

16
2ej.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
" ZARAGOZA "

"INTERCAMBIO DE COBALTO
EN ZEOLITA ZSM - 5"

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
INGENIERO QUIMICO
P R E S E N T A :
DAVID HERNANDEZ ZARATE

UNAM
FES
ZARAGOZA



LO RUMANO EJE
DE BUENHA REFLEXION

MEXICO, D. F.

1997

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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



UNIVERSIDAD NACIONAL
AVENIDA DE
MEXICO

**FACULTAD DE ESTUDIOS
SUPERIORES "ZARAGOZA"
JEFATURA DE INGENIERIA
QUIMICA
OF/082/018/97**

C. David Hernández Zarate
Presente.

En respuesta a su solicitud de asignación de jurado para el Examen Profesional, le comunico que la Jefatura a mi cargo ha propuesto la siguiente designación:

Presidente: *Quím. Cecilia Sugina Matsubara Oda*

Vocal: *Dr. Marcos J. Solache Ríos*

Secretario: *I.Q. Hugo Héctor Martínez Rojas*

Suplente: *Fis. Carlos Javier Martínez Gómez*

Suplente: *I.Q. Antonio Avalos Ramírez*

ATENTAMENTE
"LO HUMANO EJÉ DE NUESTRA REFLEXIÓN"
México, D.F., 11 de Junio de 1997

Ing. Magín Enrique Juárez Villar
Jefe de Carrera

Esta tesis se realizó en el Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares (ININ), en el Departamento de Química, bajo la dirección del Dr. Marcos José Solache Ríos y de la Quím. Irma García Sosa. Agradezco a las autoridades y personal de esta Institución las facilidades otorgadas para la realización de este trabajo.

AGRADECIMIENTOS.

A la U.N.A.M. y en especial a la F.E.S. Zaragoza por abrirme las puertas hacia la superación.

Al Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares por proporcionarme los medios para llevar a cabo el presente trabajo.

A la Dra. Silvia Bulbulian por permitirme formar parte del Departamento de Química.

Al Dr. Marcos Solache Ríos y a la Quím. Irma García Sosa por su paciente labor en el desarrollo del presente trabajo.

A los técnicos del Laboratorio del Departamento de Química

Al Ing. Salvador Sosa Reyes por sus consejos y observaciones durante la realización del presente trabajo, pero sobre todo por su inapreciable amistad.

DEDICATORIAS.

A mi Madre, con gran cariño

**A mis hermanos : Gloria, Silvia, Jorge, Alicia, Raúl, Mario, Martha y Javier ; a quienes aprecio mucho
y saben que siempre contarán conmigo**

A todos mis sobrinos

A Juan Manuel Ortega J. quien me ha brindado su amistad desde la niñez.

**A mis compañeros de Generación : Miriam, Elizabeth, Angelica, Susy, Lety, Joel y Elia, con quienes
vivi la larga marcha hacia la superación.**

**A mis compañeros del ININ: Heriberto, Lupita, Gina, Lisbeth, Irma, Aaron, Elsa, Carmen, Nico, Julio,
Omar, Max, Adriana, Marcos, Elson, quienes me brindaron su amistad**

**A quienes hicieron de mi estancia en el ININ algo especial: Salvador, Pedro, Olga, Vero, Yenny, José
Luis, carlitos, Delia, Claudia, Luis E. C., Chela, Enrique, Heriberto.**

RESUMEN

Se estudió el comportamiento de sorción del Co^{2+} en la zeolita ZSM-5 en las condiciones siguientes :

- 1) -En presencia y ausencia de etilendiamina
- 2) - A temperatura ambiente y a 80°C
- 3) - Con zeolita ZSM-5 hidratada y deshidratada.

Los resultados obtenidos demostraron que la retención de cobalto en la zeolita es igual al trabajar a 80°C y a temperatura ambiente , por otra parte, la etilendiamina no favorece la retención de cobalto, debido probablemente a la estructura de la zeolita.

Los resultados muestran también, que la sorción de cobalto se ve favorecida cuando se trabaja con la zeolita ZSM-5 deshidratada.

Indice

	Página
Introducción	1
Objetivos	2
Generalidades	3
Zeolitas	8
Zeolita Y	11
Zeolita ZSM-5	13
Intercambio iónico	15
Cobalto	16
Análisis por activación neutrónica	17
Espectrometría gamma	18
Reactor Nuclear	21
Análisis Termogravimétrico	23
Parte Experimental	24
Caracterización de las zeolitas	25
Intercambio de cobalto	27
Sorción de cobalto con solución radiactiva	27
Sorción de cobalto con solución no radiactiva	28
Sorción de cobalto en zeolita deshidratada a 400°C, con solución no radiactiva	29
Sorción de cobalto con solución no radiactiva a 80°C	30
Resultados y discusión	32
Intercambio de cobalto	33
Conclusiones	38
Bibliografía	39

INTRODUCCION

Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos basados en un esqueleto estructural aniónico rígido, con canales y cavidades bien definidas. Estas cavidades contienen cationes metálicos intercambiables como Na^+ , K^+ , etc. y pueden también retener moléculas huéspedes removibles y reemplazables (agua en las zeolitas naturales). Entre las principales funciones de las zeolitas están el intercambio catiónico, como ablandadores de agua y como tamices moleculares para la separación de moléculas de diferentes formas y tamaños. Sin embargo, actualmente las investigaciones se han enfocado a su capacidad para actuar como catalizadores en una gran variedad de reacciones, y muchas de ellas ahora son utilizadas ampliamente en la industria en diferentes procesos como son en la petroquímica, en el ablandamiento de agua de calderas para la generación de vapor^[1]. La investigación de las zeolitas también está encaminada a la eliminación de isótopos radiactivos de aguas de desecho de plantas e instalaciones nucleares, como es el caso del cobalto 60 (^{60}Co)^[2].

Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos formados por tetraedros de silicio y aluminio; se encuentran en la naturaleza en gran abundancia, pero también pueden ser sintetizados utilizando sales de silicio y aluminio^[1]. Estas zeolitas tienen las mismas características que las zeolitas naturales, pero su ventaja estriba en que contienen menos impurezas que puedan afectar el intercambio en comparación con las zeolitas naturales.

Tanto la estructura de la zeolita como su composición química determina el tamaño de sus canales y los sitios activos en donde se realiza el intercambio iónico; la zeolita ZSM-5 tiene una estructura con dos sistemas de canales, uno rectilíneo y uno sinusoidal que la hacen única^[4]. El proceso de intercambio iónico se ha visto favorecido cuando se ha realizado en presencia de ligantes orgánicos, como es el caso de la zeolita Y en presencia de etilendiamina y se desconoce su efecto en la zeolita ZSM-5.

OBJETIVOS.

"Determinar el comportamiento de la sorción de cobalto en solución acuosa en la zeolita ZSM-5 hidratada y deshidratada ."

"Conocer la influencia del etilendiamina y el efecto de la temperatura en la sorción de cobalto."

GENERALIDADES

Por su origen los minerales se pueden clasificar en primarios y secundarios:

Minerales primarios.

Son aquellos que se forman en la naturaleza a temperaturas elevadas, y no se alteran químicamente después de su formación, como por ejemplo carbonatos, sulfatos, fosfatos y silicatos.

Aproximadamente el 95% de la corteza terrestre y el 80% de las rocas ígneas y metamórficas se encuentran constituidas por silicatos

Los silicatos de las rocas ígneas tienen estructuras densas y generalmente son anhídros

Los silicatos en las rocas metamórficas tienen estructuras menos densas y generalmente incluyen redes de grupos hidroxilos o agua ^[1]

Minerales secundarios

Este tipo de minerales es el producto de la descomposición de los primarios debido a la sustitución parcial de sus constituyentes, las arcillas es un claro ejemplo de estos minerales.

Silicatos cristalinos y aluminosilicatos

La unidad fundamental de la estructura de los silicatos es el grupo tetraédrico (SiO_4)⁻⁴ conocido como "ion ortosilicato", el cual se compone de 4 átomos de oxígeno y un átomo de silicio que se encuentra en el centro de los oxígenos, la distancia entre los oxígenos es de 2.6 Å y la distancia entre silicio y oxígeno es de 1.62 Å (Figura 1).^[6]

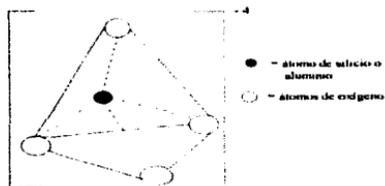


Figura 1. Unidad básica

Los tetraedros pueden unirse entre sí, compartiendo entre ellos, iones oxígeno, dando una gran variedad de formas cristalinas; los tetraedros pueden agruparse y disponerse en la red cristalina de modo muy diverso para quedar saturados en cada caso por los cationes apropiados y mantenerse unidos unos a otros. Dependiendo de los tipos de estructura encontrados en los silicatos, se pueden distinguir los siguientes:

1)- Nesosilicatos Están constituidos por tetraedros independientes $(SiO_4)^{4-}$, no comparten oxígenos entre tetraedros adyacentes, la unión entre ellos es mediante cationes divalentes, su estructura depende principalmente del tamaño de dichos cationes (Figura 2)



Figura 2 Nesosilicatos

2) - Sorosilicatos Son grupos tetraédricos dobles que comparten un átomo de oxígeno en un vértice común, formando grupos $(Si_2O_7)^{6-}$ (Figura 3)

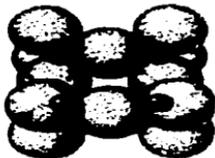


Figura 3 Sorosilicato

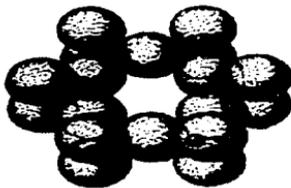
3).- Ciclosilicatos Estos silicatos tienen una estructura de anillo cerrado formada por 3, 4 o 6 tetraedros para dar los grupos $(Si_3O_9)^{6-}$, $(Si_4O_{12})^{8-}$ y $(Si_6O_{18})^{12-}$ respectivamente (Figura 4)



a) Grupo $(Si_3O_9)^{6-}$



b) Grupo $(Si_4O_{12})^{8-}$



c) Grupo $(Si_6O_{18})^{12-}$

Figura 4 Ciclosilicatos

4) - **Redes en cinta (Inosilicatos):** Los tetraedros forman cadenas sencillas, donde 2 oxigenos son compartidos entre ellos, también forman cadenas dobles, éstas son el resultado de la unión de dos cadenas sencillas, en ellas, una parte de los tetraedros comparten dos oxigenos y la otra comparten tres oxigenos entre si (Figura 5).

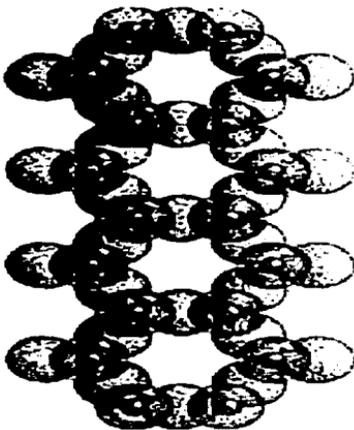


Figura 5 Inosilicatos

5) - **Filosilicatos:** Los tetraedros están unidos en dos direcciones, se unen tres vértices de cada tetraedro con los vértices de un tetraedro adyacente, es decir, es la unión de cadenas dobles de silicatos, éstos forman anillos hexagonales (Figura 6)

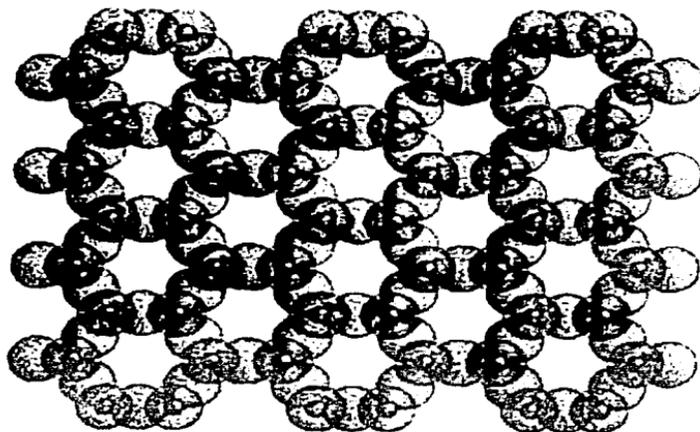


Figura 6. Filosilicatos

6) - Tectosilicatos. Los átomos de oxígeno pertenecen simultáneamente a dos tetraedros formando redes tridimensionales. Entre los tectosilicatos hay algunos que pueden tener un exceso de cargas negativas, lo cual se debe principalmente a la sustitución de silicio por aluminio en algunos tetraedros, las zeolitas pertenecen a dicho grupo^[7] (Figura 7)

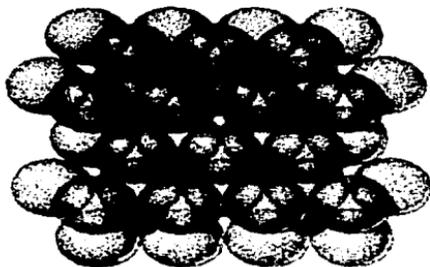


Figura 7 Tectosilicatos

Zeolitas

El término "zeolita" se utiliza para designar una familia de aluminosilicatos naturales o sintéticos cuyas propiedades particulares son el intercambio de iones y la desorción reversible de los iones en solventes como el agua, entre otras [6,2]. Las zeolitas son tectosilicatos y constituyen el mayor grupo de esta categoría, constan de un andamiaje de tetraedros SiO_4 , que es el esqueleto de la estructura cristalina. La palabra zeolita proviene de los vocablos griegos *zeo* "hierve" y *lithos* "piedra", nombre que se les dio, debido a que en los huecos abiertos de su estructura se introducen moléculas de agua sin participar en la cohesión de la red, ésta es conocida como "agua zeolítica", y por eso las zeolitas forman espuma al calentarse.

Las zeolitas están formadas por esqueletos cristalinos, los cuales se originan por la combinación tridimensional de tetraedros TO_4 en donde $\text{T} \approx \text{Si, Al, B, Ga, Ge, Fe, P, Co, etc.}$ unidos entre sí a través de oxígenos comunes, su estructura presenta canales y cavidades de dimensiones moleculares, en ellos

se encuentran moléculas de agua, cationes de compensación, adsorbatos y sales, esta estructura microporosa presenta una superficie interna muy grande comparada con su superficie externa.^[8]
 La transferencia de masa entre la zeolita y el medio que la rodea se realiza en el espacio intracrystalino y se encuentra limitada por el diámetro del poro de la zeolita, el cual varía de una a otra.

Las zeolitas se clasifican de acuerdo al tamaño de poro según se muestra en la Tabla 1.

Tabla 1
 Clasificación de las zeolitas de acuerdo al tamaño del poro

Zeolita	Átomos de O que forman la abertura	Diámetro de poro (Å)	Ejemplos
Poro extragrande	18	9 < 0	MCM-9, VPI-5
Poro grande	12	6 < 0 < 9	Y, B, omega
Poro mediano	10	5 < 0 < 6	ZSM-5, ZSM-11
Poro pequeño	8	3 < 0 < 5	Eronita, A

J. V. Smith, intentó precisar lo que se debe entender por zeolita y propone la fórmula siguiente^[6,8]



Donde:

- M es un catión de valencia n
- x es el número de átomos de aluminio
- y es el número de átomos de silicio
- 2(x+y) es el número de átomos de oxígeno, y
- w es el número de moléculas de agua.

Las características generales de las zeolitas dependen básicamente de su estructura y la composición química de cada sólido, estas características generales son: Diámetro del poro de 2 a 12 Å, diámetro de cavidades de 6 a 12 Å, superficie interna, de varios cientos de m²/g, capacidad de intercambio catiónico de 0 a 650 miliequivalentes (meq)/100 g, capacidad de adsorción < 0.35 cm³/g, estabilidad térmica aproximadamente de 1000°C.

Principales usos de las zeolitas ^[1]

Adsorbentes.

Debido a su capacidad de adsorción, se utilizan en procesos de separación y purificación, la cual depende del diámetro del poro y del volumen del área porosa, entre otros.

Intercambiadores iónicos

Algunas zeolitas son muy ricas en aluminio, por ello son utilizadas como intercambiadores iónicos para disminuir la dureza de aguas domésticas o aguas destinadas a la generación de vapor, así como para eliminar otras impurezas

Catalizadores o soporte de catalizadores

Entre los procesos industriales donde son utilizadas como soporte de catalizadores se encuentran la refinación en la petroquímica y en la química fina

Zeolitas sintéticas

Se les llama zeolitas sintéticas a aquellos aluminosilicatos obtenidos por el hombre a nivel laboratorio; estas zeolitas tienen las mismas propiedades que las zeolitas naturales; es por ello que forman parte de

la misma especie de minerales.⁹¹ Las zeolitas naturales se encuentran en gran cantidad en la naturaleza junto con otros compuestos, los cuales son impurezas que afectan el intercambio iónico, las zeolitas sintéticas tienen una composición conocida y no tienen impurezas que puedan afectar el intercambio.

ZEOLITA Y

Es una zeolita sintética formada por cubos octaedros o cajas sodalitas unidas por cuatro de sus caras hexagonales con anillos de seis tetraedros, que en conjunto forman un poliedro que encierra una gran cavidad, la supercaja α con un diámetro interno aproximado de 12.4 Å a la cual se ingresa a través de poros limitados por anillos de 12 miembros con una abertura de 7.4 Å aproximadamente. La combinación de las supercajas α entre sí y con las cajas sodalitas originan la estructura final de la zeolita Y, la cual presenta dos sistemas de canales tridimensionales interconectados entre sí:

- 1 - Sistema formado por la unión de supercajas α , y al cual se ingresa por aberturas formadas por anillos de 12 miembros de diámetro aproximado a 7.8 Å
- 2 - Un sistema de canales formado por la conexión alternada de cajas sodalitas y supercajas α , al cual se ingresa por aberturas de 6 miembros de diámetro aproximado de 2.2 Å. (Figura 8)

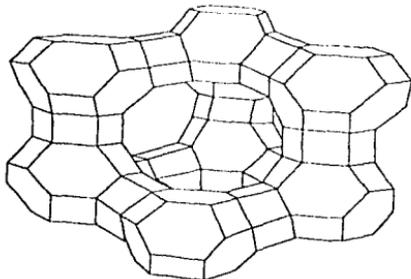


Figura 8 Zeolita Y

Los iones de compensación se sitúan en la red de la zeolita en los sitios I, I', II, II' y III, los cuales se encuentran en la gran cavidad, cavidad sodalita y los prismas hexagonales, la localización exacta de estos sitios se presentan en la Figura 9 :

- SI Ubicado en el interior de los prismas hexagonales.
- SI' Localizado dentro de la cavidad sodalita y cercano a la base del prisma hexagonal.
- SII Localizado dentro de la gran cavidad y cercano a una de las caras hexagonales de las supercajas A, (α).
- SII' Ubicado en el interior de la cavidad sodalita y cercano a una de sus caras hexagonales.
- SIII Localizado dentro de la gran cavidad y cercano a las caras cuadradas del prisma hexagonal.

En la zeolita Y el número de aluminios es alrededor de 76 a 48 y su relación Si/Al varía de 1.5 a 3.⁽¹⁰⁾

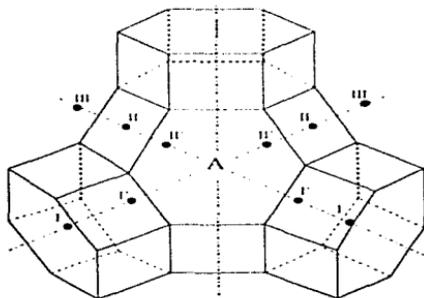


Figura 9 Sitios de intercambio iónico en la zeolita Y

Zeolita ZSM-5

La zeolita ZSM-5 es miembro de una clase de soporte de catalizadores selectivos con estructura de canales únicos, los cuales difieren de la familia de poro grande como la Y, a una de poro pequeño como es el caso de la erionita y la zeolita tipo A⁽⁹⁾, (Tabla 1)

La zeolita ZSM-5 posee propiedades catalíticas inusuales como es una alta estabilidad térmica, propiedad que le permite soportar hasta 1000°C sin que se destruya su estructura cristalina. Esta zeolita tiene aproximadamente el doble de la relación Si/Al de las zeolitas como la mordenita, la ferrierita y la clinoptilolita sintéticas.

Muchas de las propiedades de la ZSM-5 dependen de la relación Si/Al como su capacidad de intercambio iónico, actividad catalítica e hidrofobicidad⁽¹¹⁾

La celda unitaria para la forma sódica de la zeolita ZSM-5 es la siguiente:



donde:

$$n \approx 27.$$

Estructura de la zeolita ZSM-5

Desde el punto de vista estructural, las zeolitas ZSM pertenecen a la familia de los pentasilos; la cual comprende un número infinito de estructuras intermedias (ZSM-11, ZSM-48, etc). La combinación al azar de las láminas que conforman a la zeolita es lo que crea a este número infinito de estructuras intermedias^(4,8,11)

La red de la zeolita ZSM-5 tiene una configuración original de tetraedros enlazados que consiste de ocho anillos de cinco tetraedros cada uno (unidad básica). Esta configuración característica con una simetría ideal no ha sido reportada en ninguna otra zeolita. Estas unidades se unen completamente hasta formar cadenas como se muestra en la Figura 10.

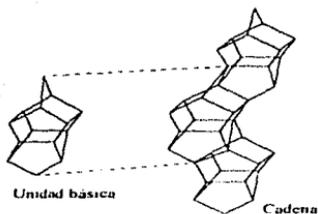


Figura 10 Configuración característica de la zeolita ZSM-5.

Las cadenas se conectan entre si para formar estructuras unitarias, como puede verse en la Figura 11 en donde se puede observar la formación de los canales de la zeolita

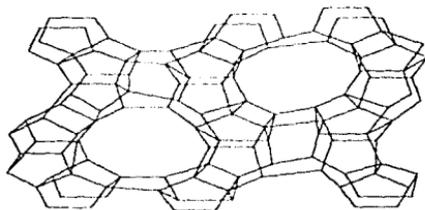


Figura 11 Formación de los canales de la zeolita.

La estructura de la zeolita ZSM-5 tiene dos sistemas de canales interceptados; uno de los cuales es rectilíneo y el otro sinusoidal como se indica en la Figura 12.

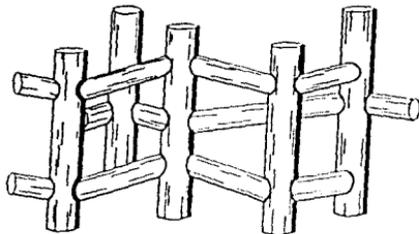


Figura 12 Zeolita ZSM-5

El anillo formado por 10 átomos de oxígeno es la entrada a los canales, tiene una dimensión de 6 Å aproximadamente. La zeolita ZSM-5 se diferencia de las otras zeolitas ZSM, en el entrecruzamiento de sus canales, ya que en las otras zeolitas, ambos sistemas de canales son rectilíneos.

Intercambio iónico

Cuando se desea el intercambio de los cationes de compensación por otros, depende de:

- 1) La naturaleza de las especies catiónicas.
- 2) La temperatura
- 3) La concentración de las especies catiónicas en solución.
- 4) Las especies aniónicas asociadas al catión en solución.
- 5) El solvente
- 6) Las características estructurales de la zeolita en particular.
- 7) El pH de la solución.
- 8) El tiempo de contacto^(12,13)

El intercambio iónico ocurre de acuerdo a la siguiente reacción:



Donde:

M^+ es el catión en la solución, R representa a zeolita.

Cobalto.

Los estados de oxidación del cobalto son (II) y (III). El primero forma un gran número de sales simples e hidratadas. El pH y la concentración influyen en la formación de diferentes especies químicas del cobalto, en la Tabla 2 se muestran las especies químicas del cobalto II y las condiciones bajo las cuales se forman estas especies ^[14].

TABLA 2
ESPECIES QUÍMICAS DEL COBALTO

Productos de la hidrólisis del cobalto a 25°C en solución acuosa como $Co(H_2O)_6^{2+}$ y pH de 5 a 6 aproximadamente	
1,1 $Co(OH)^+$	1,2 $Co(OH)_2$
2,1 $Co_2(OH)^{3+}$	4,4 $Co_4(OH)_4^{2+}$

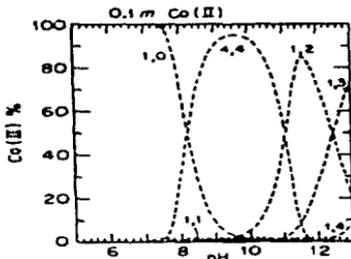
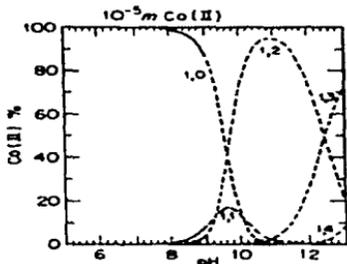


Figura 13 Grafica de las especies químicas del cobalto

Existen 18 isótopos de cobalto, de las cuales solo el cobalto-59 (^{59}Co) es estable y el resto radiactivo. Entre estos últimos destaca el ^{60}Co debido a que tiene diferentes aplicaciones, sin embargo, debido a su vida media larga (5.3 años) origina desechos radiactivos que requieren de un tratamiento.

El Co-60 es un radionúclido producido en un reactor nuclear por activación neutrónica de Co-59. La excitación del núcleo del Co-60 hace que éste tenga un exceso de energía, que libera por la emisión de dos rayos gamma, con energías de 1.17 MeV y 1.33 MeV.

Análisis por activación neutrónica.

El análisis de elementos por activación neutrónica (AAN) está basado en la formación de un núcleo radiactivo a partir de un núcleo estable, el cual es irradiado con neutrones para la obtención del isótopo radiactivo correspondiente. Cuando captura un neutrón térmico, emite casi inmediatamente radiación gamma, esta reacción es conocida como (n,γ) . Si el nuevo núcleo formado es radiactivo, se puede identificar y cuantificar por medio de sus propiedades nucleares. Esta técnica no permite establecer la

forma química de los elementos, sin embargo, es altamente eficaz para analizar con precisión cantidades microscópicas de muchos elementos.

El análisis tiene como ventaja que se puede llevar a cabo de manera instrumental, no destructivo y es relativamente rápido dependiendo de la concentración de los elementos presentes en la muestra.

El método consiste en irradiar simultáneamente con la muestra desconocida, una cantidad conocida del elemento o elementos a determinar (muestra patrón) y medir su radiactividad relativa; los parámetros experimentales en este caso son análogos para la muestra y el patrón expresándose en la siguiente ecuación^[11]

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

Siendo A_1 y A_2 las actividades de la muestra y el patrón respectivamente, corregidas por el tiempo de decaimiento, W_1 y W_2 son el peso de la muestra y del patrón respectivamente

Espectrometría gamma.

Interacción de la radiación con la materia

El mecanismo de detección de las radiaciones nucleares se basa en la interacción de éstas con la materia, como son los casos siguientes.^[16]

a) Efecto fotoeléctrico

Durante el proceso se pierde toda la energía del fotón, parte de esa energía es usada para desalojar el electrón del átomo y el resto pasa a ser energía cinética del electrón. Este electrón acelerado causa la ionización y excitación posterior en el medio absorbente (Figura 14).

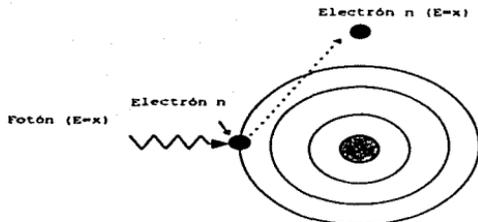


Figura 14 Efecto fotoeléctrico

b) Efecto Compton

En este proceso un rayo gamma interacciona con un electrón orbital y cede parte de su energía, el fotón se dispersa con una energía menor en una dirección diferente a la de incidencia. Este proceso se lleva a cabo de tal manera que el momento y la energía se conservan, el electrón perderá su energía cinética ionizando los átomos del medio (Figura 15).

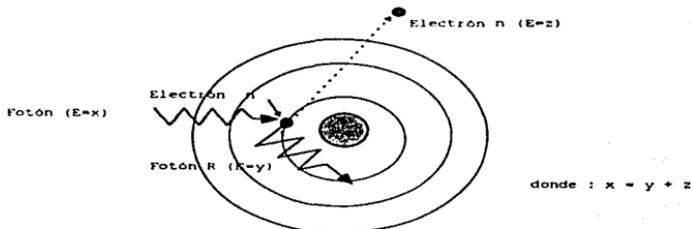


Figura 15 Efecto Compton

c) Producción de pares

Este mecanismo, así como su contraparte de aniquilación son claros ejemplos de la equivalencia masa energía. Los fotones con energía mayor a 1.022 MeV pueden interactuar con los núcleos atómicos del absorbedor y producir un par electrón-positrón. El exceso de energía del fotón ($h\nu=1.022$) se presenta como energía cinética del par. En la figura 16 se ilustra este tipo de interacción.

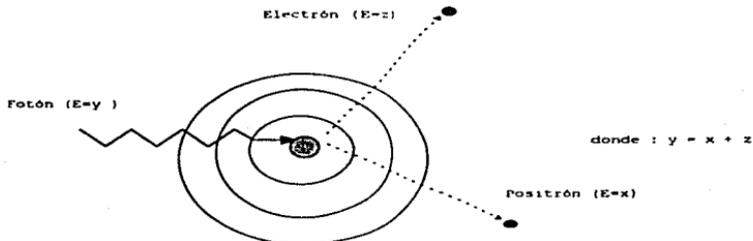


Figura 16 Producción de pares

Por lo tanto, la medición de la radiactividad es el resultado de la interacción de la radiación con la materia y para ello se requiere un equipo electrónico asociado a un detector y en este estudio específicamente de germanio hiperpuro acoplado a un multicanal. A continuación se indican además el equipo asociado al detector.

- 1 - Detector: Se encarga de convertir la radiación ionizante en pulsos de corriente eléctrica.
- 2 - Preamplificador: Es necesario utilizar un preamplificador entre el detector y los demás procesadores de las señales, debido a que los pulsos producidos por el detector son pocos.

3.- Amplificador: Dan una forma adecuada y una amplitud necesaria al pulso para que pueda operar el discriminador.

4.- Discriminador. Su función básica consiste en responder a los pulsos de entrada que rebasan una amplitud crítica.

REACTOR NUCLEAR^[12]

El reactor TRIGA MARK III del Centro Nuclear de México es un reactor tipo piscina, el cual utiliza uranio enriquecido al 20 y 70% , combinado homogéneamente con hidruro de circonio como moderador. La fuente de neutrones es una mezcla de americio-berilio que suministra el nivel necesario de neutrones durante el arranque del reactor. Como reflectores de neutrones se cuenta con una sección perimetral de elementos de grafito.

Dentro del núcleo del reactor se cuenta con las siguientes posiciones experimentales de irradiación :

El sistema fijo de irradiación de capsulas (SIFCA), útil cuando se requiere irradiar un número grande de muestras simultáneamente a tiempos largos, es decir horas o días. El flujo aproximado es de 0.99×10^{11} neutrones térmicos/cm² s

El sistema neumático de irradiación de cápsulas (SINCA), se utiliza por la rapidez con que las muestras pueden retirarse del flujo de neutrones, pudiéndose medir radionúclidos con tiempos de vida media de varios segundos. El flujo aproximado es de 1.32×10^{11} neutrones térmicos/cm² s

El tubo seco, que permite irradiar muestras sin tomar demasiadas precauciones para asegurar su hermeticidad. El flujo aproximado es de 1.32×10^{11} neutrones térmicos/cm² s.

El dedal central, que tiene el mayor flujo de neutrones, es útil cuando se requiere aumentar la sensibilidad del análisis. El flujo aproximado es de 3.26×10^{11} neutrones térmicos/cm² s.

En la figura 17 se representa un corte transversal del núcleo del reactor donde se encuentran indicadas las posiciones de irradiación anteriormente descritas.

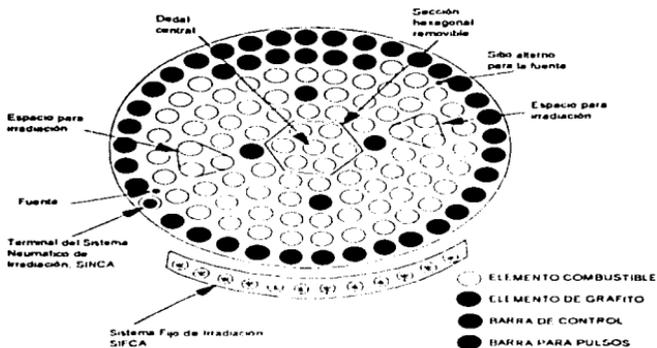


Figura 17 Reactor Nuclear

SOLUCIONES MARCADAS

Se llama solución marcada a la incorporación de un isótopo radiactivo a una solución determinada, donde se requiere que el isótopo radiactivo se comporte químicamente igual al no radiactivo.

ANALISIS TERMOGRAVIMETRICO

El análisis termogravimétrico (TGA) está basado en la pérdida de peso de una muestra debido al aumento gradual de la temperatura. Por medio de este estudio se puede determinar el contenido de agua en las muestras

El calentamiento se lleva a cabo mediante un horno en donde se encuentra un termopar localizado muy cerca de la muestra, pero sin tocarla para no interferir con el peso de la misma. El ambiente en que se trabaja es inerte para evitar que las muestras puedan reaccionar con los elementos que se encuentran dispersos en el aire

PARTE EXPERIMENTAL

Reactivos.

Zeolita ZSM-5 Valfor

NaCl Merck R.A.

NaNO₃ Merck R.A.

Co(NO₃)₂·6H₂O Merck R.A.

HF Técnica Química R.A.

H₂SO₄ Merck R.A.

HCl Merck R.A.

AgNO₃ Merck R.A.

H₂O desionizada

CoCl₂·6H₂O

Etilendiamina (EDA) Baker G.R.

Na₂CO₃

K₂CO₃

Instalaciones

Laboratorio de Química

Reactor Nuclear TRIGA-MARK III

Equipo

Analizador Termogravimétrico (TGA) SETARAM.

Sistema de detección y Ortec y tarjeta Nucleus.

Espectrofotómetro de absorción atómica Perkin-Elmer.

El diagrama de bloques de la figura 18 muestra el desarrollo experimental de este trabajo

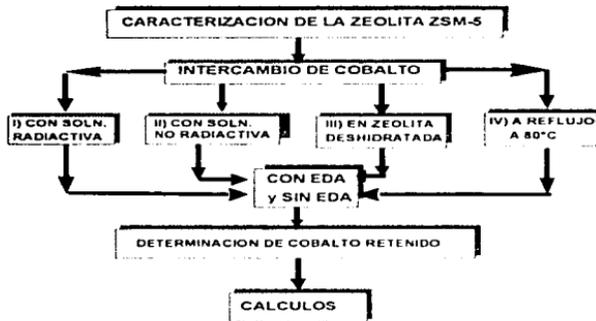


Figura 18 -Diagrama del desarrollo experimental

CARACTERIZACIÓN DE LAS ZEOLITAS

Determinación de silicio y aluminio ^[17]

Se mezclaron 500 mg de zeolita hidratada con 1 g de K_2CO_3 y 1 g Na_2CO_3 , y se fundió en un crisol de platino a fuego directo, la fusión obtenida se disolvió en HCl diluido al 2% hasta que no se observó reacción, se evaporó a baño María hasta sequedad. Después de disolver nuevamente con HCl caliente se filtró y se lavó con agua desionizada para eliminar completamente los iones cloruro del precipitado, comprobándose mediante la adición de unas gotas de $AgNO_3$ a una alícuota del filtrado, el cual fue recuperado para la determinación del aluminio.

Para la determinación de sílice, se calcinó el precipitado obtenido anteriormente, en un crisol de platino, a 1000°C durante 15 minutos, se enfrió y pesó. Se trató con una solución de HF y H₂SO₄ para formar el SiF₄ que es volátil, evaporándose a sequedad, se calcinó nuevamente, ya frío se pesó. La disminución del peso de la muestra después de tratarla con los ácidos, representó la sílice contenida en la muestra.

El filtrado de los lavados se reunieron y aforaron a un volumen conocido, en esta solución se determinó la cantidad de aluminio en un espectrofotómetro de absorción atómica Perkin-Elmer 5000, del Departamento de Análisis Químicos del ININ.

Determinación de sodio

La determinación de sodio presente en la zeolita se realizó mediante análisis por activación neutrónica, se usó NaNO₃ como muestra patrón y se pesaron aproximadamente 8 mg del patrón y 15 mg de la zeolita. Se irradiaron durante 30 segundos en el Reactor TRIGA MARK III del Centro Nuclear en el sistema SINCA.

Las muestras irradiadas fueron llevadas al Laboratorio de Química, en donde se midió su radiactividad en un detector de germanio hiperpuro acoplado a una tarjeta multicanal con el programa Nucleus que funciona como analizador de altura de pulsos de 2048 canales. Se midió el área bajo la curva del fotopico de 1.368 MeV y se calculó la concentración de sodio en las muestras de zeolitas.

Determinación de humedad

Mediante un equipo de TGA SETARAM acoplado a un graficador, se determinó el porcentaje de humedad en la zeolita calentando 10 mg de la muestra de la zeolita, con un calentamiento de 5 °C por minuto hasta 800°C en atmósfera inerte utilizando para ello nitrógeno.

INTERCAMBIO DE COBALTO.

Cada experimento fue realizado en dos partes. primero se realizó el intercambio iónico en ausencia del ligante orgánico etilendiamina, (EDA) y segundo con el empleo de EDA. Para cada experimento se preparó una solución de cloruro de cobalto como se indica a continuación:

En el experimento, de acuerdo a la figura 18, se trabajó con una solución radiactiva de cloruro de cobalto 0.06 N Para obtener la solución radiactiva de cobalto se irradiaron 50 mg de nitrato de cobalto en el sistema SIFCA del reactor TRIGA MARK III durante 40 minutos y se añadieron al matraz aforado el cual contenía la cantidad necesaria de cloruro de cobalto para obtener una solución 0.06 normal de cloruro de cobalto

Para los experimentos II, III y IV se preparó una solución de cloruro de cobalto 0.06 N (solución no radiactiva)

En los experimentos I, III y IV, el intercambio iónico se realizó en una sola muestra de zeolita de 200 miligramos. Para el experimento II se pesaron 13 muestras, y cada una de ellas correspondió a un tiempo de contacto.

Durante el tiempo de contacto de la zeolita con la solución, no sólo ocurre el intercambio iónico, sino también ocurre el fenómeno de adsorción, el cual se debe a fuerzas de Vander Walls por lo tanto emplearemos el término sorción que abarca a ambos fenómenos.

I - SORCIÓN DE COBALTO CON SOLUCION RADIATIVA

a) Sin EDA

Se pesaron 200 mg de la zeolita ZSM-5, los cuales fueron depositados en un tubo de ensayo. De la solución radiactiva 0.06 normal (N) perfectamente homogenizada se tomaron 20 ml los cuales fueron agregados a la zeolita, y una vez cumplido el primer tiempo de contacto de 5 minutos, el tubo fue centrifugado para separar la solución de la zeolita mediante decantación. De la solución radiactiva 0.06 N se tomaron otros 20 ml para añadirse al tubo de ensayo de la zeolita para continuar con el

intercambio hasta que se cumpliera el siguiente tiempo de contacto, repitiéndose el procedimiento para cada uno de los siguientes tiempos de : 5, 10 30 minutos y 1, 2, 4, 8, 24, 48, 72, 96, 120 y 142 horas.

CUANTIFICACION DE COBALTO RETENIDO EN LA ZEOLITA.

De cada sobrenadante obtenido, se tomaron alícuotas de 5 ml y se les midió su radiactividad con el fin de determinar la cantidad de iones cobalto presentes en cada muestra, para ello se les comparó con una alícuota de 5 ml de la solución radiactiva 0.06 N, de la cual se conoce la concentración inicial de iones cobalto. La radiactividad se midió en un analizador monocanal Picker. Los resultados obtenidos se graficaron para mostrar la cantidad de cobalto retenido por la zeolita como una función del tiempo de contacto.

b) En presencia de EDA

El procedimiento anterior fue seguido de manera similar hasta que se cumplieron 4 horas de contacto y se añadieron 15 ml de etilendiamina (EDA) a la zeolita por 10 minutos de tiempo de contacto, después fue separada mediante centrifugación y decantación y se le hicieron 2 lavados con 20 ml de la solución inicialmente preparada de cloruro de cobalto con el fin de eliminar el exceso de etilendiamina, después se continuaron los siguientes tiempos de contacto establecidos en el inciso anterior.

CUANTIFICACION DEL COBALTO RETENIDO EN LA ZEOLITA.

La cuantificación se realizó de manera similar al inciso anterior.

II - SORCIÓN DE COBALTO CON SOLUCION NO RADIATIVA.

a) Sin EDA.

Se pesaron 13 muestras de 200 mg de zeolita ZSM-5 contenidas en un tubo de ensaye cada una, a todas las muestras se les añadieron 20 ml de solución de cloruro de cobalto 0.06 N. Cada tubo correspondió a un tiempo de contacto señalado en la sección anterior.

Para cada muestra se siguió el procedimiento siguiente: Cumplidos los diferentes tiempos de contacto, se separaron las fases por centrifugación y decantación, se lavó la zeolita con 5 ml de agua destilada y se secó a 80°C, dejándose finalmente en ambiente húmedo durante 2 días.

b) Con EDA.

Se siguió el procedimiento del inciso anterior, hasta tiempo de contacto de 4 horas, los cuales fueron centrifugados y decantados para separar la solución de la zeolita, después a cada uno de los tubos se les añadieron 15 ml de EDA. Después de 10 minutos se centrifugaron y se añadieron 20 ml de solución de cobalto, nuevamente se centrifugó cada tubo y se separaron las fases. Esta operación se hizo dos veces. Finalmente se añadieron 20 ml de solución de cloruro de cobalto 0.06 N a cada uno y se dejaron en contacto hasta cumplirse los tiempos establecidos.

III.- SORCIÓN DE COBALTO EN ZEOLITA DESHIDRATADA A 400 °C CON SOLUCION NO RADIATIVA

a) Sin EDA.

Se deshidrató una muestra de 200 mg de zeolita ZSM-5 a 400 °C en una línea de vacío mayor de 10^{-3} torr, durante una hora. Se siguió entonces el procedimiento del inciso a) experimento I. Los tiempos de contacto fueron 15 y 30 minutos y 1, 2, 4, 5, 24, 48, 72, 120 horas. Después de cada tiempo se separaron las fases por centrifugación, se tomaron aproximadamente 8 mg de zeolita para posteriormente analizarla y al resto de la muestra se le adicionaron 20 ml de la solución original de cloruro de cobalto. La operación se volvió a repetir a cada diferente tiempo de contacto.

Las muestras recolectadas de zeolita, se secaron a 80°C y posteriormente se dejaron en ambiente húmedo por 2 días.

b) Con EDA.

A 200 mg de zeolita ZSM-5 deshidratada se le añadieron 20 ml de solución de cobalto. Al cumplirse los tiempos de contacto establecidos se tomaron aproximadamente 8 mg de muestra, y a las 4 horas de tiempo de contacto se añadieron 15 ml de EDA y se dejaron 10 minutos. Después de separada mediante centrifugación y decantación se hicieron 2 lavados con 20 ml de la solución de cobalto inicial, finalmente se dejó con solución de cobalto de acuerdo a los tiempos establecidos.

IV - SORCIÓN DE COBALTO CON SOLUCIÓN NO RADIATIVA A 80 °C

Se pesaron 500 mg de zeolita ZSM-5 hidratada, los cuales se colocaron en un matraz de 500 ml y se añadieron 200 ml de solución de cloruro de cobalto 0.06 N y se mantuvo en reflujo a 80 °C durante 24 horas. Se tomaron 2 muestras de la zeolita, una de 20 mg a las 4 horas de reflujo y la segunda, después de 24 horas, las muestras se secaron a 80°C y se dejaron en ambiente húmedo durante 2 días.

CUANTIFICACIÓN DE COBALTO PARA LOS EXPERIMENTOS II, III Y IV.

La determinación cuantitativa de cobalto en zeolitas parcialmente intercambiadas con solución de cobalto no radiactivo se realizó mediante análisis por activación neutrónica, en donde se pesaron alrededor de 5 mg de zeolita y una cantidad conocida de nitrato de cobalto utilizada como referencia; ambas muestras se colocaron en cápsulas de polietileno selladas.

Las muestras se irradiaron durante 40 minutos en la posición SIFCA del reactor TRIGA MARK III a un flujo aproximado de 10^{13} neutrones térmicos cm^{-2}/s . Se dejaron decaer un día y posteriormente se

midió la radiactividad en un sistema de detección gamma formado por un detector de germanio hiperpuro acoplado a una computadora con el programa "Nucleus" que funciona como un analizador multicanal de 2048 canales.

Se midió el área bajo la curva de los picos 1.17 y 1.33 MeV del cobalto 60 en ambas muestras y se calculó la concentración de cobalto en las muestras de zeolita.

RESULTADOS Y DISCUSION

CARACTERIZACION DE LA ZEOLITA ZSM-5.

Los resultados obtenidos del análisis elemental se muestran en la tabla 3

TABLA. 3 Análisis elemental de la zeolita ZSM-5

COMPONENTE	% EN PESO
SILICIO	34.6
ALUMINIO	1.41
SODIO	0.04
HUMEDAD	3.55
VOLATILES	5.20

Se encontraron también trazas de manganeso las cuales no se incluyeron en la tabla 3

Con los datos de la tabla anterior se calculó la relación silicio-aluminio (Si/Al) de 23, la cual comprueba que corresponde a una zeolita ZSM-5.

A partir de esta relación y al considerar los oxígenos correspondientes del silicio y aluminio, se determinó la composición química por celda unitaria.



Donde M corresponde al total de los cationes presentes en la zeolita, de los cuales sólo se identificó al sodio presente solamente en una fracción muy pequeña.

INTERCAMBIO DE COBALTO

SORCIÓN DE COBALTO CON SOLUCIÓN RADIATIVA DE ^{60}Co .

La Figura 19 muestra el comportamiento de sorción de cobalto sin utilizar EDA como ligante orgánico, con un máximo de 0.23 meq/g de zeolita aproximadamente, que equivale a un 30% de la capacidad de intercambio total de la zeolita. Para el caso del intercambio con EDA (Figura 20) el equilibrio se alcanza después de 24 horas; la retención de cobalto fue de 0.23 meq/g de zeolita. Como puede observarse en estos resultados, la presencia de EDA no afecta la sorción de cobalto a diferencia de lo que se ha observado en las zeolitas con diferente estructura. [18,19,20,21]

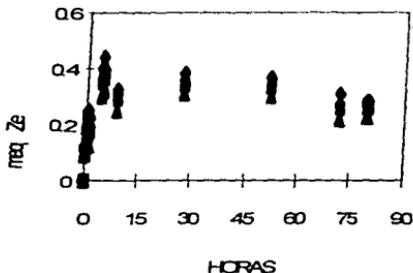


Figura 19.- Sorción de cobalto con solución radiativa sin EDA
(■) Datos estadísticos (◆, ▲) Error estadístico (+, -) respectivamente.

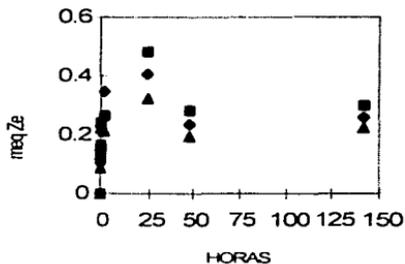


Figura 20.- Sorción de cobalto con solución radiactiva en presencia de EDA. (■) Datos estadísticos (◆, ▲)Error estadístico (+, -) respectivamente

II).-SORCION DE COBALTO CON SOLUCION NO RADIATIVA

La Figura 21 muestra el comportamiento de sorción de cobalto en ausencia y presencia de EDA con respecto al tiempo. En ambos casos se observa que la sorción máxima de cobalto es de aproximadamente 0.21 meq de cobalto por g de zeolita. En ausencia y presencia de EDA se observa que el equilibrio se alcanza en aproximadamente 5 horas. Lo que muestra que el EDA no afecta la sorción de cobalto en esta zeolita a diferencia de lo observado en otros trabajos.^(18,19,20,21)

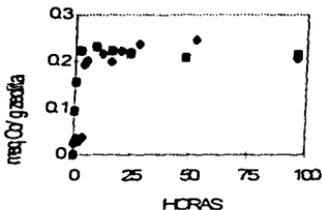


Figura 21. - Sorción de cobalto en ausencia (◆) y presencia (■) de EDA

III)-SORCIÓN DE COBALTO EN ZEOLITA ZSM-5 DESHIDRATADA A 400°C CON SOLUCION NO RADIOACTIVA EN AUSENCIA Y PRESENCIA DE EDA.

En la Figura 22 se encuentra la cantidad de cobalto retenido por la zeolita ZSM-5 deshidratada en los diferentes tiempos de contacto. En la cual se observa que en menos de 20 horas se alcanza el equilibrio y la sorción fue de 0.68 meq de cobalto por gramo de zeolita.

Cuando se realizó el intercambio en presencia de etilendiamina no se observó retención del cobalto en la zeolita, lo cual indica que la estabilidad del complejo acuoso del cobalto con EDA es mayor fuera de la zeolita, que dentro de las cavidades y depende de la hidratación inicial de la misma.

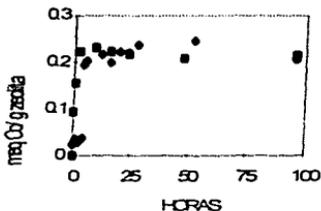


Figura 21 - Sorción de cobalto en ausencia (◆) y presencia (■) de EDA.

III)-SORCIÓN DE COBALTO EN ZEOLITA ZSM-5 DESHIDRATADA A 400°C CON SOLUCION NO RADIOACTIVA EN AUSENCIA Y PRESENCIA DE EDA.

En la Figura 22 se encuentra la cantidad de cobalto retenido por la zeolita ZSM-5 deshidratada en los diferentes tiempos de contacto. En la cual se observa que en menos de 20 horas se alcanza el equilibrio y la sorción fue de 0.68 meq de cobalto por gramo de zeolita.

Cuando se realizó el intercambio en presencia de etilendiamina no se observó retención del cobalto en la zeolita, lo cual indica que la estabilidad del complejo acuoso del cobalto con EDA es mayor fuera de la zeolita, que dentro de las cavidades y depende de la hidratación inicial de la misma.

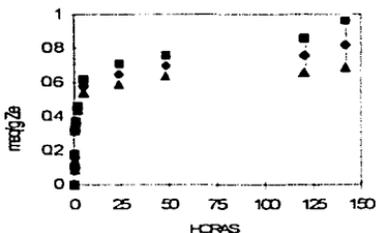


Figura 22.- Sorción de cobalto en zeolita deshidratada (■) Datos estadísticos (◆, ▲)Error estadístico (+, -) respectivamente

IV) SORCIÓN DE COBALTO CON SOLUCION NO RADIATIVA A 80 °C

La tabla 4 muestra los resultados obtenidos, en la cual se observa que no hay un cambio significativo en cuanto a la sorción de cobalto con respecto a la temperatura, además pareciera que en presencia de EDA disminuye la sorción de cobalto.

TABLA 4
SORCION DE COBALTO EN ZEOLITA ZSM-5 A 80°C.

SIN ETILENDIAMINA	
TIEMPO	meq de Co/g de zeolita
4 horas	0.4
24 horas	0.5
CON ETILENDIAMINA	
24 horas	0.2

Como se observa en la tabla 4, la temperatura no favoreció la sorción de cobalto en esta zeolita. En este trabajo se observa que hay mayor sorción de cobalto a temperatura ambiente, aunque puede ser un efecto del anión utilizado. Por otro lado a 80°C es menor probablemente a que únicamente ocurra intercambio iónico y a temperatura ambiente ocurra otro proceso como es la adsorción química.

CONCLUSIONES

También se concluye en el presente trabajo que la etilendiamina no favoreció la sorción de cobalto en la zeolita ZSM-5, lo que la diferencia de la zeolita Y, la cual cuenta con una relación silicio/aluminio de 2.6 y sus canales y cavidades son mayores que la ZSM-5. Por lo anterior se puede concluir que la diferente estructura de ambas zeolitas son un factor importante para la retención de los iones cobalto, ya que la etilendiamina forma con el cobalto, complejos que dado su tamaño no penetran en los canales de la zeolita ZSM-5.

La máxima sorción de cobalto ocurre cuando se trabaja con la zeolita deshidratada y sin EDA siendo ésta de aproximadamente 0.8 meq de Co/g de zeolita, por lo tanto se puede concluir que al perder la zeolita tanto el agua de hidratación como el agua zeolítica favorece la sorción de cobalto. Cuando la zeolita ha sido deshidratada, los puntos de activación cambian, pero principalmente se encuentran en el cruce de los canales.¹²²¹

Los resultados obtenidos muestran que la temperatura si es determinante para la sorción de cobalto en la zeolita ZSM-5 ya que la sorción es mayor a temperatura ambiente.

BIBLIOGRAFIA

- 1.-Rase, Howar F. y Barrow, M H. "Ingeniería de proyectos para plantas de proceso". Cia. Editorial Continental S.A de C.V México, 1982 8ª Impresión
- 2.- Carrera, L. M., Gómez, S., Bosch, P., y Bulbulian, S "Removal of ⁶⁰Co by zeolites and clays" Zeolites. Vol. 13. 1993. pág. 622-625
- 3.-Armor, John. "The remarkable role of cations in molecular sieves" Science and Tecnology in Catalysis 1994 pág. 51-62
- 4.- Kokotailo, G T., Lawton, S L. y Olson, D H. "Structure of synthetic ZSM-5." Nature Vol. 272. 1978 pág. 437-438
- 5.- Hulburt, Cornelius S Jr "Manual de mineralogía de Dana." Editorial Reverte S A 2ª Edición, Barcelona, España 1978
- 6.- Bosch, Pedro, Schifler, Isaac. "La zeolita una piedra que hierva." Editorial Fondo de Cultura Económica Serie de divulgación científica en México, México D F. 1989
- 7.- Arellano Valencia, Felipe "Estudio del intercambio de cobalto y cadmio en zeolita faujasita-Y." Tesis de licenciatura Universidad Veracruzana Xalapa, Veracruz. 1994
- 8.- Gianetto, Giuseppe. "Zeolitas, Características, propiedades y aplicaciones industriales." Editorial Innovacion Tecnológica Caracas, Venezuela 1990
- 9.- Carrera Garcia, Luz Maria "Comportamiento de zeolitas y arcillas en presencia de soluciones radiactivas." Tesis de Maestra Facultad de Ciencias U N A M. México, D F. 1991
- 10.- Breck, D W. "Zeolites Molecular Sieves. Structure, Chemistry and Use." N.Y. U.S.A 1974
- 11.- Armor, John N y Farris Thomas S "The unusual hydrothermal stability of Co-ZSM-5." Applied Catalysis B Environmental 4. 1994, pág. L11-L17.
- 12.- Bonifacio Muñoz Gabriel "Determinación de la retención e intercambio catiónico de Co-60 en zeolitas naturales." Tesis de licenciatura I P N, México D F. 1992.
- 13.- Garcia Diaz, Olga Celia "Estudio Comparativo de la fijación de cerio (IV) en zeolitas faujasita "Y" y clinoptilolita." Tesis de licenciatura Facultad de Química U A E M. Toluca, Edo de México 1993
- 14.- Baes Jr, Charles y Mesmer, Robert E. "The hydrolysis of cations" Edt. John Wiley and Sons. U.S.A. 1976

- 15.- Travesí, Antonio. "Análisis por activación neutrónica. Teoría, práctica y aplicaciones." Madrid, España. 1975.
- 16.- Bulbulian, Silvia. "La radiactividad y algunas de sus aplicaciones." I.N.I.N. Depto. Química. Cuadernos del ININ. Serie de divulgación general. 1987.
- 17.- Obregón Pérez, Alberto. "Métodos de análisis químico de rocas y materiales similares." U.N.A.M. Instituto de Geología México D.F. 1973.
- 18.- Dutta, Prabir K. y Zaykoski, R.E. "Dioxygen complexes of cobalt (II) ethylenediamine in zeolite Y cages: a resonance raman spectroscopic study" J Phys. Chem. Vol. 93. 1989. pág. 2603-2607.
- 19.- Hutta P.J. y Lunsford, J.H. "Spectroscopic evidence for the location of Co^{2+} ions in zeolite Y upon dehydration." J Chem Phys Vol 66 No 10 1977, pág. 4716-4717.
- 20.- I. Garcia, M. Solache Rios, P. Bosch y S. Bulbulian "Effect of EDA on Co^{2+} Ion Exchange in zeolite 4A" Langmuir Vol 12, 1996, pag. 4474 -4475
- 21.- M. Solache Rios, I. Garcia V. Martinez y S. Bulbulian "Ethylenediamine effect on Co^{2+} uptake by zeolite Y." J Radioanal and nucl Chem Vol 191 No 1 1995, pág. 89-98
- 22.- Jia-Ching Lin, and Kuei-Jung Chao Yu Wang "The location of cations in Cs-exchanged ZSM-5 zeolite." Zeolites Vol 11 April/May 1991, pág. 376-379.