

# ANÁLISIS DE ZEOLITAS NATURALES POR TÉCNICAS NUCLEARES

P. Sarría\*, L. Desdín\*, O. Domínguez\*, S. Rondón\*,  
V. Freixas\*\*, L. Aneiros\*\*, O. Díaz\*\*

*En este artículo se reporta una metodología de análisis elemental de zeolitas naturales usando diferentes técnicas nucleares (AANR, FRX, MRN y EG). Se determinó la composición elemental de muestras de dos yacimientos cubanos.*

## Introducción

La aplicación de las zeolitas naturales se ha desarrollado acorde a sus propiedades especiales, por ejemplo su capacidad de intercambio de cationes, su capacidad de absorción de gases, sus peculiaridades físicas y químicas, etc. Debido a estas cualidades únicas las zeolitas naturales han sido consideradas para una gran variedad de aplicaciones agrícolas, industriales y medioambientales [1,2].

La fórmula general de las zeolitas naturales es:



donde la parte en corchetes representa los átomos del “esqueleto” o armazón y la otra parte encerrada en paréntesis representa a los átomos exteriores a la misma, cationes más las moléculas de agua [2]. La fórmula (1) brinda la clave para chequear si el análisis químico es confiable o no, de hecho el balance de errores [2] es cero en un análisis “perfecto” y en cualquier caso debe ser bajo, por ejemplo 10%.

El primer paso en cualquier empleo de zeolitas es su caracterización elemental detallada. La aplicación de los métodos nucleares al estudio de zeolitas ha sido discutida en [3]. En [4] la dispersión elástica de protones ha sido usada para determinar la relación silicio-aluminio en zeolitas. En [5] se presentó un estudio detallado de zeolitas

NaY con espectroscopia Mossbauer.

El objetivo del presente artículo es reportar una metodología para el análisis elemental de zeolitas usando de manera combinada técnicas nucleares. Se determinó la composición elemental de muestras de dos yacimientos cubanos.

## Métodos experimentales

ANÁLISIS POR ACTIVACIÓN CON NEUTRONES RÁPIDOS (AANR)

Los neutrones de 14 MeV fueron producidos por medio de la reacción  $\text{T}(d,n)^4\text{He}$  usando un pequeño acelerador electrostático NA-4C (120 Kv) y un blanco grueso de  $\text{TiT}$ .

Los estándares fueron seleccionados como las propias zeolitas, la mayor fracción en peso de estos era una mezcla de  $\text{SiO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Los otros compuestos ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{TiO}_2$  y  $\text{NiO}_2$ ) completaban el balance de los estándares. Los estándares eran discos (20x1mm) hechos de polvo prensado.

Las muestras y los estándares se colocaron en forma de sándwich entre dos monitores de aluminio y la actividad inducida por la reacción  $^{27}\text{Al}(n,p)^{27}\text{Mg}$  fue usada para calcular el factor de corrección para compensar la variación del flujo. Las actividades gamma de cada muestra y de su correspondiente monitor de fluencia de Al fueron medidas con un detector de  $\text{HPGe}$ (3,2 KeV FWHM a 1,33 MeV) y un detector de  $\text{NaI(Tl)}$  ( $\Phi$ 10x10cm) respectivamente.

Los detalles de la técnica experimental, el sistema de adquisición de datos, las interferencias, las correcciones y los estándares han sido descritos en [6].

\* Centro de Estudios Aplicados al Desarrollo Nuclear (CEADEN). P.O.B. 6122, C.Habana, CUBA

\*\* Instituto Superior de Ciencias y Tecnología Nuclear (ISCTN)

El silicio fue determinado por la línea de 1778,8 KeV ( $T_{1/2} = 2,3$  min. ) del  $^{28}\text{Al}$  producida por la reacción  $^{28}\text{Si}(n,p)^{28}\text{Al}$ . El aluminio fue determinado por la línea de 1014 KeV del  $^{27}\text{Mg}$  producida en la reacción  $^{27}\text{Al}(n,p)^{27}\text{Mg}$ . El hierro se determinó por las líneas de 846.8 KeV y 1810.7 KeV del  $^{56}\text{Mn}$  producidas por la reacción  $^{56}\text{Fe}(n,p)^{56}\text{Mn}$ .

El análisis por activación cíclico de 14 MeV fue aplicado por medio de la reacción  $^{16}\text{O}(n,p)^{16}\text{N}$  para la medición del contenido de oxígeno empleando un sistema neumático de transferencia doble. Un ciclo completo consistía de 10 s de activación, 3 s de enfriamiento y 10 s de conteo. La secuencia se repitió 15 veces. El conteo se realizó por medio de dos sistemas independientes e idénticos consistentes en detectores NaI(Tl) (10x10 cm) acoplados a analizadores multicanales de 2048 canales. El conteo de los rayos gamma de alta energía del  $^{16}\text{N}$  se restringió a las energías entre 4 y 8 MeV. Las muestras y los estándares usados en este caso fueron preparados en forma de discos (10 x 1 mm) por prensado y empaquetados en cápsulas de polietileno. El peso promedio de las muestras era de 0,5 g. SiO<sub>2</sub> espectroscópicamente puro fue utilizado como estándar.

#### FLUORESCENCIA DE RAYOS X (FRX)

El análisis por fluorescencia de rayos X se llevó a cabo usando fuentes de  $^{55}\text{Fe}$  (20 mCi) y  $^{109}\text{Cd}$  (25 mCi), un espectrómetro de FRX que disponía de un detector de Si(Li), un amplificador espectroscópico y un analizador multicanal. La resolución energética del detector de Si(Li) fue de 180 eV para la línea  $K_{\alpha}$  de 5,9 KeV del Mn. Las muestras fueron molidas y tamizadas a una medida de 350 mallas y entonces homogeneizadas con ácido bórico que actuó como aglutinante y que brinda un bajo valor de Z a la matriz de la muestra. Las muestras eran discos ( $\Phi 13 \times 7$  mm) con un peso de alrededor de 1 g.

Las concentraciones de Ca, Fe y Sr fueron obtenidas usando el método de las adiciones. Las concentraciones del K, Ti, Y, Zr y el Rb fueron determinadas por el método de las secciones eficaces. Para el K y el Ti, el Ca fue usado como estándar de

fluorescencia y para el Y, Zr y Rb se empleó el Sr. Los detalles de ese procedimiento se pueden encontrar en [7].

#### MÉTODO DE REFLEXIÓN DE NEUTRONES (MRN)

El contenido de agua de las muestras de zeolita fue determinado por el método de reflexión de neutrones. Los detalles de la técnica experimental y del sistema de adquisición de datos han sido descritos previamente en [8]. La diferencia en la velocidad de conteo medido con la muestra (I) y sin ella ( $I_0$ ) depende linealmente del contenido de agua en la muestra.

La matriz de la zeolita en este experimento puede ser adecuadamente aproximada a una mezcla de SiO<sub>2</sub> y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La curva de calibración se construyó adicionando cantidades bien conocidas de agua a la mezcla de SiO<sub>2</sub> y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Muestras de zeolitas en polvo de alrededor de 800 g fueron usadas en la medición, previamente habían sido secadas y llevadas a peso constante a 95°C durante 24 horas.

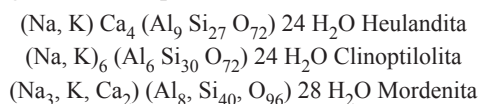
#### ESPECTROMETRÍA GAMMA.

Las concentraciones de K fueron obtenidas además, midiendo la radioactividad natural del  $^{40}\text{K}$  presente en las muestras de zeolitas utilizando un detector de NaI(Tl) (63x63 mm). El detector estaba acoplado a un analizador multicanal de 1024 canales.

## Resultados y discusión

Las concentraciones de los macroelementos determinadas en las muestras de zeolitas de los yacimientos cubanos se muestran en la Tabla 1. Los valores obtenidos por técnicas nucleares se encuentran en concordancia con los obtenidos por los métodos químicos convencionales.

Hay una gran variedad de zeolitas en el subsuelo cubano. En él se pueden encontrar tres familias de zeolitas que tienen las siguientes estequiometrías [2]:

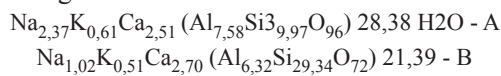


En bases a la concentración de

Tabla 1. Concentración de los macroelementos en las zeolitas.

Elemento	A		B	
	Método Nuclear (%)	Método Químico (%)	Método Nuclear (%)	Método Químico (%)
Si	29,0	30,7	28,9	27,5
Al	4,5	5,8	6,2	6,4
Fe	1,1	1,2	2,2	1,86
Mg	-	0,58	-	1,05
Ca	1,7	2,75	3,8	3,7
Na	-	1,49	-	0,82
K	0,13	0,65	0,7	0,82
Ti	0,27	0,16	0,51	0,23
H <sub>2</sub> O	13,83	13,97	13,5	14,12
O	42	-	40,4	-

oxígeno determinada, las estequiometrías aproximadas de los yacimientos A y B son las siguientes:



La fórmula (1) permite una gran variabilidad, debido a que la única restricción real está dada por la condición  $\text{Si} \geq \text{Al}$ ; esta variabilidad es cierta no solamente al considerar a la familia de las zeolitas como un todo, sino también cuando se considera a una sola de sus especies. Con tan gran variedad de zeolitas, la caracterización de la relación Si/Al resulta de gran importancia y utilidad.

Teniendo en cuenta la estequiometría de las tres principales familias de zeolitas cubanas y despreciando al Fe, al Mg y al Ti en el balance, resulta razonable considerar que las muestras de los yacimientos A y B pertenecen a las familias de la clinoptilolita y de la mordenita respectivamente. No obstante, sin análisis estructural adicional

(Resonancia Magnética Nuclear, Difracción de rayos x etc.) no resulta rigurosa una clasificación definitiva.

### Agradecimientos

Los autores agradecen al Profesor Julius Csikai por sus consejos, interés y útiles discusiones concernientes a este trabajo.

### Bibliografía

1. Minato H. "An outline for natural resources and utilizations of natural zeolites in Japan". *Memoirs of the 3rd. International Conference on the Occurrence, Properties and utilization of Natural Zeolites. Zeolites-91*, April 9-12/1991. International Conference Center, Havana, Cuba (1991).
2. Gottardi G., Galli E. *Natural Zeolites*. p.1, Springer-Verlang. Berlin (1985).
3. Debras G. et.al. *Zeolites 3*, p.37 (1983).
4. Hanson A.L. et.al. "Nucl. Instr. Methods" in *Physics Research 39*, pp.301-305 (1985).
5. Tanaka M. et.al. *J. Radioanal. Nucl. Chem. Letters*, 137/4, 287-297 (1989).
6. Sarría P. et.al. *Nucleus*, No.8, pp.14-17 (1990).
7. Aneiros L. et.al. *Memorias del 4to Symposium de la Sociedad Cubana de Física*. Oct. 1990.
8. Sarría P. et.al. "CEAC". *CEAC-R*, 4-89 (1989).