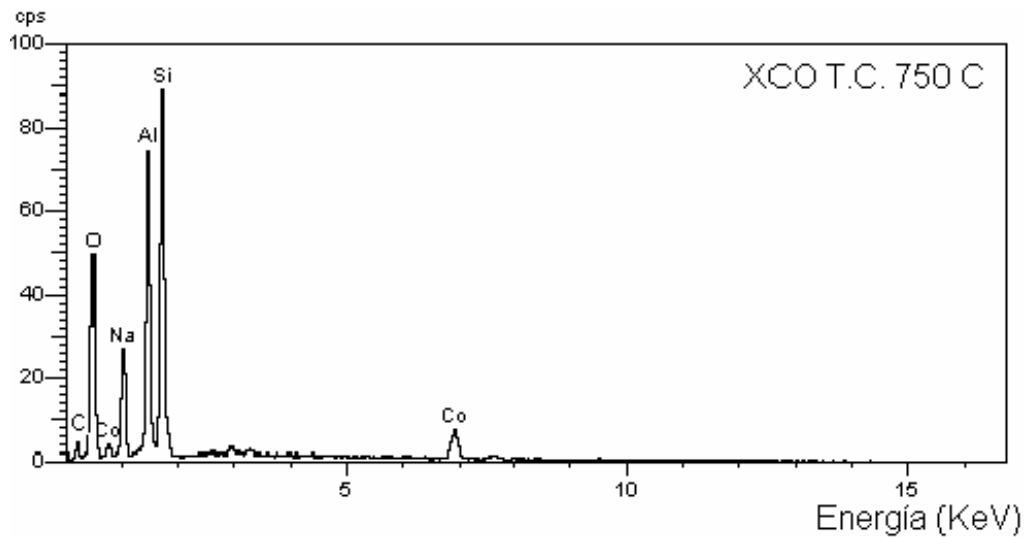


Figura 25. Análisis por EDS de la muestra X,NaCo tratada por combustión a 750 °C.

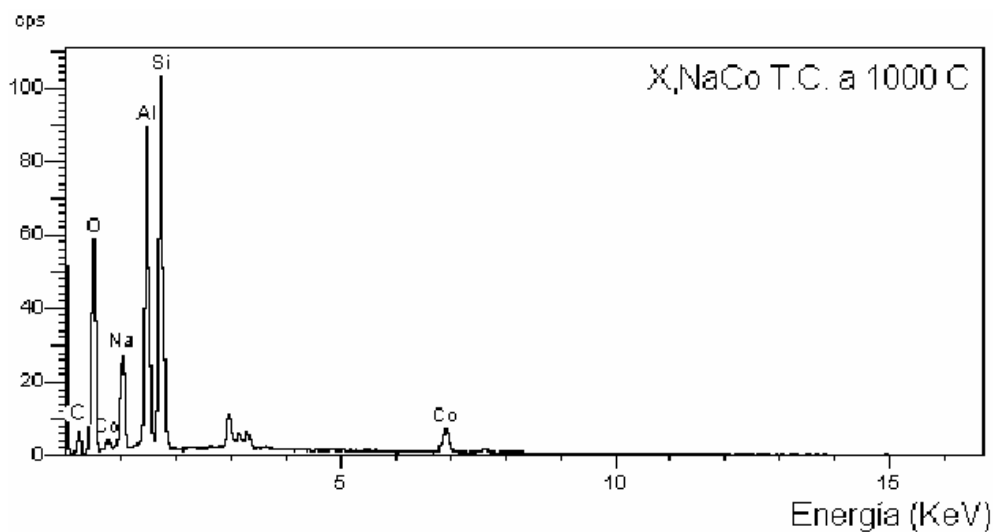


Figura 26. Análisis por EDS de la muestra X,NaCo tratada por combustión a 1000 °C.

### 3.2.2.5. Inmovilización de $\text{Co}^{2+}$ y $\text{Cs}^+$

Con el propósito de medir la inmovilización de  $\text{Co}^{2+}$  y de  $\text{Cs}^+$ , las muestras X,NaCo y X,NaCs se sometieron al proceso de lixiviación con una solución de NaCl 1N. El  $\text{Co}^{2+}$  y de  $\text{Cs}^+$  lixiviados fueron analizados por activación neutrónica.

El  $\text{Co}^{2+}$  lixiviado de la muestra X,NaCo fue de  $32.7 \pm 2.35 \%$ , pero en las muestras tratadas térmicamente o por combustión, los valores fueron mucho más bajos, Figura 27. En general conforme aumenta la temperatura de tratamiento disminuye la desorción del  $\text{Co}^{2+}$ . El porcentaje de  $\text{Co}^{2+}$  lixiviado en las muestras T.C. a  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  ( $2.2 \pm 0.71 \%$ ) es mayor que en las muestras T.T. a la misma temperatura ( $0.3 \pm 0.26 \%$ ).

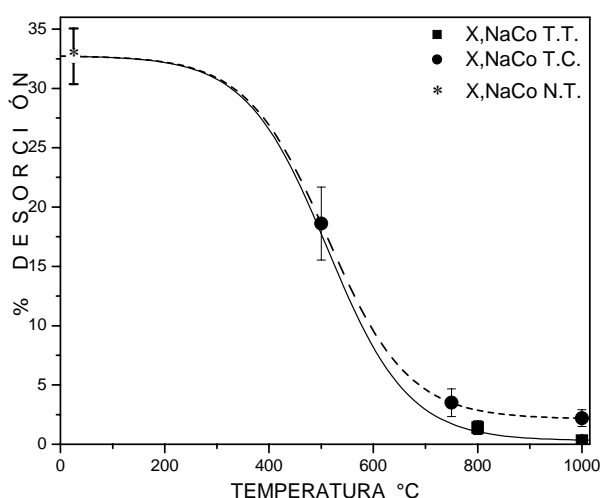


Figura 27. Desorción del  $\text{Co}^{2+}$  en las muestras X,NaCo no tratadas (N.T.), tratadas térmicamente (T.T.) durante 3 horas y tratadas por combustión (T.C.).

Por otro lado, el  $\text{Cs}^+$  lixiviado de la muestra X,NaCs fue  $75.3 \pm 3.32 \%$ , pero en las muestras T.T. o T.C. a  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  los valores decrecen a menos de  $2 \%$ , Figura 28. Nótese que el porcentaje de  $\text{Cs}^+$  lixiviado en las muestras T.T. ( $0.4 \pm 0.22 \%$ ) a  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  fue la cuarta parte de la cantidad de  $\text{Cs}^+$  lixiviado en las muestras T.C. ( $1.6 \pm 0.19 \%$ ).

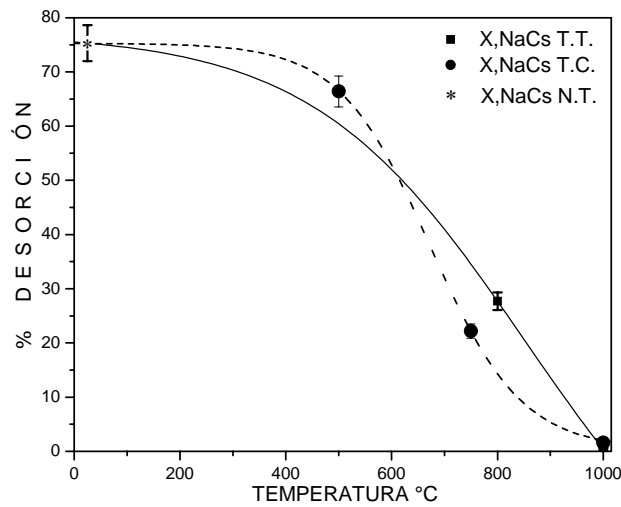


Figura 28. Desorción del Cs<sup>+</sup> en las muestras X,NaCs no tratadas (N.T.), tratadas térmicamente (T.T.) durante 3 horas y tratadas por combustión (T.C.).

### 3.3 Clinoptilolita

#### 3.3.1 Contenido de Co<sup>2+</sup> o Cs<sup>+</sup> en clinoptilolita

La capacidad total de intercambio de la clinoptilolita hidratada es de 2.2 meq/g [Bish, 2001]. La diferencia entre la capacidad total y la capacidad de intercambio de las muestras C,NaCo y C,NaCs encontrada en esta investigación, es la capacidad de intercambio de los cationes Na<sup>+</sup> o de las impurezas que esta tenga esta zeolita natural. La cantidad de Co<sup>2+</sup> y de Cs<sup>+</sup> intercambiado en nuestras condiciones se presenta en la Tabla 6, en nuestro caso la clinoptilolita retiene casi 7 veces más meq de Cs<sup>+</sup> que de Co<sup>2+</sup> demostrándose por un lado su alta afinidad por el ión de cesio a menudo mencionada en la bibliografía [Erdem, 2004] y por el otro que el cobalto forma complejos hexa hidratados que por su tamaño (0.680 nm) [Richens y Chem, 1997] no

acceden a los sitios de intercambio. Por lo tanto, el cobalto retenido esta adsorbido a las caras de los cristales de zeolita únicamente.

Muestras	Co <sup>2+</sup> (meq/g)	Cs <sup>+</sup> (meq/g)
C,NaCo	0.162	
C,NaCs		1.072

Tabla 6. Contenido de Co<sup>2+</sup> y Cs<sup>+</sup> en la clinoptilolita después del intercambio. La desviación estándar es de 1%.

### 3.3.2 Caracterización

#### 3.3.2.1 Difracción de rayos X (DRX)

En la Figura 29 se comparan los patrones de difracción de la zeolita natural clinoptilolita intercambiada con Na<sup>+</sup>, Co<sup>2+</sup> o Cs<sup>+</sup>. Se puede observar que las muestras son cristalinas y que no se formaron otros compuestos con el intercambio; en las muestras CNa; C,NaCo y C,NaCs se identificó albita (21, 15 y 16 % respectivamente).

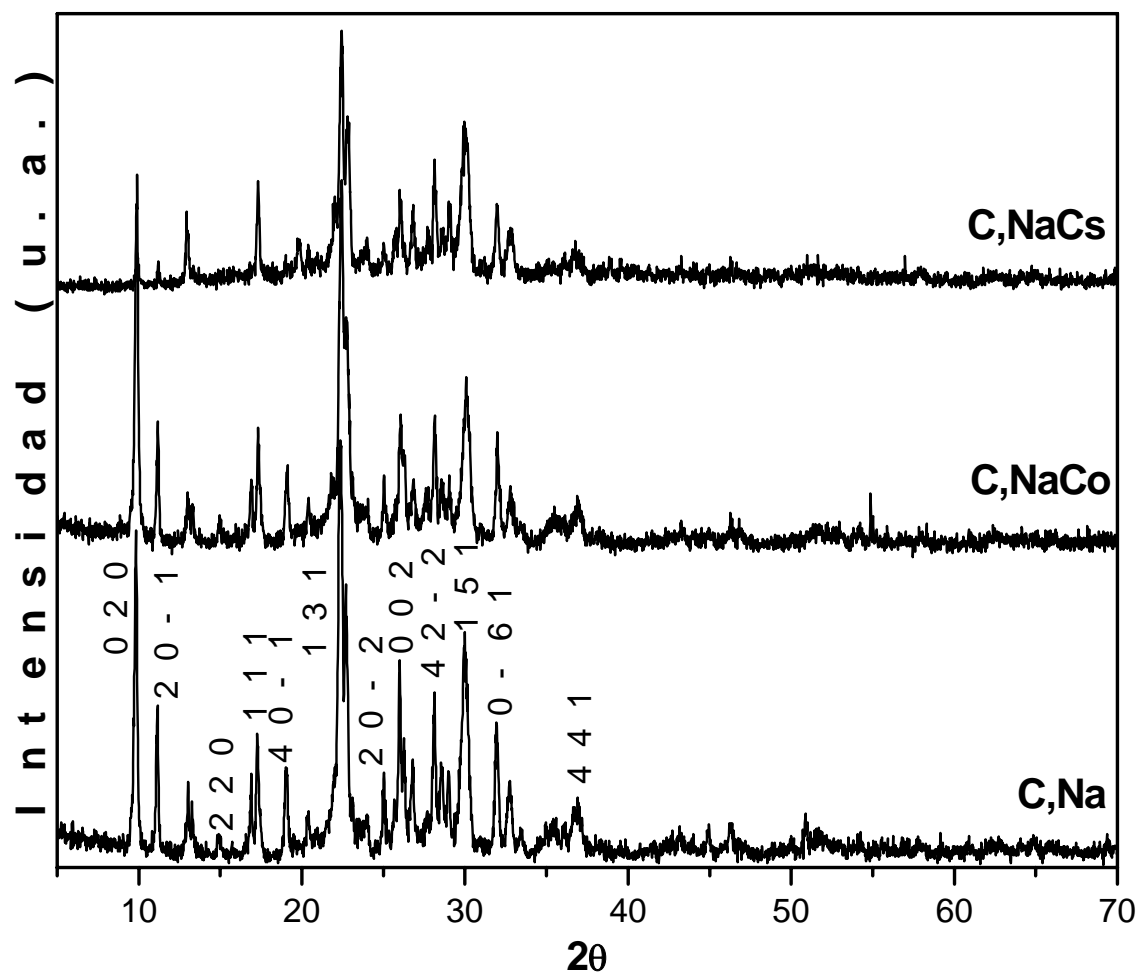


Figura 29. Patrones de difracción de rayos X de las muestras C,Na; C,NaCo y C,NaCs.

Los valores de los parámetros de red de las muestras C,Na; C,NaCo y C,NaCs de estructura monoclinica se presentan en la Tabla 7, no cambiaron significativamente después del intercambio del  $\text{Na}^+$  por  $\text{Co}^{2+}$  o por  $\text{Cs}^+$  dentro del rango de error experimental.

Muestras	a <sub>0</sub> (nm)	b <sub>0</sub> (nm)	c <sub>0</sub> (nm)	β (°)
C,Na	1.775±0.046	1.802±0.029	0.723±0.009	116.2±0.2
C,NaCo	1.776±0.023	1.804±0.028	0.740±0.010	116.1±0.1
C,NaCs	1.753±0.063	1.802±0.056	0.743±0.015	116.3±0.2

Tabla 7. Parámetros de red de las muestras C,Na; C,NaCo y C,NaCs.

En la muestra C,Na tratada térmicamente a 800°C, se mantuvo la estructura de la zeolita original (57 %), además, se encontró un compuesto amorfo (17 %), albita = alb [(Na,Ca), Al<sub>4</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>8</sub>], JCPDS tarjeta 20-0548] (15 %) y cuarzo (11 %), ver Figura 30. En cambio, en la muestra C,NaCo tratada térmicamente a 800 °C, los compuestos que se observaron fueron material amorfo (51 %), anortita = an [(Ca, Na)Al<sub>2</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>8</sub>], JCPDS tarjeta 20-0528] (25 %), clinoptilolita (20 %) y cuarzo (4 %). En la muestra C,NaCs tratada térmicamente a 800 °C se identificaron clinoptilolita (60 %) y anortita (40 %). Los colores en estas muestras no cambiaron (beige), sólo las tonalidades lo hicieron.

En la muestra C,Na tratada térmicamente a 1000 °C se formó un compuesto amorfo (68 %), = cristobalita = cr [(SiO<sub>2</sub>), JCPDS tarjeta 39-1425] (16 %), albita (13 %) y cuarzo (3 %). Por otro lado, en la muestra C,NaCo tratada térmicamente a 1000 °C se identificaron los siguientes compuestos: un compuesto amorfo (62 %), anortita (29 %) cuarzo (5%) y el 4 % de un compuesto cristalino no identificado. En cambio, en la muestra C,NaCs tratada térmicamente a 1000 °C, los compuestos que se obtuvieron fueron material amorfo (74 %), cristobalita (12%), albita (8 %), cuarzo (3 %) y el 3 % de un compuesto cristalino no identificado. Después de que se calcinaron las muestras C,Na; C,NaCo y C,NaCs a esta temperatura, sólo el color de la muestra C,NaCo cambió a negro, ver Figura 30.

## TRATAMIENTO TÉRMICO

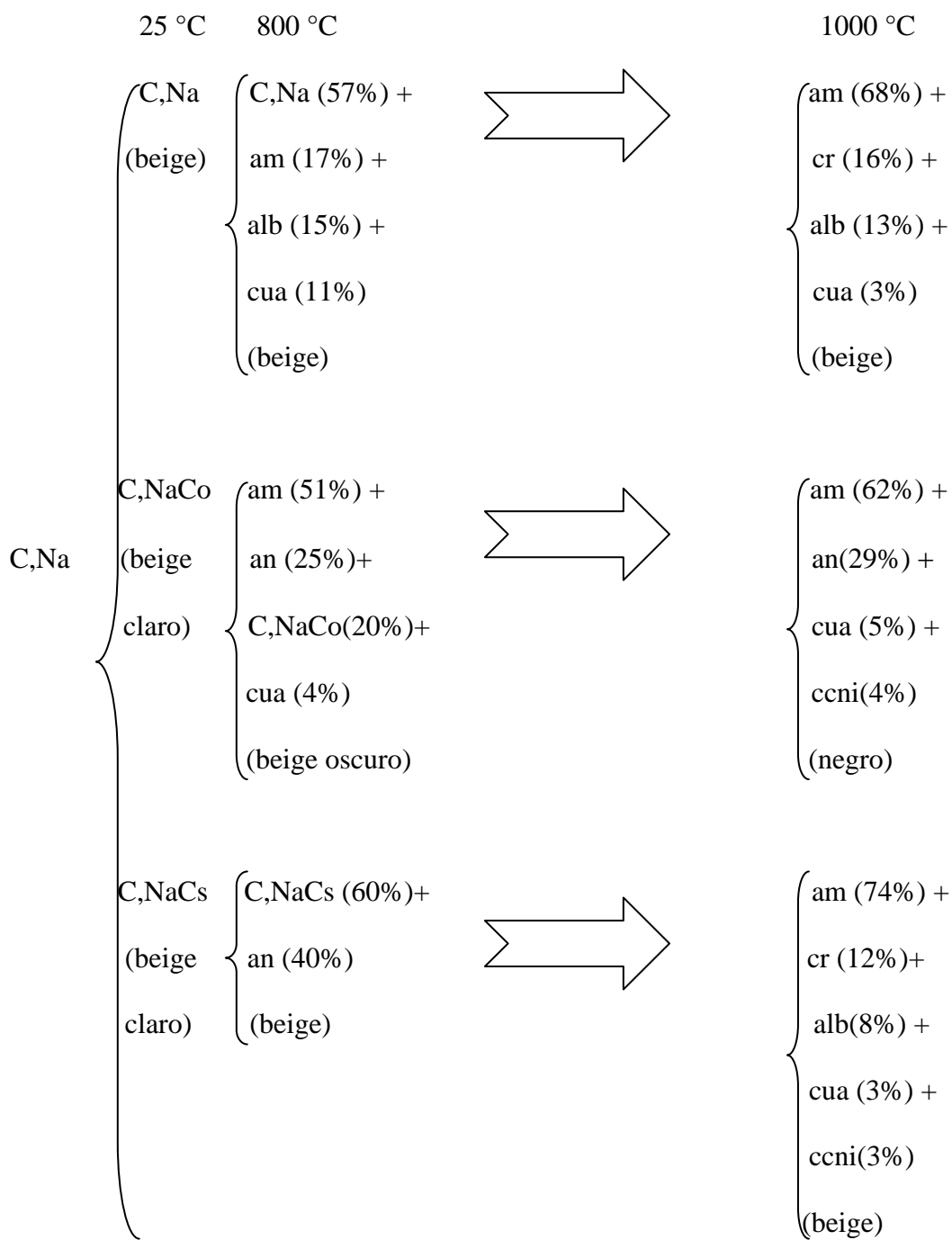


Figura 30. Compuestos identificados por difracción de rayos X de las muestras C,Na; C,NaCo y C,NaCs tratadas térmicamente (T.T.) y color de las muestras resultantes.

En la muestra C,Na tratada por combustión a 750 °C se observó clinoptilolita (78 %), albita (17 %) y cuarzo (5 %). En la muestra C,NaCo tratada por combustión a 750 °C se determinó la presencia de clinoptilolita (69%), albita (25 %) y material amorfo (6 %). En la zeolita C,NaCs tratada por combustión a 750 °C, se encontró clinoptilolita (78 %) en su mayor parte, aunque se encontró también 22 % de albita. Ninguna de estas muestras cambió de color, sólo de tonalidad, ver Figura 31.

Cuando las muestras se trataron por combustión a 1000 °C, aumentó el material amorfo en la C,Na en un 56 %, además de 22 % de albita, 17 % de cristobalita y 5 % de cuarzo; mientras que en la muestra C,NaCo el material amorfo fue de 53 %, además de cristobalita (22 %), albita (15 %) y cuarzo (10 %). En la muestra C,NaCs se identificó material amorfo en un 52 %, albita (25 %), clinoptilolita (17 %), cuarzo (4 %) y el 2% de un compuesto cristalino no identificado (ccni). La muestra C,NaCo T.C. a 1000 °C resultó de color gris beige y las otras muestras (C,Na; y C,NaCs) sólo cambiaron de tonalidad, Figura 31.



## TRATAMIENTO POR COMBUSTIÓN

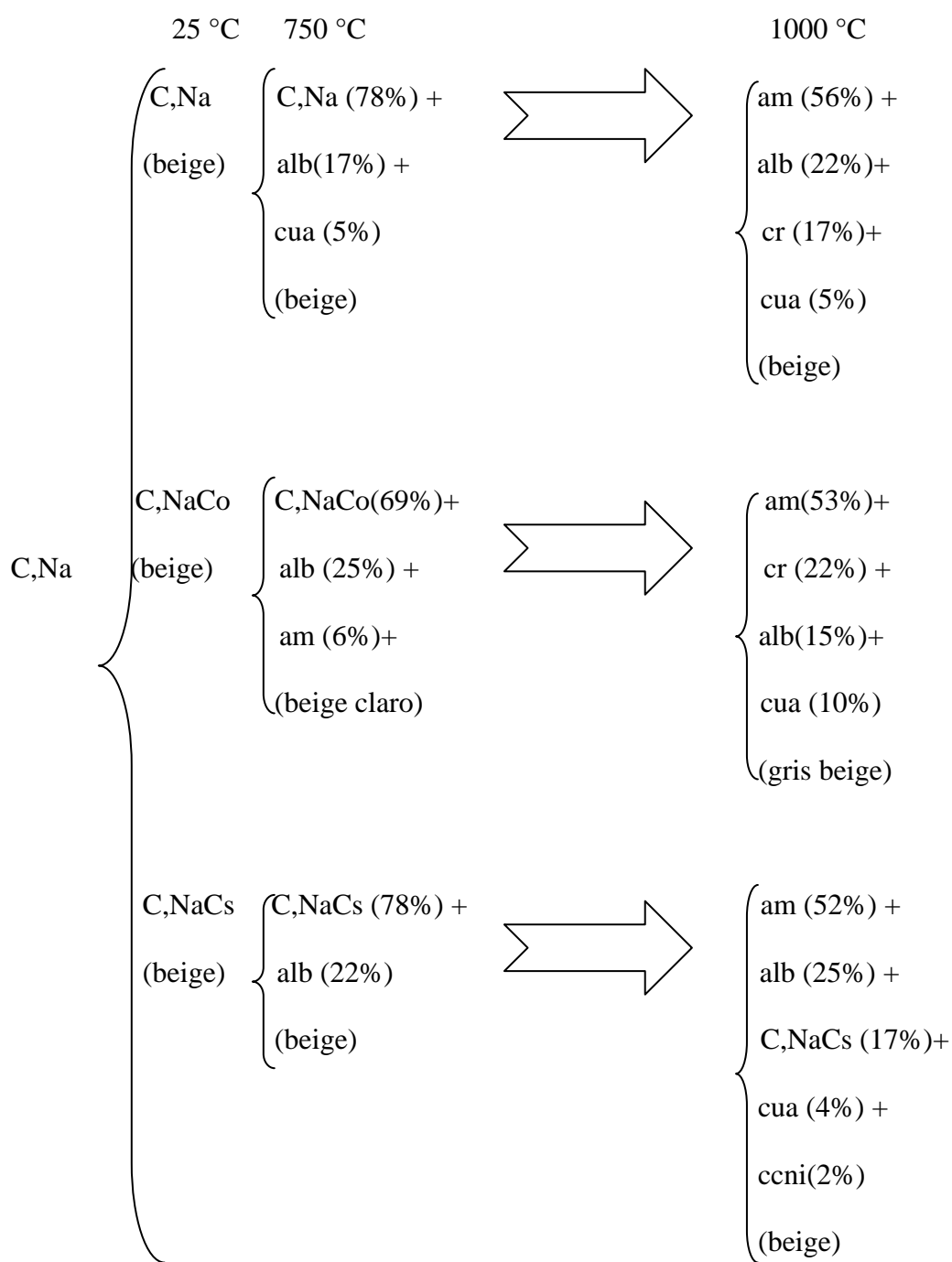


Figura 31. Compuestos identificados por difracción de rayos X de las muestras C,Na; C,NaCo y C,NaCs tratadas por combustión (T.C.) y color de las muestras resultantes.

### 3.3.2.2 Espectroscopia infrarroja por transformada inversa de Fourier (FTIR)

Los espectros IR de las muestras C,NaCo y C,NaCs se compararon con los correspondientes de las muestras tratadas por combustión a 1000 °C. Las bandas en 1680, 1630 y 1443  $\text{cm}^{-1}$  atribuidas a los estiramientos antisimétricos y simétricos de C=O, N – C =O, y C – N, típicos de la urea no aparecen. Por lo tanto toda la urea se consumió. Se confirmó, además, lo ya observado por DRX, es decir, que por un lado la estructura de C,NaCo tratada por combustión a 1000 °C se destruyó completamente, Figura 32 (a), en efecto la banda en 650 – 500  $\text{cm}^{-1}$  no aparece en la muestra tratada por combustión, y por el otro, que en la muestra C,NaCs tratada por combustión a la misma temperatura, la presencia de la banda de vibración interna de los anillos de la zeolita natural (650 – 500  $\text{cm}^{-1}$ ), asterisco en la Figura 32 (b), corresponde al 17 % de la zeolita original identificado mediante DRX.

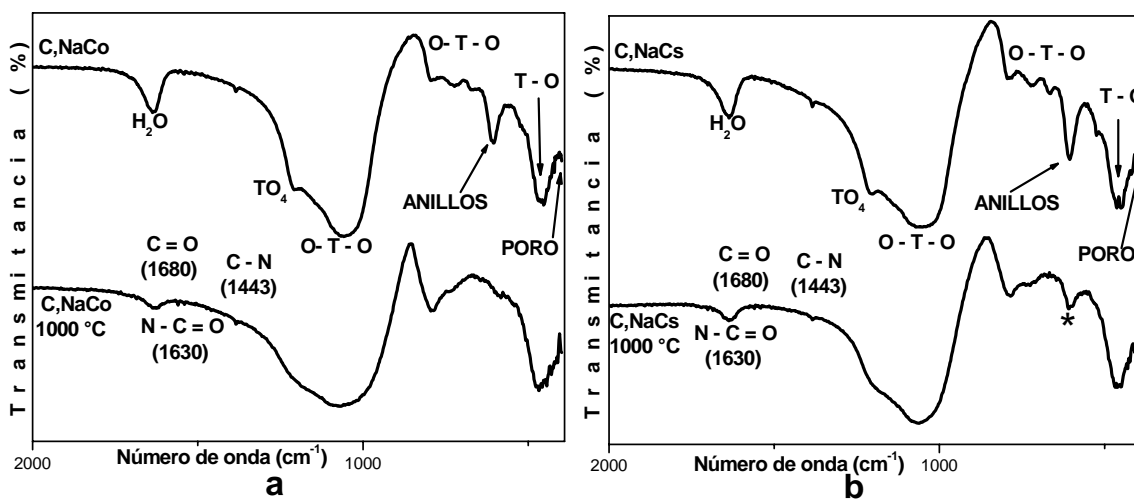


Figura 32. Espectros IR de la zeolita a) C,NaCo y C,NaCo tratada por combustión a 1000 °C y b) C,NaCs y C,NaCs tratada por combustión, a 1000 °C.

### 3.3.2.3 Análisis termogravimétrico (ATG)

En la Figura 33 se muestra la pérdida de peso de la clinoptilolita intercambiada con  $\text{Co}^{2+}$  o con  $\text{Cs}^+$  durante el calentamiento de 25 a 1000 °C.

Las curvas ATG de la clinoptilolita muestran una pérdida continua de agua hasta aproximadamente 270 °C, debido a la disminución del agua que se encuentra en los canales de la estructura, la pérdida de peso es de 6 % en la C,NaCo y de 10 % en la C,NaCs en dicho intervalo de temperatura, Figura 33.

Los picos de la zeolita natural ya sea intercambiada con  $\text{Co}^{2+}$  o con  $\text{Cs}^+$  son más angostos que en el caso de las zeolitas sintéticas intercambiadas con estos cationes.

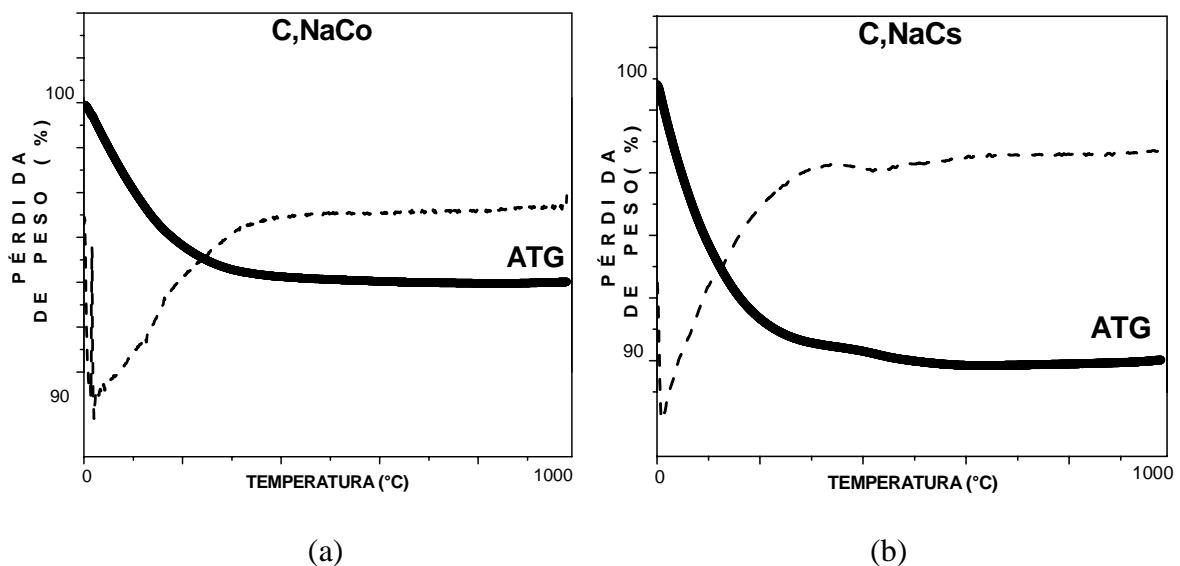
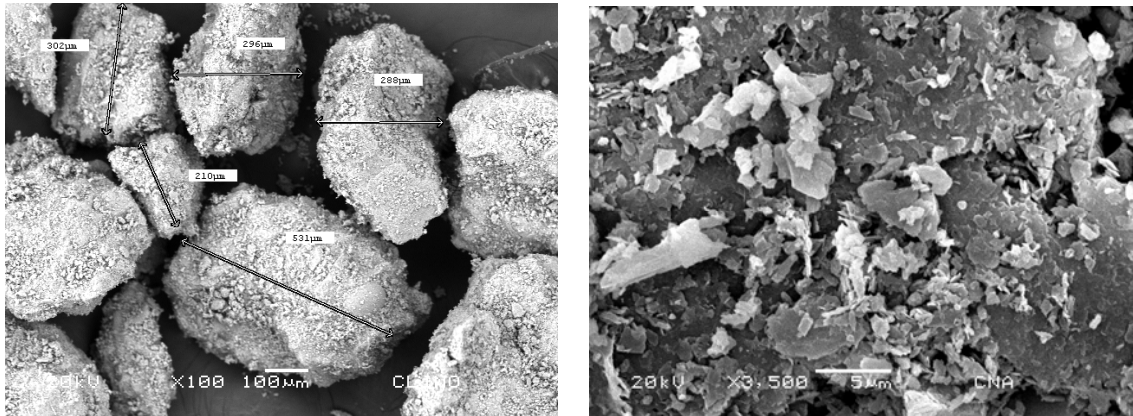


Figura 33. Análisis termogravimétrico (ATG) de a) C,NaCo y b) C,NaCs.

### 3.3.2.4. Microscopia electrónica de barrido (MEB)

La clinoptilolita intercambiada con  $\text{Na}^+$  tiene una distribución de tamaños de partículas que van de los 200 a los 500  $\mu\text{m}$  y el promedio es de 300  $\mu\text{m}$  a un aumento de 100,

Figura 34 (a). Las partículas de forma irregular están cubiertas de pequeños agregados, inferiores a los 10  $\mu\text{m}$  y que posiblemente correspondan a la albita que se identificó por DRX. Se incluyó esta imagen porque el tamaño de la partícula a X3500 a la cual también se analizaron las zeolitas sódicas sintéticas, resultó ser muy grande como se ve en la Figura 34 (b).



(a) (b)  
Figura 34. Imagen de MEB de la clinoptilolita sódica a X100 (a) y a X3500 (b).

Para determinar en las zeolitas el efecto de los tratamientos tanto térmico como por combustión a 1000  $^{\circ}\text{C}$ , se obtuvieron las micrografías SEM de las muestras C,NaCo y C,NaCs. En la muestra C,NaCs. En la muestra C,NaCo tratada térmicamente a 1000  $^{\circ}\text{C}$ , la morfología es de grandes partículas lisas con bordes redondeados unidas entre sí. Se trata seguramente del material amorfo observado en difracción de rayos X que se evaluó en 62 %. No aparece ninguna forma atribuible a la anortita o al cuarzo porque posiblemente se encuentran ocluidos en el material amorfo, Figura 35 (a).

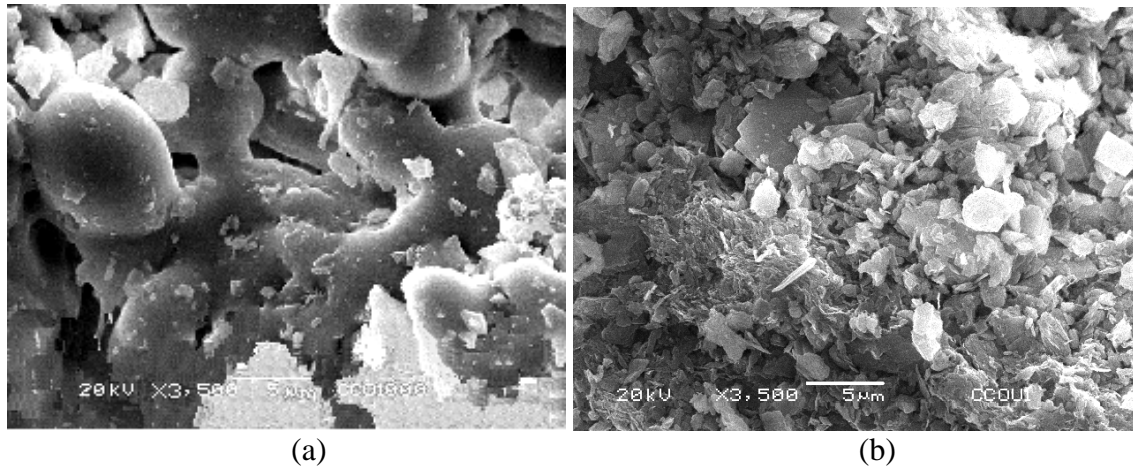


Figura 35. Imágenes de MEB de C,NaCo a 1000 °C a) tratada térmicamente, b) tratada por combustión.

En la muestra C,NaCo tratada por combustión a 1000 °C, se confirma la presencia de material amorfo (53%), que tiene muchos agregados de diversos tamaños y formas sobre las superficies heterogéneas y rugosas aunque también se observa material de aspecto laminar, Figura 35 (b).

Por otro lado se analizaron por SEM las muestras C,NaCs a 800 °C y C,NaCs a 750 °C para tener más información de este material natural de San Luis Potosí que no se había estudiado anteriormente.

En la muestra C,NaCs a 800 °C el aglomerado es mayor de 5  $\mu\text{m}$ , de morfología heterogénea con muchos agregados pequeños sin forma definida, sobre la superficie rugosa de la partícula, Figura 36 (a). Todo el aglomerado se infiere que fue afectado por la temperatura de la misma manera y por otro lado se comprobó, como era de esperarse, el material se descompone alrededor de esta temperatura según la bibliografía.

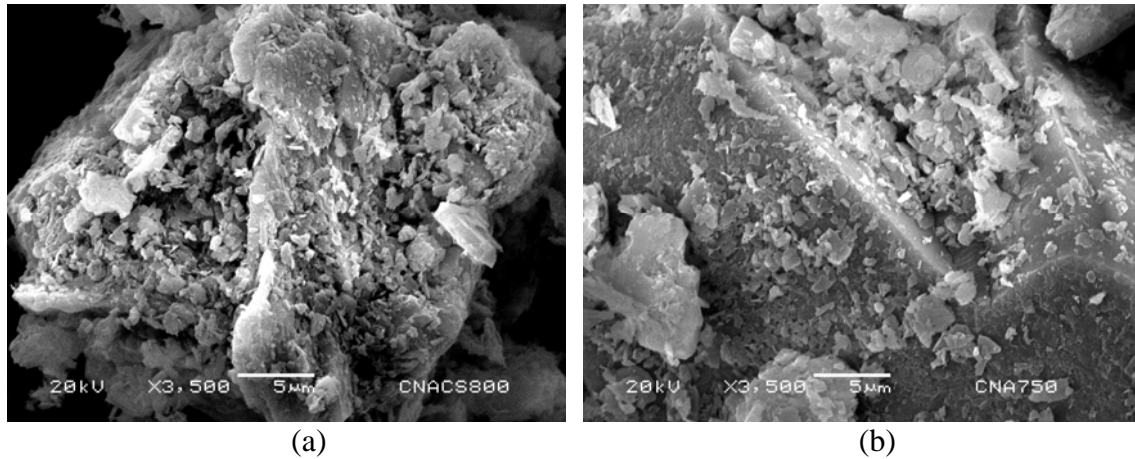
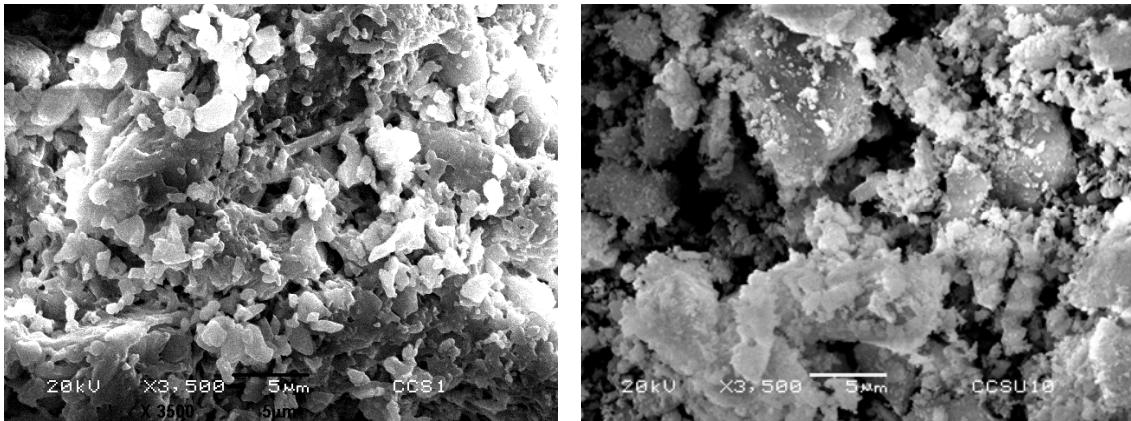


Figura 36. Imágenes de MEB de C,NaCs a 800 °C a) tratada térmicamente a 750 °C b) tratada por combustión.

En la micrografía de la muestra C,NaCs a 750 °C, el tamaño del aglomerado también es mayor a 5 μm, Figura 36 (b), como en el caso de la muestra tratada térmicamente. Sobre la superficie del aglomerado hay partículas de distintos tamaños y formas que probablemente correspondan a la albita. Parece que el material fue ligeramente afectado en la superficie y no en volumen como en el tratamiento térmico.

Por el contrario en la muestra C,NaCs tratada térmicamente a 1000 °C, aparecen pequeñas partículas (2 μm y menores) todas ellas apelmazadas y pegadas a la alta proporción de material amorfo 74 % presente en esta muestra, con tamaño mayor de 5 μm, Figura 37 (a). En la muestra C,NaCs tratada por combustión a 1000 °C, se observan algunas partículas mayores a 5 μm que deben corresponder a la zeolita original que se identificó por DRX y otras de distintos tamaños y sin formas definidas, sobre todas ellas hay agregados pequeños, Figura 37 (b).



(a)

(b)

Figura 37. Imágenes de MEB de C,NaCs a 1000 °C a) tratada térmicamente, b) tratada por combustión.

### 3.3.2.5 Inmovilización de $\text{Co}^{2+}$ y $\text{Cs}^+$

Con el propósito de medir la inmovilización de  $\text{Co}^{2+}$  y de  $\text{Cs}^+$  las muestras C,NaCo y C,NaCs se sometieron al proceso de lixiviación con una solución de NaCl 1N. El  $\text{Co}^{2+}$  y de  $\text{Cs}^+$  lixiviado fueron analizados por activación neutrónica.

El  $\text{Co}^{2+}$  lixiviado de la muestra C,NaCo fue de  $22.2 \pm 2.83\%$  pero en las muestras tratadas térmicamente (T.T.) o por combustión (T.C.), los valores fueron más bajos, Figura 38. La desorción de  $\text{Co}^{2+}$  en las muestras con uno u otro tratamiento fue similar para las mismas temperaturas dentro del rango de error experimental. Nótese que el porcentaje de  $\text{Co}^{2+}$  lixiviado de la muestra tratada térmicamente ( $3.7 \pm 1.35\%$ ) a 1000 °C fue similar dentro del error experimental a la cantidad de  $\text{Co}^{2+}$  lixiviado de la muestra tratada por combustión ( $3.1 \pm 1.54\%$ ).

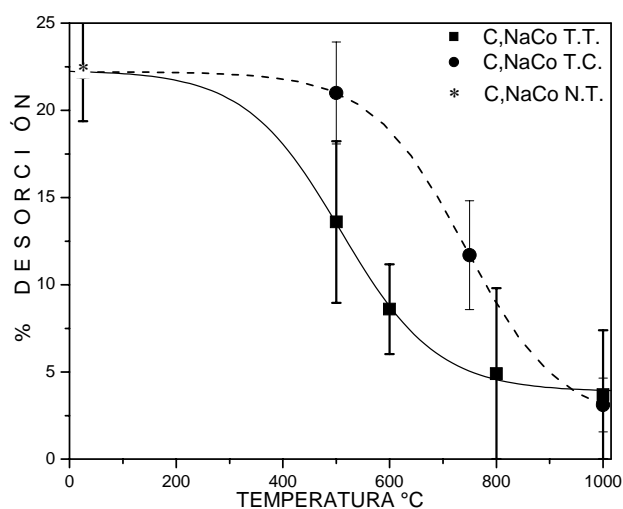


Figura 38. Desorción del  $\text{Co}^{2+}$  en las muestras C,NaCo no tratadas (N.T.), tratadas térmicamente (T.T.) durante 3 hr y tratadas por combustión (T.C.).

Por otro lado, el  $\text{Cs}^+$  lixiviado de la muestra C,NaCs fue de  $61.1 \pm 3.05$  % mientras que el de la muestra tratada por combustión a  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  fue de  $10.3 \pm 0.81$  %.

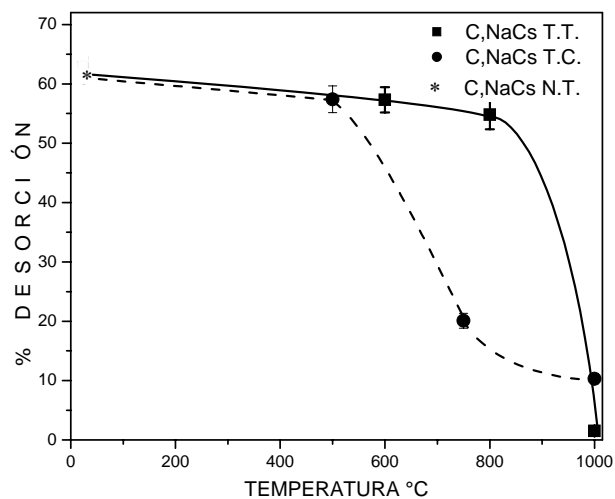


Figura 39. Desorción del  $\text{Cs}^+$  en las muestras C,NaCs no tratadas (N.T.), tratadas térmicamente (T.T.) durante 3 hr y tratadas por combustión (T.C.).



El Cs<sup>+</sup> lixiviado de la muestra tratada por tratamiento térmico a la misma temperatura, fue casi siete veces menor que la tratada por combustión  $1.5 \pm 0.31$  %, Figura 39.

## *CAPÍTULO IV*

### DISCUSIÓN

Los resultados obtenidos en este trabajo se pueden discutir desde diferentes puntos de vista: el intercambio iónico, los compuestos formados durante el proceso de inmovilización, la retención de los cationes y su desorción.

#### 4.1 Intercambio iónico

El  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ , en solución acuosa en equilibrio, forma los complejos  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$  y  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  [Brady y Holum, 2000]. La presencia de uno u otro complejo determina el color de la solución, el primero es azul mientras que el segundo es rosa. La solución utilizada en este estudio fue siempre rosa, por lo que se considera que los iones presentes fueron en su gran mayoría  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ . En cambio el nitrato de cesio,  $\text{CsNO}_3$ , cuando se disuelve en agua, se disocia dando origen a iones  $\text{Cs}^+$  y forma ligandos acuosos muy lábiles, con esferas de hidratación altamente difusas y pobremente definidas [Richens, 1997]. La solución de  $\text{CsNO}_3$  es totalmente transparente a diferencia de la solución cobaltosa.

En las condiciones de este trabajo en las que se utilizaron soluciones de  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  y de  $\text{CsNO}_3$  muy diluidas, el intercambio iónico del  $\text{Na}^+$  por los iones  $\text{Co}^{2+}$  o  $\text{Cs}^+$  fue de aproximadamente 1 meq/g de zeolita sintética, los complejos de  $\text{Co}^{2+}$  o los cationes de  $\text{Cs}^+$  de las soluciones tuvieron acceso a sitios de intercambio y la cantidad de  $\text{Co}^{2+}$  o de  $\text{Cs}^+$  no estuvo determinada por un efecto de tamiz molecular. Sin embargo, en la muestra C,NaCo aunque se utilizó la misma solución de  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ , el intercambió de  $\text{Co}^{2+}$  fue nueve veces inferior. Este bajo grado de intercambio, es, desde luego, un efecto de

tamiz, o sea, que el complejo acuoso de  $\text{Co}^{2+}$ , por su tamaño, no logra acceder a los sitios de intercambio. A continuación, se analiza en detalle el intercambio en cada una de las zeolitas.

La zeolita A, como ya se mencionó, tiene tres ventanas de distintos tamaños. Tal y como lo observaron Egerton *et al.* [1972], el complejo de cobalto hexa acuoso sólo puede pasar por las ventanas más grandes, para colocarse como catión  $\text{Co}^{2+}$  en distintas posiciones [Bosch *et al.*, 1995], ya sea en las cavidades sodalitas o en las grandes cavidades. En esta investigación se pudo comprobar que se llevó a cabo el intercambio catiónico por la variación de las intensidades relativas de los picos de difracción de rayos X de las muestras intercambiadas. Otra evidencia más de que el  $\text{Co}^{2+}$  se intercambió en la zeolita A,Na fue el color lila que adquirió. A diferencia de la zeolita A intercambiada con  $\text{Co}^{2+}$ , los iones  $\text{Cs}^+$ , debido a su gran tamaño, se colocan en los sitios más accesibles, es decir, en los sitios SI y los sitios SII atravesando las aberturas de los anillos de 8 y de 6 tetraedros. En este caso, se confirma el intercambio de los  $\text{Cs}^+$  por la variación de las intensidades relativas de los picos de difracción de rayos X como se mostró en la Figura 5.

En la zeolita X, que igualmente tiene tres tipos de ventana, el complejo de cobalto penetra al interior de la estructura por las ventanas de diámetro 0.74 nm. Los complejos  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  acceden a las grandes cavidades, pero los iones  $\text{Co}^{2+}$  se colocan en los sitios de intercambio ya que el color de esta muestra (X,NaCo) es también lila.

En la zeolita X, el  $\text{Cs}^+$  probablemente se localice en los sitios SIII de las grandes cavidades, ya que los cationes de  $\text{Cs}^+$  difícilmente pueden acceder a los prismas hexagonales debido a su gran tamaño.

Tanto en la muestra X,NaCo como en la X,NaCs el parámetro de red, dentro del rango de error experimental, no cambió después del intercambio de  $\text{Na}^+$  por  $\text{Co}^{2+}$  o  $\text{Cs}^+$  como en el caso de la zeolita A.

En las zeolitas sintéticas estudiadas (A y X) la forma de las ventanas es circular, en cambio, en la clinoptilolita las ventanas son elípticas. Como las dimensiones de las tres ventanas de esta zeolita natural son menores que el complejo hexa acuoso, los  $\text{Co}^{2+}$  intercambiados en la clinoptilolita deben localizarse en la superficie de los cristales. Por otro lado, Petrov [1995] observó que cuando el  $\text{Cs}^+$  reemplaza al  $\text{Na}^+$  en la clinoptilolita, la intensidad de los picos de difracción (020) y (200) cambia drásticamente. Justamente éste fue el comportamiento entre las muestras C,Na y C,NaCs como se puede ver en los espectros de la Figura 29. Por lo tanto, el  $\text{Cs}^+$  se encuentra en los sitios internos de intercambio de la clinoptilolita. También de los resultados de DRX se determinó que los parámetros de red no se modificaron con el intercambio de  $\text{Cs}^+$  dentro del rango de error experimental.

#### 4.2 Compuestos formados

Las zeolitas A, X y clinoptilolita, después de los tratamientos, se transforman paulatinamente en compuestos cristalinos como la nefelina, la carnegieita o la tridimita que tienen anillos de 6 tetraedros o como la polucita que tiene anillos de cuatro y de ocho tetraedros. Otra característica de estos compuestos es que forman enlaces covalentes [Mackay, 2002] que no se pueden romper tan fácilmente como los de un compuesto de enlaces iónicos. El aluminato de cobalto, los óxidos de cobalto o el cobalto metálico se incorporan al material formado por el tratamiento. Como se puede observar en las Figuras 6, 7, 18 y 19, algunos de los óxidos de cobalto que se forman

después de los tratamientos implican un cambio de valencia del cobalto, como el  $\text{Co}_3\text{O}_4$  y el Co metálico y un cambio de color en las muestras. En cuanto al  $\text{Cs}^+$ , la polucita es un excelente material para retener  $\text{Cs}^+$  [Hess *et al.*, 2000]. La polucita tiene una estructura cristalina cúbica, es estable termodinámicamente, poco soluble y se ha utilizado para la retención de  $^{137}\text{Cs}$  que, por su alta actividad radiactiva, se necesita almacenar durante largo tiempo.

En las zeolitas tratadas tanto térmicamente como por combustión a diferentes temperaturas, se identificaron por difracción de rayos X, la nefelina, la carnegieita, la albita, el cuarzo, la tridimita, la cristobalita, el aluminato de cobalto, el cobalto metálico y los óxidos de cobalto, además, también se comprobó por medio FTIR y MEB que la estructura zeolítica se destruyó totalmente tanto en las zeolitas sintéticas intercambiadas con  $\text{Co}^{2+}$  o con  $\text{Cs}^+$  como en la muestra C,NaCo después de los tratamientos térmico y por combustión a 1000 °C. En la muestra C,NaCs tratada térmicamente a la misma temperatura también se observó este comportamiento, en cambio, en la tratada por combustión se identificó material zeolítico original (17 %). Se observó que el aumento súbito de la temperatura provoca un cambio de fase cristalina localmente. Se forman entonces compuestos cristalinos o amorfos sobre los cristales zeolíticos. Algunos, adheridos a la zeolita, cierran los canales parcialmente inhibiendo de esta forma el fenómeno de desorción.

#### 4.3 Inmovilización y desorción de iones

Al comparar los dos tratamientos, tanto térmico como por combustión, los compuestos formados en cada caso fueron diferentes. Las muestras sódicas de las zeolitas sintéticas reaccionan dependiendo del tipo de tratamiento. Por lo tanto, el tratamiento térmico no

es equivalente al tratamiento por combustión ya que la destrucción de la zeolita se produce por mecanismos diferentes, mecanismos determinados tanto por el tiempo de calentamiento como por los gradientes de temperatura. En efecto, el tratamiento térmico garantiza, dada la duración de la calcinación (3 horas), que toda la muestra alcanza paulatinamente la temperatura programada. En cambio, el tratamiento por combustión eleva la temperatura súbitamente en la superficie de los cristales de zeolita, el enfriamiento es rápido y no se logra controlar la temperatura.

En este sentido, la comparación de las muestras sódicas de clinoptilolita tratadas térmicamente o por combustión a 1000 °C corroboran estas observaciones. En estas muestras (C,Na) las medidas de difracción de rayos X, son equivalentes dentro del rango de error experimental ya que se identificaron los mismos compuestos cristalinos. No se encontró rastros de material zeolítico original en estas muestras por lo que hay que concluir entonces, que el tiempo en que se lleva a cabo la combustión es suficiente para conseguir una distribución de la temperatura final. Sin embargo, si se toman en cuenta las muestras tratadas por combustión a temperaturas menores (750 – 800 °C), queda claro que tanto la temperatura como los gradientes determinan los compuestos formados. Hay que recalcar que, desde luego, en el método por combustión, la temperatura es localmente mayor que la temperatura inicial debido a la exotermicidad de la reacción de combustión de la urea. El aumento instantáneo de la temperatura induce gradientes térmicos de hasta 2000 °C [Patil *et al.*, 2002] que causan tensiones en los materiales formados y aumentan su tendencia a fracturarse cuando se enfrían [Wicks, 1985].

En las zeolitas intercambiadas con  $\text{Co}^{2+}$  o  $\text{Cs}^+$ , los gradientes, provocarán que, en el método por combustión, tanto el  $\text{Co}^{2+}$  como el  $\text{Cs}^+$  se muevan de modo diferente hacia el exterior para formar aluminatos, silicatos, óxidos, etc., distintos de los que se generan con un tratamiento térmico prolongado. Los cationes de  $\text{Cs}^+$  se mueven con mayor facilidad aunque sean iones monovalentes grandes ya que están más débilmente enlazados a los aniones de aluminio que los cationes divalentes pequeños de  $\text{Co}^{2+}$  [Seff, 1996]. Como se observa en las Figuras 11, 12, 23, 24, 35 y 37 las morfologías de las muestras tratadas térmicamente como por combustión muestran el efecto de tales gradientes. Las superficies de las partículas en cada muestra intercambiada, después de ambos tratamientos, son muy diferentes aunque se trate del mismo ión ya que varía el calor liberado durante los tratamientos, lo que determina la formación de los compuestos que se pueden inmovilizar en mayor o menor cantidad.

En cuanto al porcentaje de desorción de  $\text{Co}^{2+}$  en las zeolitas sin tratamiento (Figuras 15, 16, 27, 28, 38 y 39) fue menor que el de  $\text{Cs}^+$  (33 % y 75 % respectivamente) porque los cationes cobalto que son pequeños y divalentes, están más fuertemente enlazados en los sitios de intercambio en comparación con el enlace que forman los cationes  $\text{Cs}^+$  y no se intercambian con la misma facilidad al contacto con la solución salina. En cambio a 750 - 800 °C, el proceso de desorción fue semejante en las zeolitas sintéticas tratadas térmicamente y en las zeolitas tratadas por combustión, Figura 40.

Como se puede ver, conforme disminuye el porcentaje de material zeolítico la desorción es menor tanto de  $\text{Co}^{2+}$  como de  $\text{Cs}^+$ .

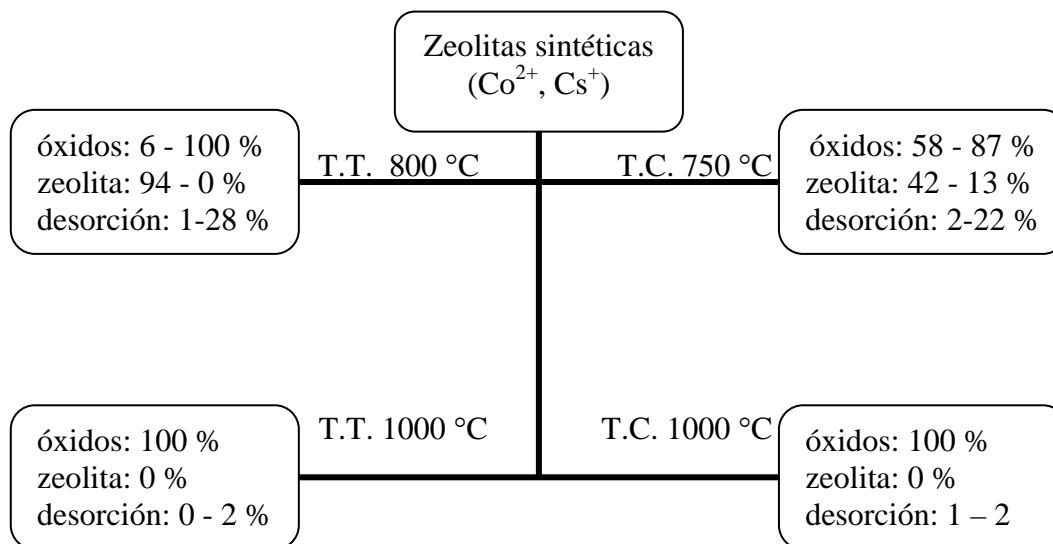


Figura 40. Porcentajes de óxidos, zeolita sin destruir y desorción de  $\text{Co}^{2+}$  o  $\text{Cs}^+$  en las zeolitas sintéticas tratadas térmicamente y por combustión de 750 a 1000 °C.

En la muestra A,NaCs T.T a 800 °C (Figura 6) se identificó el mayor porcentaje de material original aunque también había material amorfo y un compuesto no identificado, sin embargo, la desorción correspondiente fue menor a 4 %. Por otra parte en la muestra A,NaCs T.C. a 750 °C se encontró 13 % de material original, pero la desorción fue de aproximadamente 10 %. Este resultado indica que en la muestra tratada térmicamente debido a que el aumento de temperatura es paulatino, la difusión de  $\text{Cs}^+$  no se produce, en cambio, en la tratada por combustión, los cationes  $\text{Cs}^+$  salen a la superficie de los cristales de la zeolita como consecuencia de los gradientes de temperatura generados por la reacción de combustión, entonces, hay más cationes  $\text{Cs}^+$  lixiviados en la muestra tratada por combustión. El material amorfo y los compuestos cristalinos que se forman durante los tratamientos incorporan a los  $\text{Cs}^+$  a su estructura evitando la desorción de los mismos.



En las zeolitas sintéticas tratadas térmicamente como por combustión a 1000 °C, la desorción de  $\text{Co}^{2+}$  o  $\text{Cs}^+$  es menor a 2 %. A esta temperatura la zeolita se destruyó totalmente y los compuestos formados después de los tratamientos retienen eficientemente a los contaminantes, Figura 40.

La Figura 41 muestra la desorción de  $\text{Co}^{2+}$  a través de la clinoptilolita. La clinoptilolita tratada por combustión (750 °C) fue menos eficiente que la tratada térmicamente (800 °C) para retener el  $\text{Co}^{2+}$ . Este resultado confirma que en las muestras tratadas por combustión los iones de  $\text{Co}^{2+}$  se encuentran en la superficie de los cristales de zeolita. La combustión de la urea preserva, a 750 °C, el 69 % de la zeolita, los compuestos formados sobre la superficie no encapsulan los cationes  $\text{Co}^{2+}$  intercambiados en la zeolita y los mismos se desorben fácilmente. Con el tratamiento térmico sólo queda, a 800 °C, 20 % de zeolita.

En la clinoptilolita intercambiada con  $\text{Co}^{2+}$  calentada a 1000 °C los resultados son semejantes a los de las zeolitas sintéticas ya sea tratadas térmicamente o por combustión. La desorción de  $\text{Co}^{2+}$  en la clinoptilolita se reduce a valores menores a 4 % a pesar de que en los dos tratamientos, se forman diferentes proporciones de materiales amorfos y de compuestos cristalinos como anortita, cuarzo, cristobalita o albita. A esta temperatura tanto la zeolita A, la zeolita X como la clinoptilolita se destruyen completamente. Estos resultados se determinaron tanto por DRX, FTIR como por MEB, Figuras 8, 20 y 32.

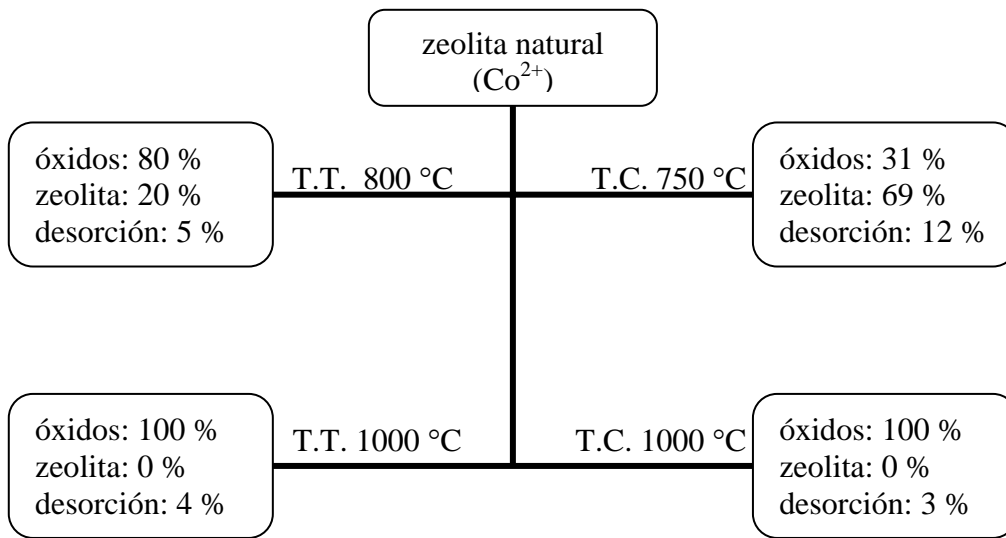


Figura 41. Porcentajes de óxidos, clinoptilolita sin destruir y desorción de  $\text{Co}^{2+}$  en la zeolita natural tratada térmicamente y por combustión de 750 a 1000 °C.

Por otra parte a la muestra intercambiada con  $\text{Cs}^+$  tratada por combustión a 750 °C (Figura 42) le queda 78 % de clinoptilolita original, como se pudo comprobar mediante XRD, Figura 31. Este material debería permitir una alta desorción de los iones  $\text{Cs}^+$ . Sin embargo, fue más eficiente para retener el  $\text{Cs}^+$  que la tratada térmicamente a 800 °C y con un contenido de 60 % de zeolita. Nuevamente, hay que destacar que los cationes grandes y monovalentes de  $\text{Cs}^+$  se mueven con mayor facilidad que los de  $\text{Co}^{2+}$  como lo asume Seff [1996].

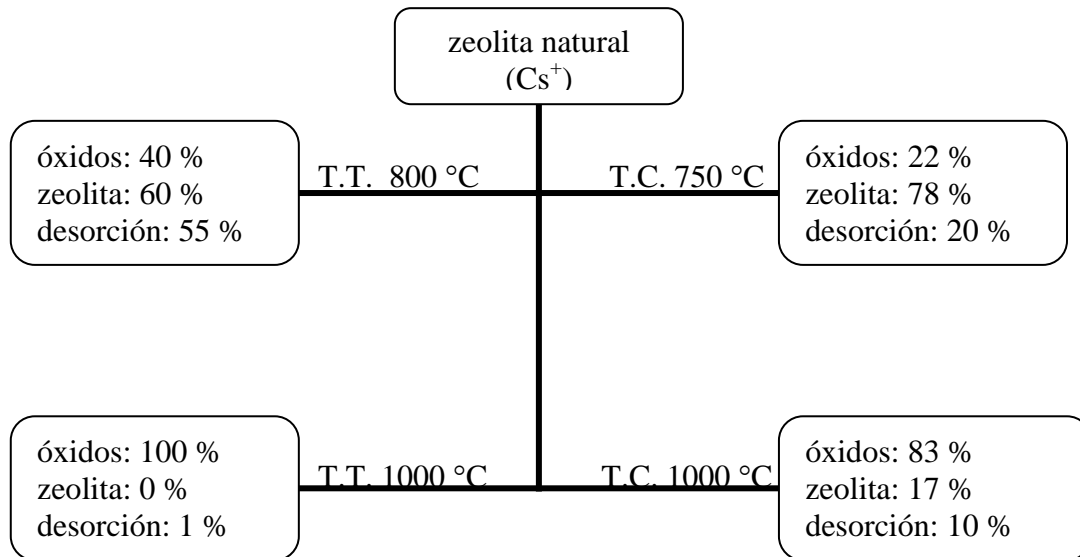


Figura 42. Porcentajes de óxidos, zeolita sin destruir y desorción de Cs<sup>+</sup> en la zeolita natural tratada térmicamente y combustión de 750 a 1000 °C.

Con el proceso de combustión, los iones Cs<sup>+</sup> movidos por los gradientes de temperatura salen a la superficie de los cristales de zeolita para incorporarse a compuestos como la albita. En cambio, con el tratamiento térmico a 800 °C el calentamiento es paulatino y la difusión del Cs<sup>+</sup> durante el proceso no se produce. El compuesto formado en este caso es la anortita. Así la zeolita remanente del proceso de combustión contiene menos Cs<sup>+</sup> y por lo tanto se lixivía menos Cs<sup>+</sup> que el que se lixivía a través de la zeolita que queda después del tratamiento térmico.

En la muestra C,NaCs tratada térmicamente a 1000 °C, la cantidad de Cs<sup>+</sup> lixiviado es aproximadamente 1 % y en la clinoptilolita, C,NaCs tratada por combustión a la misma temperatura, se lixivía cerca de 10 % de Cs<sup>+</sup>. En el tratamiento térmico toda la clinoptilolita original fue destruida inmovilizando así más eficientemente al Cs<sup>+</sup> mientras que en el tratamiento por combustión quedó 17 % de la misma. Se puede

concluir que a pesar de los diferentes materiales cristalinos y del compuesto amorfo formado, la zeolita original no se destruye totalmente, en esta muestra. En el caso de la muestra C<sub>3</sub>NaCs tratada por combustión a 1000 °C, tanto por DRX, FTIR como por MEB se pudo comprobar que la estructura no se destruyó totalmente e influyó para que disminuyera el porcentaje de inmovilización del Cs<sup>+</sup>.

## CAPÍTULO V

### CONCLUSIONES

En este trabajo se presenta una nueva técnica, que se llamó técnica por combustión, para inmovilizar de manera más rápida y económica contaminantes retenidos en zeolitas. Este proceso consiste en aprovechar la energía térmica liberada súbitamente a temperaturas muy elevadas por combustibles orgánicos como la urea. El tratamiento convencional para inmovilizar contaminantes en zeolitas consiste en calentar éstas a muy alta temperatura durante varias horas. Aunque mediante otros materiales como son una mezcla de clinoptilolita, bentonita y cemento, se puede tratar de inmovilizar estos cationes como lo proponen Plecas y Dimović [2006], la desventaja es que el cemento puede perder fuerza mecánica debilitando la matriz y evitando la inmovilización total. La retención del  $\text{Cs}^+$  en las matrices de polvo de cenizas activadas en medio alcalino (Fernández-Jiménez *et al.*, [2005]) tienen el problema de que el catión se encuentra enlazado químicamente y se puede intercambiar por otros iones propiciando su desorción. En el nuevo proceso propuesto, en menos de cinco minutos se obtienen resultados comparables a aquellos obtenidos en el proceso convencional de tratamiento térmico en cuanto a la eficiencia en la retención y de  $\text{Co}^{2+}$  o  $\text{Cs}^+$ .

En esta investigación se utilizaron dos tipos de zeolitas, dos sintéticas (A y X) y una natural (clinoptilolita) y se encontró que tanto en el tratamiento térmico como en el de combustión la tendencia de la inmovilización de  $\text{Co}^{2+}$  y  $\text{Cs}^+$  a temperaturas intermedias es diferente en las tres muestras, ya que se forman compuestos en diferentes proporciones, el porcentaje de zeolita que no se destruye es diferente en cada caso y cambia la posición de los cationes intercambiados dentro de la red cristalina de las zeolitas.

En el tratamiento térmico a temperaturas menores a  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ , los enlaces entre el  $\text{Co}^{2+}$  o el  $\text{Cs}^+$  y el  $\text{Al}^-$  no se rompen tan rápidamente como en el tratamiento por combustión

porque en ésta se generan gradientes de temperatura instantáneos en la superficie de los granos zeolíticos. En el caso de la combustión en el breve tiempo de tratamiento se empieza a destruir la zeolita y se forma un bajo porcentaje de material cristalino y de material amorfo. La inmovilización de los cationes  $\text{Co}^{2+}$  o  $\text{Cs}^+$  en el tratamiento térmico es hasta de de 98.6 % y en el tratamiento por combustión es de 98.1 %.

A 1000 °C, en el tratamiento térmico se mantiene constante la temperatura propiciando que el material se destruya uniformemente durante el largo período de calentamiento quedando los contaminantes retenidos en los compuestos formados durante el mismo. En cambio en el tratamiento por combustión el calor generado es suficiente, en general, para destruir totalmente la red zeolítica y quedan instantáneamente encapsulados los cationes  $\text{Co}^{2+}$  o  $\text{Cs}^+$  en los altos porcentajes de material cristalino y amorfo formados durante el tratamiento. La inmovilización de los cationes  $\text{Co}^{2+}$  o  $\text{Cs}^+$  en el tratamiento térmico es hasta de 99.7 % y en el tratamiento por combustión de hasta 98.8%. Sólo la clinoptilolita intercambiada con  $\text{Cs}^+$  tratada por combustión no reproduce estos valores porque la estructura no se destruyó totalmente. Queda entonces claro que mientras exista zeolita cristalina no encapsulada, la inmovilización no es total.

## **BIBLIOGRAFÍA**

- Armbruster T., “Clinoptilolite-heulandite applications and basic research”, in *Studies in surface science and catalysis*, Vol. 135, eds. Galarneau A., Di Renzo F., Fajula F. y Vedrine J., Elsevier, Amsterdam, 2001.
- Bish L. y Carey J. W., “Thermal behavior of natural zeolites”, in *Natural zeolites: Occurrence, properties, and applications*”, eds. Bish L. y Ming D. W., Mineralogical society of America, Reviews in mineralogy and geochemistry, Blacksburg, 2001.
- Boles J. R. “Composition, optical properties, cell dimensions, and thermal stability of some heulandite-group zeolites”, *Am. Miner.*, **57** (1972) 1463.
- Bosch P., García I., Solache-Ríos M. y Bulbulian S., “Co<sup>2+</sup> ion exchange in zeolite NaA”, *Separation Sci. Technol.*, **30** (17) (1995) 3399.
- Brady J. E. y Holum J. R., “Descriptive chemistry of the elements”, John Wiley & Sons Inc., New York, 2000.
- Breck D. W., “Zeolite molecular sieves, structure, chemistry, and use”, Robert E. Krieger Publishing Company, Malabar, 1984.
- Bulbulian S. y Bosch P., “Vitrification of gamma irradiated <sup>60</sup>Co<sup>2+</sup> zeolites”, *J. Nucl. Mater.*, **295** (2001) 64.
- CNSNS, Consejo internacional de sociedades nucleares, “Un panorama de los próximos 500 años de energía nuclear”, American nuclear society, Inc., México, 1996.
- Colella C., “Ion exchange equilibria in zeolite minerals”, *Mineral Deposita*, **31** (1996) 554.
- Dávila – Rangel J.I., Solache – Ríos M., “Sorption of cobalt by two Mexican Clinoptilolite rich tuffs zeolitic rocks and kaolinite”, *J. Radional. Nucl. Chem.*, **270** (2) (2006) 465.

- Dyer A., "Ion-exchange properties of zeolites, Zeolites and ordered mesoporous materials: Progress and prospects" in *Studies in surface science and catalysis*, Vol. 157, eds. Čejka J. y van Bekkum H., Elsevier, Amsterdam, 2005.
- Dyer A. y Abou-Jamous J., "Zeolites for nuclear waste treatment: Co, Ni and Zn uptake into synthetic faujasite X", *Radioanal. Nucl. Chem.*, **224** (1997) 59.
- Egerton T. A., Hagan A., Stone F. S., Vickerman D.C., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **14** (1972) 723.
- Erdem E., "The removal of heavy metal cations by natural zeolites", *J. Colloid. Interface Sci.*, **280** (2004) 309.
- Fernández – Jiménez A., Macphee D. E., Lachowski E. E., Palomo A., "Immobilization of cesium in alkaline activated fly ash matrix", *J. Nucl. Mater.*, **346** (2005) 185.
- Hess N. J., Espinosa F. J., Conradson S. D. y Weber W. J., "Beta radiation effects in <sup>137</sup>Cs-substituted pollucite", *J. Nucl. Mater.*, **281** (2000) 22.
- Inglezakis V. J., Loizidou M. D. y Grigoropoulou H. P., "Pretreatment of clinoptilolite in ion exchange packed bed", 7<sup>th</sup> International conference on environmental science and technology", Greece, 2001.
- ININ, Instituto nacional de investigaciones nucleares, "Propuesta de la política nacional de gestión de desechos radiactivos en México", México, 1997.
- Jama M.A., Yücel H., "Equilibrium studies of sodium – ammonium, potassium – ammonium, and calcium ammonium exchanged on clinoptilolite zeolite", *Sep. Sci. Technol.*, **24** (15) (1989-1990) 1393.
- Joshi U. D., Joshi P. N., Tamhankar S. S., Joshi V. P., Idage B. B., Joshi V. V. y Shiralkar V. P., "Influence of the size of extraframework monovalent cations in X-type zeolite on their behavior", *Thermochim. Acta*, **387** (2002) 121.
- Li C., Wu Z., "Microporous materials characterized by vibration spectroscopies", in *Handbook of zeolites science and technology*, eds. Auerbach S. M., Carrado K. A. y Dutta P. K., Marcel Dekker Inc., New York, 2003.



- Li F., Hu K., Li J., Zhang D. y Chen G., “Combustion synthesis of  $\gamma$ -lithium aluminate by using various fuels”, *J. Nucl. Mater.*, **300** (2002) 82.
- Lide D. R. publisher, “Handbook of chemistry and physics, a ready-reference book of chemical and physical data”, CRC Press, Boca Raton, 2003-2004.
- Mackay K. M., Mackay R. A., Henderson W., “Introduction to modern inorganic chemistry”, Nelson Thornes Ltd., London, 2002.
- Markovic S., Dondur V. y Dimitrijevic R., “FTIR spectroscopy of framework aluminosilicate structures: carnegieite and pure sodium nepheline” , *J. Mol. Struct.*, **654** (2003) 223.
- McMurry J. y Fay R. C., “Chemistry”, Prentice Hall, Upper Saddle River, 2004.
- Meier W. M., “Atlas of zeolite structure types”, published on Behalf of the structure commission on the international zeolite association, Butterworths, Elsevier, Amsterdam, 2001.
- Nesse W.D., “Introduction to mineralogy”, Oxford University Press, New York, 2000.
- OIEA, “Nuclear power reactors in the world”, Reference data series No. 2, International atomic energy agency, Austria, 2006.
- OIEA, Organismo internacional de energía atómica, “Minimization of radioactive waste from nuclear power plants and the back end of the nuclear fuel cycle”, Technical reports series No. 377, Austria, 1995.
- OIEA, Organismo internacional de energía atómica, “Nuclear power reactors in the world”, Reference data series No. 2, Austria, 2005.
- Patil K. C., Aruna S. T. y Mimani T., “Combustion synthesis: an update”, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, **6** (2002) 507.
- Petrov O.E., “Cation exchange in clinoptilolite: An x-ray powder diffraction analysis”, in *Natural zeolites '93: Occurrence, properties, uses*, International committee on natural zeolites, ed. Ming D. W., Mumpton F.A., Brockport, New York, 1995.

Plecas I., Dimović S., “Influence of natural sorbents on the immobilization of spent ion exchange resins in cement”, *J. Radionucl. Chem.*, **269** (1) (2006) 181.

Porcher F., Souhassou M., Graafsma H., Puig-Molina A., Dusausoy Y. y Lecomte C., “Refinement of framework disorder in dehydrated CaA zeolite from single-crystal synchrotron data”, *Acta Crystallographica B*, **56** (2000) 766.

Pourchet C., “The Aldrich library of FT-IR spectra”, John Wiley & Sons Inc., Wisconsin, 1985.

Richens, D., Chem C., “The chemistry of aqua ions: Synthesis, structure and reactivity. A tour through the periodic table of the elements”, John Wiley & Sons, Chichester, 1997.

Seff K., “What can be in the channels and cavities of zeolites?”, in *Recent advances and news horizons in zeolite science and technology, Studies in surface science and catalysis*, Vol. 102, eds. Chon H., Woo S. I. y Park S. E., Amsterdam, 1996.

Sherry H., “Ion exchange”, in *Handbook of zeolites science and technology*, eds. Auerbach S. M., Carrado K. A. y Dutta P. K., Marcel Dekker Inc., New York, 2003.

Sircar S. y Myers A., “Gas separation by zeolites”, in *Handbook of zeolites science and technology*, eds. Auerbach S. M., Carrado K. A. y Dutta P. K., Marcel Dekker Inc., New York, 2003.

[//smm.iim.umich.mx/zeolites](http://smm.iim.umich.mx/zeolites)

Tsitsishvili G. V., Andronikashvili T. G., Kirov G. N. y Filizova L.D., “Natural zeolites”, Ellis Horwood Limited, Chichester, 1992.

Wicks G. G., “Nuclear waste glasses”, in *Treatise on materials science and technology*, Vol., 26, glass IV, eds. Tomozawa M. y Doremus R. H., Academic Press, London, 1985.

[//www.enresa.es](http://www.enresa.es) (publicaciones)

[//www.infoecologia.com/Reciclaje/Residuos/residuos2004/](http://www.infoecologia.com/Reciclaje/Residuos/residuos2004/)

[//www.iza-structure.org/databases/](http://www.iza-structure.org/databases/)

//www-pub.iaea.org/MTCD/publications/PDF/cnpp2004/CNPP\_Webpage/pages/countryprofiles