

UNIVERSIDAD DE SONORA

**DIVISION DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES
DEPARTAMENTO DE GEOLOGÍA**

“ZEOLITA NATURAL COMO FILTRO DE METALES PESADOS”

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
GEÓLOGO**

PRESENTAN:

**IGNACIO FABIAN ESPINOZA GALLEGO
CÉSAR GUILLERMO SYMONDS ARGÜELLES**

HERMOSILLO, SONORA, MÉXICO.

ABRIL DE 2009

Universidad de Sonora

Repositorio Institucional UNISON



“El saber de mis hijos
hará mi grandeza”



Excepto si se señala otra cosa, la licencia del ítem se describe como openAccess

INDICE

	RESUMEN	
I.	INTRODUCCIÓN	7
II.	ANTECEDENTES	12
III.	OBJETIVOS	27
3.1.	Objetivo General	27
3.2.	Objetivos particulares	27
IV.	ELABORACIÓN DE MUESTRAS Y TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	28
4.1	Materiales	29
4.2	Métodos	29
4.3	Técnicas de caracterización	37
4.3.1	Difracción de rayos X	37
4.3.2	Absorción Óptica	40
4.3.3	Microscopia electrónica de barrido (SEM)	42
4.3.4	Microscopia electrónica de transmisión (TEM)	44
V.	RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN	46
5.1	Activación de zeolita natural	46
5.2	Pb, Cd, Cu en Zeolita natural	50
5.3	Síntesis de semiconductores: Nanopartículas de PbSe	58
VI.	CONCLUSIONES	61
6.1	Trabajo futuro	62
VII.	BIBLIOGRAFÍA	63

RELACIÓN DE GRAFICAS E IMÁGENES

Fig. 4.2.1	Equipo de recuperación de muestra por filtración	31
Fig. 4.2.2	Bombas de vacío para el equipo de recuperación de muestra por filtración	31
Fig. 4.2.3	Equipo para activar zeolita	32
Fig. 4.2.4	Variación en la cantidad de iones presentes en la zeolita natural en función del proceso de activación.	33
Fig. 4.2.5	total de iones presentes en la zeolita natural en función del tiempo de activación, cuando la zeolita es activada con NH_4Cl al 0.1M, 0.3M y 0.5M	34
Fig. 4.2.6	Baño químico Marca: LAUDA, Modelo RE-220	35
Fig. 4.2.7	Equipo para el secado de muestras al vacío y a temperatura ambiente	36
Fig. 4.2.8	Difractómetro de Rayos X Bruker D8 Advance del Departamento de Geología	39
Fig. 4.3.3.1	Microscopio Electrónico de Barrido de CINVESTAV-Qro.	43
Fig. 4.3.4.1	Microscopio Electrónico de Transmisión del Departamento de Física	44
Fig. 5.1.1	Variación en la cantidad de iones presentes en la zeolita natural como consecuencia del proceso de activación a) zeolita del yacimiento, b) zeolita activada	46
Fig. 5.1.2	Cuantificación, de los componentes de la zeolita	47
Fig. 5.1.3	Espectrogramas de difracción de rayos X correspondientes a: a) zeolita del yacimiento, b) zeolita activada.	48
Fig. 5.1.4	Imagen SEM correspondiente a un cristal de chabazita	50
Fig. 5.2.1	Rayos X de: e) Chabazita activada y zeolita alojando plomo es sus Cavidades. La concentración de la solución fuente del ion Pb fue: d) 0.001M, c) 0.003M, b) 0.07M, a) 0.1M	51
Fig. 5.2.2	Composición química de chabazita alojando plomo es sus cavidades	52
Fig. 5.2.3	Absorción óptica de Pb^{2+} alojado en las cavidades de zeolita natural (chabazita). La concentración de la solución fuente del ion Pb es a) 0.001M, b) 0.003M, c) 0.07M, d) 0.1M	53
Fig. 5.2.4	Imagen SEM de zeolita chabazita alojando	

	nanopartículas de PbSe	54
Fig. 5.2.5	Cantidad de cobre alojado en las cavidades de la chabazita	55
Fig. 5.2.6	Rayos X de Chabazita alojando cobre es sus cavidades. La concentración de la solución fuente del ion Cu fue: a) 0.001M, b) 0.003M, c) 0.07M, d) 0.1M	55
Fig. 5.2.7	Absorción óptica de Cu alojado en las cavidades de zeolita natural (chabazita). La concentración de la solución fuente del ion Cu es: a) 0.001M, b) 0.003M, c) 0.07M, d) 0.1M	56
Fig. 5.2.8	Composición química de zeolita natural alojando cadmio es sus cavidades	57
Fig. 5.2.9	Rayos X de Chabazita, alojando cadmio es sus Cavidades. a) zeolita pura y zeolita con cadmio. La concentración de la solución fuente del ion Cd es: b) 0.001M, c) 0.003M, d) 0.07M, e) 0.1M	57
Fig. 5.2.10	Absorción óptica de Cd alojado en las cavidades de chabazita. La concentración de la solución fuente del ion Cd es: a) 0.001M, b) 0.003M, c) 0.07M, d) 0.1M.	58
Fig. 5.3.1	Rayos X de Chabazita, alojando nanopartículas de PbSe es sus Cavidades. a) zeolita pura y zeolita con PbSe. La concentración de la solución fuente del ion Pb es: b) 0.001M, c) 0.003M, d) 0.07M, e) 0.1M.	58
Fig. 5.3.2	Absorción óptica de nanopartículas de PbSe ₂ en chabazita. La concentración de la solución fuente del ion Pb es: a) 0.001M, b) 0.003M, c) 0.07M, d) 0.1M.	59
Fig. 5.3.3	Imagen TEM de zeolita chabazita alojando nanopartículas de PbSe	59
Fig. 5.3.4	Patrón de Laue producido por nanopartículas de PbSe alojado nanopartículas de PbSe.	60

RESUMEN

Se presenta un experimento para obtener un filtro de agua para absorción de minerales pesados utilizando zeolitas como objeto de estudio.

Las zeolitas es un grupo de aproximadamente ochocientos minerales hidratados que tienen una estructura porosa con diámetros de 3 a 10 Å, de los cuales aproximadamente 25 tipos de estructuras son de zeolitas naturales. Las propiedades físico-química de las zeolitas provocan condiciones para el intercambio de iones, así como de absorciones, deshidrataciones e rehidrataciones.

Las zeolitas naturales ocurren en distintos marcos geológicos; las comerciales están limitadas por marcos autigénicos y por lo general provienen de rocas sedimentarias cristalinas, siendo nueve las más comunes, y solo cinco son las más apropiadas desde el punto de vista de su potencial económico.

Se utilizó una zeolita natural (Chabasita), a la cual se le dopó con Pb, Cu y Cd., la incorporación de las nanopartículas se realizó en tres etapas: activación de la Zeolita, intercambio del ion metálico y la síntesis del semiconductor.

Las muestras fueron caracterizadas por técnicas de rayos x (drx); para la configuración de las nano partículas se utilizó el modelo de Kubelka-munk; para conocer la morfología de las partículas se utilizaron el SEM y el TEM.

Se presentan los resultados de la composición química de dos muestras de chabasita, antes y después de ser activadas con NH_4Cl , es posible notar la disminución de en la cantidad de iones presentes. Los espectrogramas de las muestras tratadas muestran la

deformación que sufre la zeolita, debido quizás a los iones metálicos alojados.

En este trabajo se logro reducir la cantidad de iones removibles e intercambiables, tanto en tiempo como en concentración, así mismo se demostró que la zeolita es capaz de atrapar considerables cantidades de plomo, cobre y cadmio.

I. INTRODUCCION

La zeolita pertenece a los tectosilicatos:

Los Tectosilicatos incluyen los minerales más abundantes en la corteza. Aproximadamente el 64% de la corteza terrestre está constituida por tectosilicatos, sobre todo feldespatos y cuarzo.

La estructura se basa en un entramado tridimensional infinito de tetraedros 3D $[ZO_4]$ con los cuatro vértices compartidos, lo que implica relaciones $Z:O=1:2$. Si Z es Si, la fórmula resultante es SiO_2 (electrostaticamente neutra). Si parte del Si^{4+} es reemplazado por Al^{3+} , las cargas negativas resultantes se compensan con la entrada de cationes grandes, con números de coordinación iguales o mayores a ocho.

Por lo tanto, los tectosilicatos pueden considerarse aluminosilicatos de K, Na, Ca, Ba, y muy excepcionalmente, otros cationes. También pueden tener aniones complementarios F^- , Cl^- , S^{2-} , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} .

Con tetraedros unidos por sus cuatro vértices a otros tetraedros, produciendo una malla de extensión tridimensional, compleja. La sustitución de silicio por aluminio en algunos tetraedros permite que en la malla se coloquen cationes. Se agrupan en:

- Cuarzo
- Tridimita
- Cristobalita
- Feldespatos
- Zeolitas

- Escapolitas

En este estudio se consideraron a las zeolitas, las cuales pertenecen como ya se menciona a la familia de los aluminosilicatos hidratados altamente cristalinos, que al deshidratarse desarrollan, en el cristal ideal, una estructura porosa con diámetros de poro mínimos de 3 a 10 angstroms. Se conocen aproximadamente 800 tipos de zeolitas [1], las cuales pueden clasificarse en 119 tipos de estructura de zeolita diferentes [2], sólo una cuarta parte, aproximadamente, de las zeolitas son naturales.

Podemos visualizar a la zeolita constituida por dos componentes principales, el primero es a base de Al-O-Si, formando moléculas tetraédricas de SiO_2 y AlO_2 para dar forma a una estructura cristalina la cual da lugar a la formación de cavidades o jaulas interconectadas por canales, ambos cavidades y canales de dimensiones nanométricas, el segundo componente son el agua y los cationes metálicos intercambiables [3].

También se dice, que una zeolita es un mineral aluminosilicato cuya estructura forma cavidades ocupadas por iones grandes y moléculas de agua con gran libertad de movimiento que permiten el cambio iónico y la deshidratación reversible.

Las zeolitas están compuestas por aluminio, silicio, sodio, hidrógeno, y oxígeno. La estructura cristalina está basada en las tres direcciones de la red con SiO_4 en forma tetraédrica con sus cuatro oxígenos compartidos con los tetraedros adyacentes. Las propiedades físicas proveen aspectos únicos para una variedad amplia de aplicaciones prácticas.

Según Breck [3]. Las zeolitas son caracterizadas por las siguientes propiedades:

1. Alto grado de hidratación.
2. Baja densidad y un gran volumen de vacíos cuando es deshidratado.
3. Estabilidad de su estructura cristalina cuando se deshidrata.
4. Intercambio del catión.
5. Presenta canales moleculares uniformes clasificados en los cristales deshidratados.
6. Habilidad de absorber gases y vapores.
7. Propiedades catalíticas.

Todas las zeolitas son consideradas como tamices moleculares, que son materiales que pueden absorber selectivamente moléculas en base a su tamaño, pero no todos los tamices moleculares son considerados como zeolitas, ya que también el carbón activado, las arcillas activadas, la alúmina en polvo, y la sílice en gel se consideran como tamices moleculares.

Efectos de los metales pesados en el organismo humano

Cobre

Después de ingerirlo o beberlo, el cobre entra rápidamente a la corriente sanguínea y es distribuido a través del cuerpo [4]. Algunas sustancias en los alimentos pueden afectar la cantidad de cobre que entra a la corriente sanguínea desde el tracto gastrointestinal. El organismo es muy efectivo en impedir que niveles altos de cobre entren a la corriente sanguínea. No se sabe tampoco cuanto cobre

entra, a través de los pulmones o la piel. El cobre es desechado por las heces y la orina, pero principalmente en las heces. Tarda varios días para que el cobre abandone el organismo humano. Generalmente, la cantidad de cobre se mantiene constante.

El cobre es esencial para mantener buena salud. Sin embargo, la exposición a dosis altas puede ser perjudicial. La exposición prolongada a polvos de cobre puede irritar la nariz, la boca, los ojos y causar dolores de cabeza, mareo, náusea y diarrea. La ingestión intencional de niveles altos de cobre puede producir daño del hígado y los riñones y puede causar la muerte. No se sabe si el cobre puede producir cáncer en seres humanos.

Plomo

El Plomo puede causar varios efectos no deseados [4], como son:

- Perturbación de la biosíntesis de hemoglobina y anemia
- Incremento de la presión sanguínea
- Daño a los riñones
- Abortos y abortos sutiles
- Perturbación del sistema nervioso
- Daño al cerebro
- Disminución de la fertilidad del hombre a través del daño en el esperma
- Disminución de las habilidades de aprendizaje de los niños
- Perturbación en el comportamiento de los niños, como es agresión, comportamiento impulsivo e hipersensibilidad.
-

El Plomo puede entrar en el feto a través de la placenta de la madre. Debido a esto puede causar serios daños al sistema nervioso y al cerebro de los niños por nacer.

Cadmio

Otros efectos sobre la salud que pueden ser causados por una exposición a niveles significativamente altos Cadmio son [4]:

- Diarreas, dolor de estómago y vómitos severos
- Fractura de huesos
- Fallos en la reproducción y posibilidad incluso de infertilidad
- Daño al sistema nervioso central
- Daño al sistema inmune
- Desordenes psicológicos
- Posible daño en el ADN o desarrollo de cáncer.

Selenio

Los efectos sobre la salud de las diversas formas del selenio pueden variar de pelo quebradizo y uñas deformadas, a sarpullidos, calor, hinchamiento de la piel y dolores agudos [4]. Cuando el selenio acaba en los ojos las personas experimentan quemaduras, irritación y lagrimeo.

El envenenamiento por selenio puede volverse tan agudo en algunos casos que puede incluso causar la muerte.

La sobre-exposición puede resultar en manchas rojas en las uñas, dientes y pelo. El dióxido de selenio reacciona con la humedad para formar ácido selénico, que es corrosivo para la piel y ojos. [4]

II. ANTECEDENTES

Propiedades físicas

Las propiedades físicas de una zeolita deben de considerarse de dos formas: (a) primero una descripción mineralógica de la zeolita desde el punto de vista de sus propiedades naturales, incluyendo la morfología, hábitos del cristal, gravedad específica, densidad, color, tamaño del cristal o grano, el grado de cristalización, resistencia a la corrosión y abrasión [4]. (b) el segundo desde el punto de vista de su desempeño físico como un producto para cualquier aplicación específica, tomando en cuenta las características de brillantes, color, viscosidad de Broockfield, viscosidad de Hércules, área superficial, tamaño de partícula, dureza, resistencia al desgaste.

La caracterización de cualquier zeolita siempre incluye la descripción básica de sus características mineralógicas y una evaluación al cambio con el efecto con la humedad las cuales son consideradas para las aplicaciones comerciales específicas.

Propiedades químicas

Las aplicaciones de las zeolitas naturales hacen uso de uno o más de sus propiedades químicas, que generalmente incluye el intercambio de iones, adsorción o deshidratación y rehidratación. Estas propiedades están en función de la estructura del cristal de cada especie, y su estructura y composición catiónica. Mumpton [5] describe las siguientes propiedades de la siguiente manera:

Propiedades de adsorción

Las zeolitas cristalinas son los únicos minerales adsorbentes [6]. Los grandes canales centrales de entrada y las cavidades de las zeolitas se llenan de moléculas de agua que forman las esferas de hidratación alrededor de dos cationes cambiables. Si el agua es eliminada y las moléculas tienen diámetros seccionales suficientemente pequeños para que estas pasen a través de los canales de entrada entonces son fácilmente adsorbidos en los canales deshidratados y cavidades centrales. Las moléculas demasiado grande no pasan dentro de las cavidades centrales y se excluyen dando origen a la propiedad de tamiz molecular una propiedad de las zeolitas.

Propiedad de intercambio de cationes

Por procedimientos clásicos de intercambio catiónico de una zeolita se puede describir como la sustitución de los iones de las cavidades por cationes de otros tamaños y otra carga [3]. Esta es una de las características esenciales de las zeolitas. En efecto, así se consigue modificar considerablemente las propiedades y ajustar la zeolita a los usos más diversos. El intercambio catiónico se puede efectuar de varios modos:

1. Intercambio en contacto con una solución salina acuosa (intercambio hidrotérmico) o con un solvente no acuoso;
2. Intercambio en contacto con una sal fundida. Por ejemplo, una zeolita A, originalmente con Ca, se pone en contacto con nitratos de litio, potasio o rubidio fundidos hacia 350°C;

3. Intercambio en contacto con un compuesto gaseoso. Por ejemplo, una zeolita faujasita Y, originalmente en su forma Na, se pone en contacto con HCl anhidro o NH₃, hacia 250°C.

El intercambio de iones en una zeolita depende de:

1. La naturaleza de las especies cationicas como las familia de la laumontita, chabazita, herschelita, levyne.
2. La temperatura.
3. La concentración de las especies catiónicas en solución.
4. Las especies aniónicas asociadas al catión en solución.
5. El solvente (la mayor parte de los intercambios se lleva a cabo en solución acuosa, aunque también algo se hace con solventes orgánicos) y,
6. Las características estructurales de la zeolita en particular.

Deshidratación–Rehidratación Basado en el comportamiento de deshidratación. Las zeolitas pueden ser clasificadas como:

- a) Aquellas que muestran cambios estructurales no mayores durante la deshidratación y exhiben continúa pérdida de peso como una función de la temperatura.
- b) Aquellos que sufren mayores cambios estructurales, incluyendo colapsos (derrumbes) durante la deshidratación, y exhiben discontinuidades en la pérdida de peso.

Un ejemplo típico del primer tipo son las zeolitas naturales como: la clinoptilolita, la mordenita, la erionita, la chabazita y zeolitos sintéticos como lo son los zeolitos A y X los cuales son termalmente estables de 700 a 800°C la deshidratación zeolitas.

El comportamiento en la deshidratación de las zeolitas en el segundo tipo es semejante a aquel que exhibe pérdida reversible de agua a bajas temperaturas, pero un mayor cambio estructural a una elevada temperatura, y los materiales pierden su carácter zeolítico.

Especificaciones

Las especificaciones dependen de los usos de los productos de la zeolita y varía ampliamente debido a la gran gama de productos de zeolita natural y variedad en el mercado. La sociedad americana para materiales y pruebas (ASTM) ha establecido métodos, pruebas y especificaciones estándares para la zeolita en los E.U.

Las especificaciones y pruebas en Europa y en Japón se hacen conjuntamente por las compañías productoras. Los productores de zeolita dividen de dos maneras las especificaciones: la venta del mineral en base a especificaciones negociadas con el comprador, o la venta del mineral en base a una línea de productos, donde cada producto de zeolita, tienen una designación de nombre o número con especificaciones físicas y/o químicas. Los productos de la zeolita se venden usualmente con un nombre comercial en lugar de una variedad de mineral. Por ejemplo, la clinoptilonita.

Regulaciones ambientales

Las regulaciones ambientales varían entre los estados y condados y esto puede ser una fuente de conflicto entre los inspectores del gobierno y los operadores encargados del minado [4].

Las zeolitas naturales son relativamente inocuas y no presentan problemas ambientales particulares, con tres excepciones:

1. Varios minerales de zeolita tienen formas fibrosas y pueden comportarse como materiales de asbesto.
2. Los cristales de silicio fino se generan usualmente en depósitos de zeolita y los productos finos pueden ser respirados (0.1%).
3. El minado de la zeolita y las plantas procesadoras secas tienden a generar polvos, ocasionando problemas en la calidad del aire.

El polvo generado en la planta y el minado pueden considerarse como un contaminante ambiental local. La mayoría de las zeolitas contienen sílice en forma de sílice amorfa ó cristalina. Las plantas procesadoras, pueden por lo tanto requerir de un sistema eficiente para controlar la contaminación del aire, que van desde la norma Benhouse en donde se utilizan colectores de polvo a precipitadores electrolíticos para minimizar la exposición de los trabajadores con estos polvos en el almacén del mineral o en los molinos y para cumplir con los requerimientos locales de control de calidad del aire. La mayoría de las zeolitas se producen usando métodos de procesamientos secos. El procesamiento de las zeolitas se inclina inevitablemente hacia procesos de lavados con agua y métodos húmedos de clasificación, requiriendo para esto un estanque de desperdicio o presa de jales y una manipulación apropiada de la planta.

Los minerales de zeolita son considerados generalmente por ser químicamente inertes, y la mayoría no son fibrosas. La erionita se establece como un mineral fibroso, mineral circular y puede ser

marcada como un posible cancerígeno en base a los estudios médicos, la modésita es también un mineral fibroso pero no es remarcado como un cancerígeno potencial.

Geología de las Zeolitas

Ocurrencia

Los minerales de zeolita ocurren en una variedad de marcos geológicos y pueden formarse de una variedad de materiales salientes bajo extensos rangos de condiciones físico-químicas. Esto ocurre en rocas depositadas en diversos marcos geológicos y etapas [7].

Los vidrios volcánicos de composición ácido intermedio son los materiales más comunes para la formación de minerales de zeolitas. Otros minerales comunes incluyen las arcillas montmorilloníticas, arcillas cristalinas y materiales amorfos, finalmente el cuarzo cristalino, feldespato, y materiales precursores de zeolitas. Casi todos los depósitos económicos de zeolitas en el mundo ocurren como alteraciones vítricas de rocas volcánicas.

La formación de partículas de un mineral de zeolita depende de la interpelación de los factores físicos y químicos. La presión, la temperatura y el tiempo son las tres consideraciones físicas que fuertemente afectan la alteración zeolítica.

Muchas zeolitas en rocas sedimentarias son formadas por cenizas volcánicas u otros materiales piroclásticos, por reacciones de amorfos con otros originados por la alteración de feldespatos preexistentes, feldespatoideos, sílica biogénica, o minerales de arcilla pobremente cristalizadas.

Basándose en el marco geológico de las zeolitas, mineralogía y génesis, los depósitos de zeolitas han sido clasificados en los siguientes tipos:

1. Sistema cerrados.- Depósitos formados por materiales volcánicos en sistemas hidrológicamente cerrados, sistemas salinos - alcalinos.
2. Sistemas abiertos.- Son depósitos formados en sistemas hidrológicamente abiertos. Logos de agua dulce.
3. Metamórficos de enterramiento.- Depósitos formados por bajo grado de metamorfismo de enterramiento.
4. Hidrotermales.- Depósitos formados por sistemas hidrotermales o por la actividad de brotes calientes.
5. Marítimos profundos.- Depósitos formados por un medio marítimo profundo.
6. Zonas erosionadas por la intemperie.- Depósitos formados en tierras, más comúnmente de materiales volcánicos.

Mineralogía

Las zeolitas ocurren en una variedad de marcos geológicos, en su mayor parte como alteraciones de minerales autígenicos, bajo temperatura y presión como minerales en sistemas metamórficos, minerales secundarios en zonas erosionadas por la intemperie o en venas [8]. Las zeolitas comerciales están actualmente limitadas por marcos autígenicos y finalmente en alteraciones de rocas sedimentarias cristalinas. Comúnmente son 9 las zeolitas que ocurren en rocas sedimentarias: La analcima, chabazita, la clinoptilolita, la

erionita, la ferrierita, la heulandita, la laumontita, la modernita, y la filipsita. La analcima y la clinoptolonita son las más abundantes. Las 9 zeolitas muestran un considerable rango de contenido de cationes y radio de Si:Al. Excepto por la heulandita y la laumontita, estos generalmente son alcalinos y más siliciosos que sus contrapartes en rocas ígneas.

El potencial comercial de minerales de zeolitas está limitado por 5 de estas presentes: La chabazita, la clinoptilolita, la erionita, la mordenita y la filipsita. Estas son unas de las más comunes de las más abundantes en la naturaleza y tienen una favorable capacidad de intercambio de ion absorbencia y tamizado molecular.

La ferrierita y la faujasita son también potenciales económicos pero estas son poco comunes y son conocidos en muy pocos sitios en el mundo.

Breck [3] originalmente enlistó 34 especies de minerales naturales de zeolitas. Casi 100 zeolitas han sido sintetizadas. Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos hidratados de álcali y tienen una infinidad de cationes alcalino-térreos y poseen una estructura tridimensional. Las zeolitas son caracterizadas por su habilidad para perder y ganar agua reversiblemente y por intercambiar constituyentes que presentan mejores cambios de estructura.

La aplicación potencial comercial de ambos sistemas de zeolitas naturales y sintéticas se fundamenta en las propiedades físicas y químicas, cuando están directamente relacionados con su composición química y estructura cristalina.

Métodos de minado

A causa de su bajo costo de proceso, las zeolitas sedimentarias son minadas por métodos a cielo abierto [4]. La excavación se lleva a cabo por equipo convencional para remover la tierra. Este minado minimiza costos, como lo es el uso de explosivos, el equipo para la remoción de la tierra y el cargado directo a los camiones de carga para que el mineral minado sea transportado a una planta de procesamiento. Las variaciones en la calidad de la mena pueden ser manejadas por un minado selectivo.

El control de calidad es determinado por muestreos por medio de brocas, tomando muestras periódicas, evaluando visualmente el material en el mismo sitio, y sacando muestras sistemáticas de los camiones de carga.

Coproductos y subproductos

Los depósitos que contienen dos o más zeolitas pueden generar varios productos o mezclas de los minerales de zeolita presente [4]. Por ejemplo, los productos de zeolita desde las minas de Itaya en Japón, fuente de clinoptilonita y mordenita, incluye productos de mordenita, clinoptilonita y una mezcla entre los dos minerales de mordenita-clinoptilonita dependiendo de la selectividad del minado y del proceso de beneficio. *El minado de zeolitas puede generar bentonita como un subproducto o coproducto.* En la operación de producción de mineral en Oregon, ambos minerales son minados desde fosos cercanos y procesados en la misma planta moledora.

Las zeolitas para usos especiales son de valor alto las cuales son recuperadas por un minado abierto selectivo. Las minas de chabazita-erionita en bruto tienen un lecho con partículas de 15 cm en Bowie, Az, que son utilizados por corporaciones que trabajan con carburos para hacer cedazos moleculares y productos catalíticos de alto valor.

Procesamiento

Las zeolitas naturales son vendidas como productos triturados y cribados, finalmente como pulverizados o micronizados a productos ultra finos [4]. El producto triturado y cribado de estos materiales es de bajo costo y es usado en aplicaciones simples como son: acondicionamiento de suelos o como vivienda de animales domésticos, que toleran un equitativo y amplio rango de tamaño de partícula. Muchas zeolitas son trituradas, pulverizadas y clasificadas en un rango de tamaño de -60 ($160 \mu\text{m}$) a $+325$ ($32 \mu\text{m}$) mallas. Micronizando de productos tan finos de 5 a 10 mm y productos ultra finos como de 1 mm los cuales son preparados para usos especiales (papel filtro).

El desempeño de las zeolitas naturales puede incrementarse lavándose con ácido y solución de NaCl para subir los contenidos de iones de H^+ y Na^+ respectivamente. Los productos de clinoptilolita son particularmente incrementados en la capacidad de intercambio iónico por lavado para reemplazar los iones de K^+ por iones de Na^+ . En Bowi, Az, los productos de chabazita son usualmente aglomerados y ligeramente calcinados para reducir su friabilidad total.

Materiales alternos

Cuando la zeolita natural entra al mercado como un producto nuevo, tienen que competir con productos de minerales que estaban bien establecidos [4]. La entrada al mercado de la zeolita natural requiere de una demostración de equivalencia o superioridad técnica o alguna ventaja en el costo de cada aplicación. Las zeolitas sintéticas (cedazos moleculares) son los mayores materiales alternos a las zeolitas naturales.

Las zeolitas sintéticas pueden adaptarse en sus características químicas y físicas para poder utilizarse en muchas aplicaciones y son más estables que sus equivalentes naturales. La zeolita natural tiene ventaja sobre la zeolita sintética en algunas aplicaciones son capaces de trabajar en niveles inferiores de pH, también tienen un costo menor en relación con la zeolita sintética. El gel de sílice, el carbón activado y algunos materiales similares son más efectivos que la zeolita para muchas aplicaciones de intercambio iónico y no son desproporcionadamente más caros. La bentonita, la atapulgita y otros minerales muestran alta selectividad en la absorbencia y están disponibles en una gran gama de precios competitivos.

Usos

- En la agricultura como acondicionador y fertilizante de suelos [4].
- En la nutrición de animales. Da eficiencia en el desarrollo del ganado haciendo decrecer el agua amoniaca en el sistema digestivo (la clinoptilolita).

- Acuicultura.
- Catálisis y refinado del petróleo.
- Investigación sobre materiales nanoestructurados
- Separación de gases.
- Intercambio iónico.
- Purificación del gas natural.

Tamices moleculares

Es claro que si un gas o un líquido están compuestos por dos tipos de moléculas, unas más grandes que las otras, y si se dispone de una zeolita cuyos poros o ventanas tengan un tamaño intermedio entre las moléculas pequeñas y las grandes, sólo las primeras entrarán en la zeolita, mientras que las segundas seguirán su camino. Así se habrán separado un componente de otro: la zeolita actúa como un tamiz de moléculas. Fue J. McBain [9] quien informó esta propiedad y acuñó de paso el término tamiz (o malla) molecular, pero fue R.M. Barrer [2], en Inglaterra, demostró por primera vez que las zeolitas se comportaban como mallas moleculares. Con la síntesis de zeolitas en los 50, las separaciones previamente demostradas en el laboratorio Unión Carbide lanzó al mercado, a principios del 54, adsorbentes basándose en zeolitas y, la División Linde, implantó su uso industrial para obtener argón de alta pureza. En efecto, la molécula de argón es ligeramente mayor que el oxígeno y no consigue entrar en la zeolita tipo 4 A a baja temperatura. Otra de las primeras separaciones a nivel industrial fue la utilización de zeolita 4 A para separar trazas de agua en la sustancia congelante de los refrigeradores caseros, aplicación que aún se mantiene.

Hoy se insiste con razón en que los términos zeolita y tamiz molecular no son realmente sinónimos. Según Barrer (opus cit.) para ser tamiz molecular no es necesario que el material sea un aluminosilicato cristalino con una red abierta que permita el intercambio de iones y una deshidratación reversible, como es el caso de la zeolita.

Secado de gases

Lo primero que se necesita es información sobre el diámetro cinético del agua y el etileno: 2.65 Å y 3.9 Å, respectivamente [4]. Por lo tanto, la zeolita que sacará del apuro a nuestro operador debe tener una abertura de poro alrededor de 2.65 Å. Del análisis de la zeolita A intercambiada con K cumple con este requisito pues permite la entrada del agua pero no acepta el etileno por tener un tamaño mucho mayor. El problema ha sido resuelto pero nos ha quedado la duda de por qué la mayoría de los gases industriales se deshidratan y cómo se regeneran las zeolitas llenas de agua en sus cavidades.

La respuesta es simple: el agua a baja temperatura forma hidratos que ocasionan taponamientos en las tuberías, es corrosiva y en procesos petroquímicos catalíticos suele ser veneno para los mismos o promueve reacciones laterales indeseables. Por otra parte, un método usual de regeneración *consiste en calentar directamente el reactor* que contiene la zeolita impregnada de agua, entre 200 y 300°C.

Una de las propiedades más importantes de las zeolitas, que las hace de uso obligado en muchos procesos de deshidratación, es su gran estabilidad térmica y el aumento de su capacidad de adsorción *

con la temperatura. Se observa que su capacidad de adsorción * de agua aumenta sustancialmente al calentarse a 300°C, permanece casi constante hasta los 600°C y decae bruscamente a temperatura más elevada.

Costos

Los costos de los productos de la zeolita dependen en su mayor parte del tipo y grado de procesamiento que deben de hacerse para satisfacer las especificaciones del mercado.

Los costos del minado son equivalentemente bajos, generalmente de 2000/ton, a menos que el minado sea muy selectivo.

Muchas zeolitas son vendidas a bajo valor industrial o al mercado de la agricultura. Para productos animales domésticos, para estanques de peces como un medio desodorante.

Localización

Depósitos de Zeolitas en el mundo:

Existen importantes depósitos en: EUA, Japón, Italia, Hungría, Yugoslavia, Bulgaria, Alemania, Corea, México.

Depósitos de Zeolitas en México [8]:

La zeolita natural en México ocurre en alteraciones ternarias de rocas volcánicas a lo largo de México, notablemente en Agua Prieta, El Cajón, Tetuachi, Arizpe y San Pedro (depósito de clinoptilolita-heulandita a 15 km al NE de Ures), todos en el estado de Sonora.

También se pueden encontrar en Oaxaca, San Luis Potosí, Puebla y Guanajuato.

Las zeolitas se encuentran en el rancho el Cajón municipio de Carbó. Son tobas zeolitizadas, en un paquete de al menos 20 m de espesor aproximadamente, limitado hacia la base de un conglomerado y aflora con una longitud de 1 km y probablemente continúa por casi 4 km hacia el NW. Se tomó una muestra de toba zeolitizada, se analizó por difracción de rayo X resultando ser abundante en heulandita, chabasita y clinoptilolita, los tres minerales pertenecen al grupo de las zeolitas.

En Tetuachi en el municipio de Arizpe, en donde afloran riolitas, tobas lícitas, ignimbritas, andesitas, conglomerados, basaltos, del jurásico, Cretácico y Terciario. Se realizaron estudios con análisis por difracción de rayos X detectándose las especies clinoptilolita, mordenita, heulandita, principalmente.

III. OBJETIVOS

Obtener un filtro, el cual tenga la propiedad de absorber moléculas de metales pesados (Cu,Pb,Se) del agua para consumo humano, utilizando zeolita natural (chabazita), mediante un proceso de limpieza y activación de la zeolita.

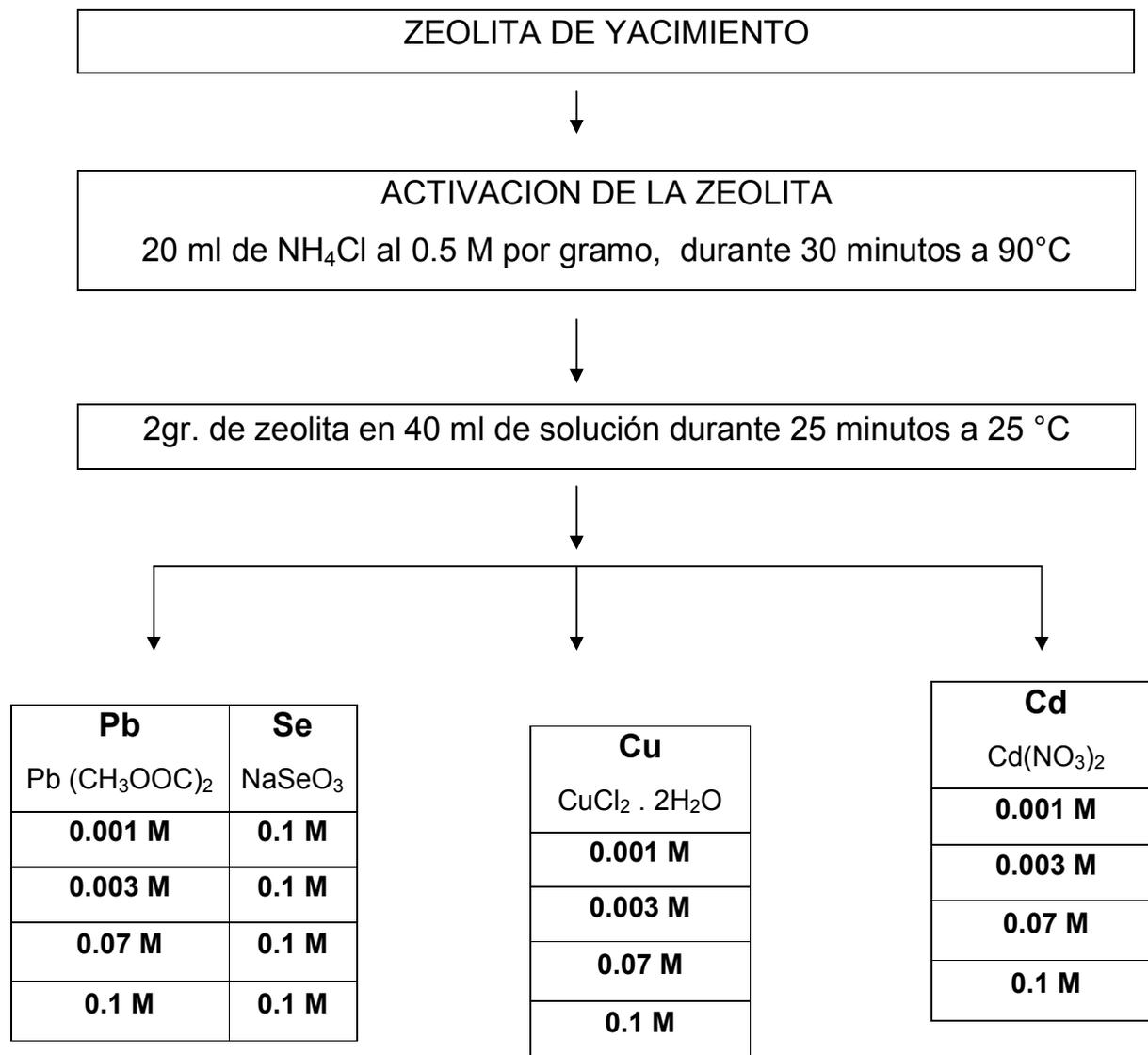
3.1.- Objetivo general

Estudio de Zeolitas como filtros eficientes y económicos principalmente para tratar aguas contaminadas con metales pesados.

3.2.- Objetivos particulares

- a).- Activación de zeolita natural (Chabazita)
- b).- Caracterizar las muestras obtenidas

IV. ELABORACION DE MUESTRAS Y TECNICAS DE CARACTERIZACION



4.1.- Materiales

* Zeolita natural (Chabazita). $\text{Fé, Ca, Mg, K}_{3.2}\text{Na}_{0.75}(\text{H}_2\text{O})_{8.4} [\text{Si}_{8.2}\text{Al}_{3.8}\text{O}_{24}]$

* Acetato de Plomo $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{OOC})_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$
(Productos químicos Monterrey)

* Cloruro Cuprico $\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$
(Productos químicos Monterrey)

* Nitrato de Cadmio $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$
(Fermont)

* Cloruro de Amonio NH_4Cl
(Productos químicos Monterrey)

4.2.- Métodos

La síntesis de materiales se hará por el método de reacción química en una solución acuosa alcalina, controlando: temperatura, molaridad y tiempo de reacción. La incorporación de Nanopartículas a la zeolita se realiza en tres etapas principales [10, 11]: Activación de la zeolita, intercambio del ion metálico de nuestro interés y la síntesis del semiconductor

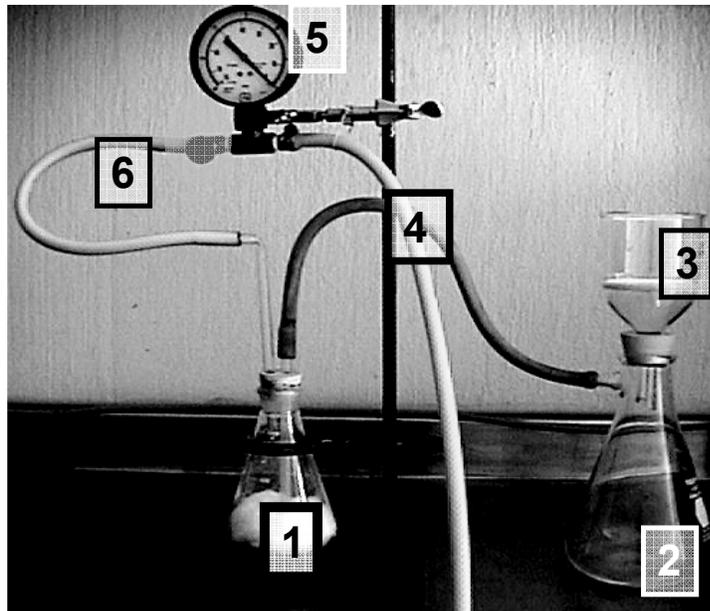
Activación de la zeolita

Esta tarea consiste en propiciar el intercambio iónico con el fin de liberar espacio dentro de la cavidad de la zeolita entre los iones que la zeolita posee de forma natural, por otros de igual o diferente tamaño y carga que a juicio del interesado (considerando las características físicas y químicas) facilitan la formación del compuesto que se desea obtener. Dicha tarea no siempre es absolutamente necesaria y no siempre tiene el efecto de favorecer la formación del compuesto, hecho que resulta muy atractivo para trabajar con compuestos muy reactivos, principalmente en las zeolitas sintéticas.

En esta etapa se realiza el intercambio iónico entre el ion de la unidad sodalita y el ion NH_4^{1+} , poniendo la zeolita a reflujo en una solución de NH_4NO_3 al 0.1M durante 3 horas con agitación mecánica (400 Rev./min.), posteriormente se elimina el NH_4NO_3 excedente, de la zeolita por filtración, usando el equipo mostrado en la Figura 4.2.1, y se le da un lavado colocando la zeolita en un recipiente con agua desionizada (0.5 litro por cada 20 gramos de zeolita) y agitación magnética durante 10 minutos. Finalmente se separa la zeolita del agua por filtrado en un embudo buchner colocado en un matraz kitazato al que se le hace un vacío primario, la Figura 4.2.2 muestra una bomba de vacío de fácil fabricación y alta eficiencia en esta tarea.

Con esto conseguimos el sistema: zeolita- NH_4^+ , el NH_4^{1+} se descompone en $\text{NH}_3 + \text{H}^{1+}$ (el NH_3 es un gas que se evapora) y finalmente nos queda zeolita- H^+ en donde un portón sustituye a alguno de los iones “originales”. Después de esta etapa decimos que

tenemos una zeolita activada. En la Figura 4.2.3 se muestra el equipo para la activación.



- 1.- Matraz 500 ml
- 2.- Matraz Kitazato de 1000 ml
- 3.- Filtro Buchner 350 ml
- 4.- Manguera a la bomba de vacío
- 5.- Medidor de presión
(no indispensable)
- 6.- Válvula de paso
- 7.- Soporte

Fig. 4.2.1 *Equipo de recuperación de muestra por filtración*

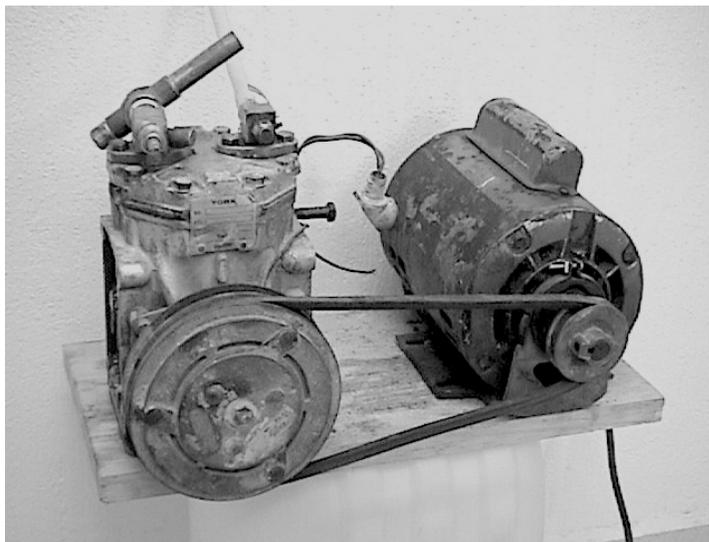
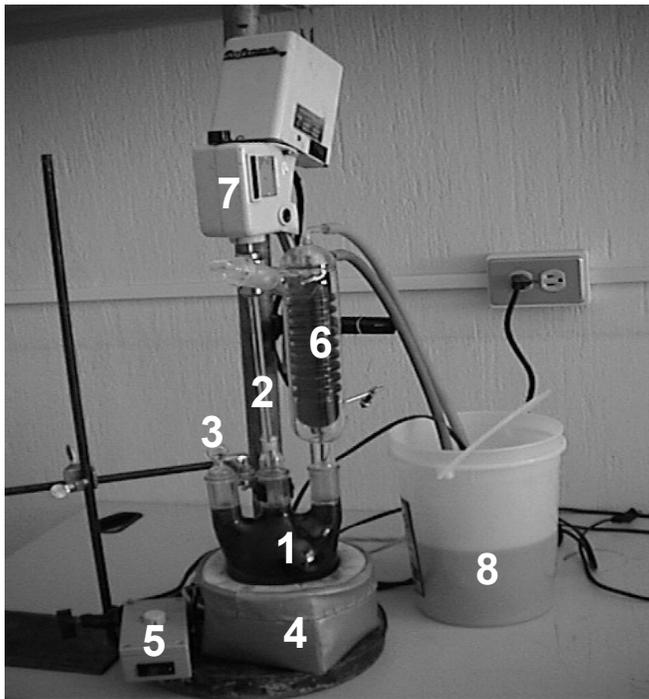


Fig. 4.2.2 *Bombas de vacío para el equipo de recuperación de muestra por filtración*



- 1.- Matraz de 3 bocas, de 1000 ml con boca 24/40
- 2.- Varilla agitadora (de vidrio o acero inoxidable)
- 3.- tapones 24/40 (tres)
- 4.- Funda o nido para matraz de 1000 ml
- 5.- Fuente de voltaje variable
- 6.- Refrigerante c/ boca 24/40
- 7.- Agitador mecánico con pedestal
- 8.- Bomba para pecera
- 9.- mangueras

Fig. 4.2.3 Equipo para activar zeolita

En el caso de zeolitas naturales es absolutamente necesario el proceso de activación debido a la gran diversidad de iones presentes en las mismas, y el considerable volumen de algunos de ellos, (el potasio es un ion bastante grande (1.33 Å) [12]) por ejemplo, en la heulandita y clinoptilolita, extraídas del yacimiento en San Pedro, municipio de Ures Sonora, se encuentra presente Na, K, Ca, Mg y Fe. La gráfica de la Figura 4.2.4 presenta los resultados de la composición química de tres muestras de clinoptilolita después de ser activada con diferentes compuestos. En el eje horizontal tenemos el tipo de ion presente como catión removible e intercambiable y en el eje vertical la concentración (porcentaje en peso).

En esta gráfica podemos apreciar que en los tres casos se logró disminuir la cantidad de iones presentes en la zeolita, a

excepción del Na^{1+} , en la zeolita activada con $NaCl$, el cual aumentó en un 200%, contrario a lo reportado por W. G. Pond [13]. En ocasiones es de suma importancia el hecho de que el Na^{1+} en ningún caso disminuye del porcentaje original, ya que este catión en la zeolita, muestra una afinidad para intercambiarse.

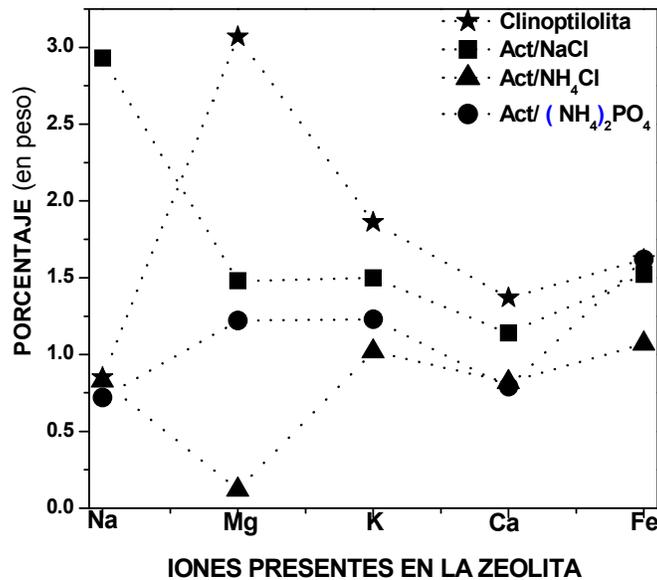


Fig. 4.2.4 Variación en la cantidad de iones presentes en la zeolita natural en función del proceso de activación.

La figura 4.2.5 resume el comportamiento de la presencia de los cationes presentes en las cavidades de la zeolita, la cual fue tratada con la misma solución en tres molaridades diferentes. En esta figura se puede apreciar un comportamiento muy similar para tiempos cortos (30 minutos) en los tres casos, y ligeramente diferente para tiempos mayores a 30 minutos aunque la disminución de los iones, en los tres casos fue superior al 30% de la cantidad original (aproximadamente 9%) [14].

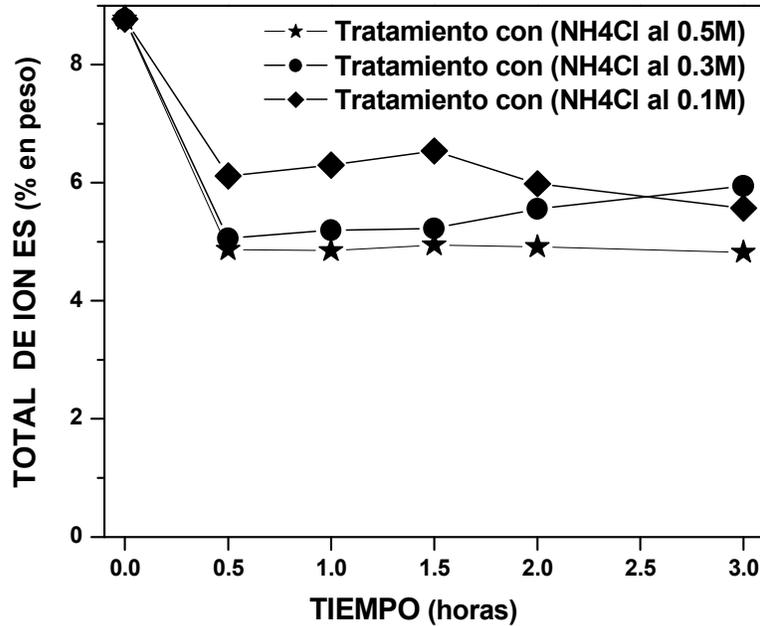


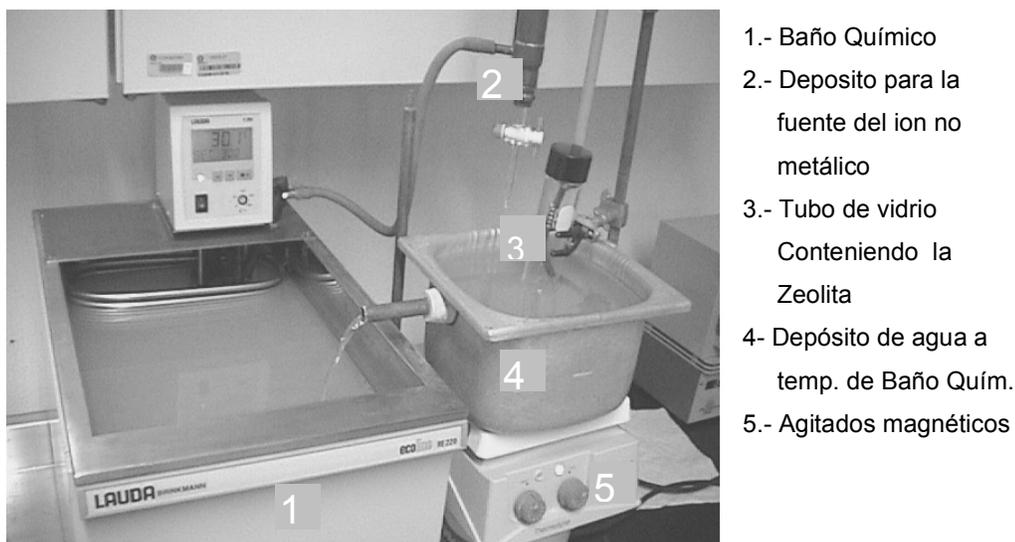
Fig. 4.2.5 Total de iones presentes en la zeolita natural en función del tiempo de activación, cuando la zeolita es activada con NH₄Cl al 0.1M, 0.3M y 0.5M

Intercambio iónico.

Una vez que tenemos el sistema zeolita-H⁺, se lleva a cabo el intercambio iónico entre los iones removibles e intercambiables que en ese momento tiene la zeolita y el ion metálico de nuestro interés (M), esto se consigue aprovechando la propiedad intrínseca de las zeolitas de intercambiar cationes por otros de igual o diferente tamaño y carga.

Para esto se pone la zeolita en una solución fuente de del ion metálico, generalmente, se usa como fuente del ion metálico una sal en solución de baja molaridad (generalmente valores menores a 0.1M son suficientes) con un volumen de 20 ml por gramo a una temperatura de 50° C (se sugiere esta temperatura por la facilidad de conseguirla en forma estable en cualquier época del año, pero puede ser cualquier otra), con agitación magnética durante 30 minutos. Para

esta tarea se utiliza el equipo mostrado en la figura 4.2.6. En el caso de que la fuente del ion metálico sea un compuesto covalente, debemos usar un solvente orgánico, (una mezcla compuesta por 60% de THF de alta pureza y 40% de acetonitrilo funciona bien) en ocasiones es necesario trabajar con compuestos “poco solubles”, lo que hace necesario pasar la solución por un filtro adecuado para eliminar partículas no disueltas. Posteriormente se lava exhaustivamente con agua desionizada para eliminar los iones que no están enlazados a la zeolita y se encuentran localizados en forma residual fuera de las cavidades. En esta etapa obtenemos el sistema: zeolita-M, donde el ion M se encuentra formando enlaces con el oxígeno de una molécula de AlO_2 de la estructura de la zeolita y con el oxígeno del agua coordinada de la zeolita.



Reacción del ion no metálico, con el ion metálico.

Para ello se coloca la zeolita-M en una solución fuente del ion no metálico, a una temperatura constante por un tiempo de aproximadamente 45 minutos y con agitación magnética, la temperatura constante se logra mediante el uso del baño químico, al

que se le puede agregar un aditamento que hace posible que la mezcla de la zeolita y la solución fuente del ion no metálico se realice cuando los dos componentes se encuentren a la misma temperatura (elemento 2 de la Figura 4.2.6), este aditamento también hace posible la agitación magnética durante el tiempo que la muestra esta en reacción a temperatura constante (elemento 4 de la Figura 4.2.6). Después del tiempo de síntesis, la muestra se lava exhaustivamente con agua desionizada para eliminar residuos que pudieran localizarse fuera de las cavidades de la zeolita. Finalmente la muestra es colectada y colocada a una temperatura de 50°C aproximadamente en el interior de una campana de vacío, en la cual se hace un vacío primario de 30 cm de Hg aproximadamente. Para esta tarea se utilizó el dispositivo mostrado:

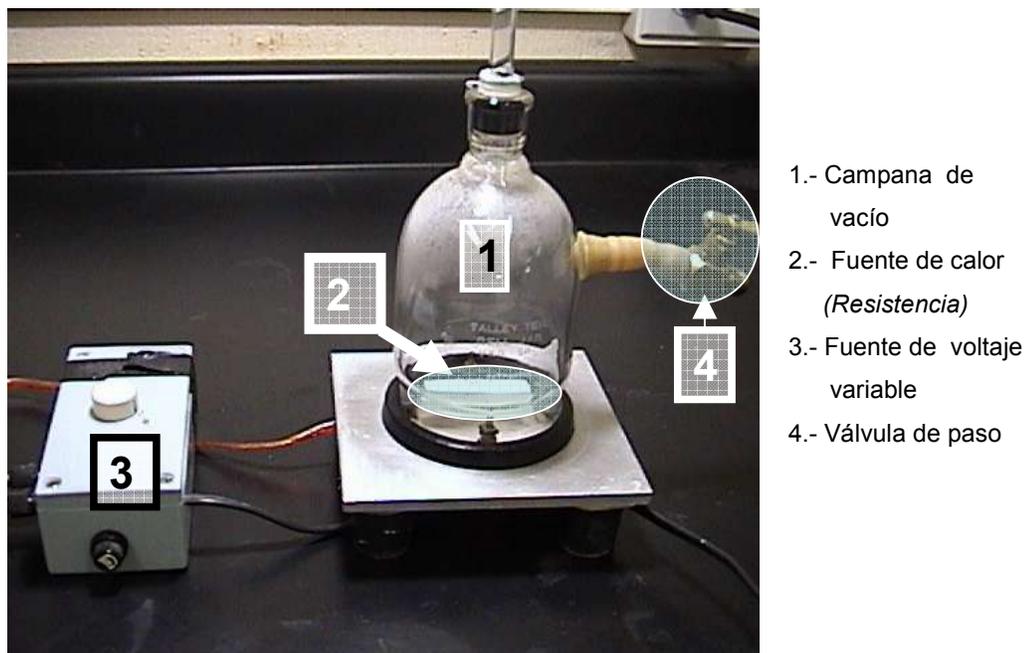


Fig. 4.2.7 Equipo para el secado de muestras al vacío y a temperatura ambiente

4.3.- Técnicas de caracterización

4.3.1.- Difracción de rayos X

La difracción de rayos X o cristalografía de rayos X es una técnica consistente en hacer pasar un haz de rayos X a través de un cristal de la sustancia sujeta a estudio [15]. El haz se separa en varias direcciones debido a la simetría de la agrupación de átomos y, por difracción, da lugar a un patrón de intensidades que puede interpretarse según la ubicación de los átomos en el cristal, aplicando la ley de Bragg.

Es una de las técnicas que goza de mayor prestigio entre la comunidad científica para visualizar estructuras cristalinas, debido a su precisión y a la experiencia acumulada durante décadas, elementos que la hacen muy fiable. Sus mayores limitaciones se deben a la necesidad de trabajar con sistemas cristalinos, por lo que no es aplicable a disoluciones, a sistemas biológicos *in vivo*, a sistemas amorfos o a gases.

Es posible trabajar con monocristales o con polvo microcristalino, consiguiéndose diferentes datos en ambos casos. Para la resolución de los parámetros de la celda unidad puede ser suficiente la difracción de rayos X en polvo, mientras que para una dilucidación precisa de las posiciones atómicas es conveniente la difracción de rayos X en monocristal.

La cristalografía de rayos X desempeñó un papel esencial en la descripción de la doble hélice de la molécula de ADN (Véase también: Rosalind Franklin James D. Watson, Francis Crick). [16].

Esta técnica se utiliza ampliamente en la determinación de las estructuras de las proteínas.

La aplicación fundamental de la difracción de Rayos X es la identificación cualitativa de la composición de las fases cristalinas de una muestra. La difracción está basada en las interferencias ópticas que se producen cuando una radiación monocromática atraviesa una rendija de anchura comparable a la longitud de onda de la radiación.

Resulta de utilidad en análisis de fases en cementos, suelos, aceros, y en general en compuestos orgánicos e inorgánicos.

Preparando la muestra. Primero molienda, segundo tamizado, tercero montaje del portamuestras.

Los difractogramas

De un polvo mono mineral: cuarzo

Equipo:

Difractómetro de Rayos X Bruker D8 Advance

- Carcasa de protección total.
- Portatubos con piezas de montaje del tubo para medidas de 150 mm de altura.
- Goniómetro Theta/Theta vertical con raíles de precisión para el ajuste continuo del círculo de medida con posición de ajuste estándar a 435, 500 y 600 mm de diámetro.
 - Operación en horizontal y vertical.
 - Amplitud de paso mínimo: 0,0001°.
 - Posicionamiento angular mediante codificadores ópticos.

- Diámetro central del círculo Theta: 11 cm.
- Margen angular (Theta): 0° a 360°.
- Rango de medida (2Theta): 0° a 168°.

Generador de rayos X. KRISTALLOFLEX K 760-80F

- Potencia: 3000W.
- Tensión: 20-60KV (regulable continuamente).
- Corriente: 5-80mA (regulable continuamente).
- Estabilidad: $\pm 0,001\%$.



Fig. 4.2.8 *Diffractómetro de Rayos X Bruker D8 Advance del Departamento de Geología*

4.3.2.- Absorción Óptica (el modelo de Kubelka-Munk)

El criterio para definir si el material que se está sintetizando tiene la configuración de nanopartícula es la absorción óptica, en nuestro caso se midió absorción óptica por reflectancia difusa, de acuerdo al modelo de Kubelka-Munk [17-19]

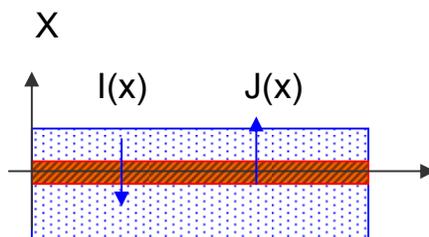
Cuando hacemos incidir luz a una muestra tenemos:



Y es posible que ocurra uno, dos o los tres fenómenos simultáneamente.

Este modelo considera que la muestra es opaca y está formada por un material homogéneo. Al ir penetrando la luz en el material, parte de la luz es absorbida, otra parte es dispersada por la superficie, de manera aleatoria en todas direcciones.

Consideremos el flujo neto de luz que sigue la dirección del haz incidente, y la del flujo neto de luz que se dirige hacia afuera de la muestra.



I = Intensidad del haz incidente

J = Intensidad de la reflectancia difusa

Además:

K = coeficiente de absorción

S = coeficiente dispersor de luz (depende del tamaño de partícula)

-(K I) luz absorbida por el material

-(S I) luz dispersada por el material

(S J) luz dispersada por el material

Planteemos las ecuaciones de balance de flujo de energía óptica considerando que el material es absorbedor de la luz, con un coeficiente de absorción óptica K, y dispersor de luz, caracterizado por el parámetro S.

En la dirección hacia dentro de la muestra, el cambio de la intensidad incidente con la penetración -x (negativa porque se mide a partir de la superficie de la muestra) deberá disminuir por efecto de la luz absorbida por la muestra (K*I) y por la luz dispersada (S*I), y deberá incrementarse por efecto de la luz dispersada (J) que es dispersada por los granos de polvo en la dirección hacia adentro (S*J).

La luz que penetra en el material va disminuyendo en (K*J), y en (S*J), y aumentara por efecto de la luz que siguiendo la dirección I es dispersada (S*I).

La reflectancia difusa se define como el cociente entre el total de la luz reflejada y el total de la luz incidente.

La luz que penetra en el material va disminuyendo en (K*J), y en (S*J), y aumentara por efecto de la luz que siguiendo la dirección I es dispersada (S*I).

$$R_d = (1 - R)^2 / 2 R$$

Esta prueba se realizó en espectrofotómetro, Marca: VARIAN, Modelo: Cary-5e del Centro Nacional de Metrología en Querétaro.

4.3.3.- Microscopia eletrónica de barrido (SEM)

El microscopio electrónico de barrido (SEM) es similar al microscopio electrónico de transmisión. Ambos tienen ciertas características comunes tales como un cañón de electrones donde se genera el haz de electrones, lentes condensadoras y objetivo, sistema de vacío. La diferencia principal entre ellos es la manera en que forman y magnifican la imagen. Esto hace que la información que se obtenga de cada uno sea distinta. Mientras el TEM permite el estudio de la ultraestructura de muestras delgadas, el SEM posibilita conocer la morfología superficial.

En el microscopio electrónico de barrido, el haz electrónico, atraviesa la columna y llega a la muestra. Un generador de barrido es el responsable de producir el movimiento del haz, de manera que barra la muestra punto a punto. De la interacción entre los electrones incidentes con los átomos que componen la muestra se generan señales, las cuales pueden ser captadas con detectores adecuados para cada una de ellas. El detector capta una señal y las convierte en una señal electrónica que es proyectada en un tubo de rayos catódicos (CRT).

El barrido del haz está sincronizado con el barrido del CRT y produce una relación uno a uno entre puntos de la muestra y puntos en el CRT. Un esquema del SEM se muestra en la siguiente figura.



Fig. 4.3.3.1 Microscopio Electrónico de Barrido de CINVESTAV-Qro.

Mediante el SEM se estudian:

1. Morfología superficial de minerales, catalizadores, etc.
2. El electro depósito.
3. Adherencia fibra-matriz en polímeros.
4. Cambios morfológicos de materiales sometidos a tratamientos químicos.
5. Formas de cristalización de minerales.
6. Control de calidad de catalizadores industriales.
7. Morfología superficial interna de partículas poliméricas.
8. Morfología de tejidos u órganos animales y vegetales.
9. Estudio de moléculas
10. Reconocimiento de fósiles

4.3.4. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

El microscopio electrónico de transmisión (TEM) es un instrumento científico que utiliza electrones en vez de luz para examinar objetos muy finos en las resoluciones. Ellos se desarrollaron en la década de 1930 cuando los científicos se dieron cuenta de que los electrones se pueden utilizar en lugar de la luz para "magnificar" los objetos o especímenes en estudio.

Utilización de la microscopía electrónica de transmisión

El TEM tiene sus usos primarios en la metalurgia (o el estudio de metales y minerales) y las ciencias biológicas, especialmente en el estudio de las células a nivel molecular. Mas han sido particularmente útiles en la metalurgia, especialmente en cuanto al desarrollo de imágenes de cristales y metales a nivel molecular - que permite a los científicos a estudiar su estructura, las interacciones e identificar fallas.

La desventaja para el TEM se encuentra en los especímenes que pueden ser estudiados - estos tienen que ser "rebanadas" muy, muy poco para asegurar que sean "transparentes de electrones", sino que deben también ser colocado en un vacío. Como tal, la preparación de especímenes requiere a menudo mucho tiempo y manipulación de expertos. Esto se refiere a especímenes preparados para TEM estudio serán dañados por inadvertencia en el proceso. Esto plantea la cuestión de si la muestra es tan pura como se puede esperar. Por último, también hay preocupación de que el bombardeo de electrones que puede dañar la muestra bajo el escrutinio - especialmente si se trata de muestras biológicas.



Fig. 4.3.4.1 Microscopio Electrónico de Transmisión del Departamento de Física

V. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN

5.1.- Activación de zeolita natural

La gráfica de la Figura 5.1.1 presenta los resultados de la composición química de dos muestras de chabazita ($\text{N,K,Mg,F, Ca[AlO}_2\text{SiO}_2\text{]} \cdot x\text{H}_2\text{O}$), antes y después de ser activada con NH_4Cl . En el eje horizontal tenemos el tipo de ion presente como catión removible e intercambiable y en el eje vertical la concentración (porcentaje en peso). En esta gráfica podemos apreciar que en todos los casos se logró una disminución en la cantidad de iones presentes en la zeolita, aunque para los iones de Ca y Na en mayor proporción, mientras que los de Mg, K, Fe, fue menor.

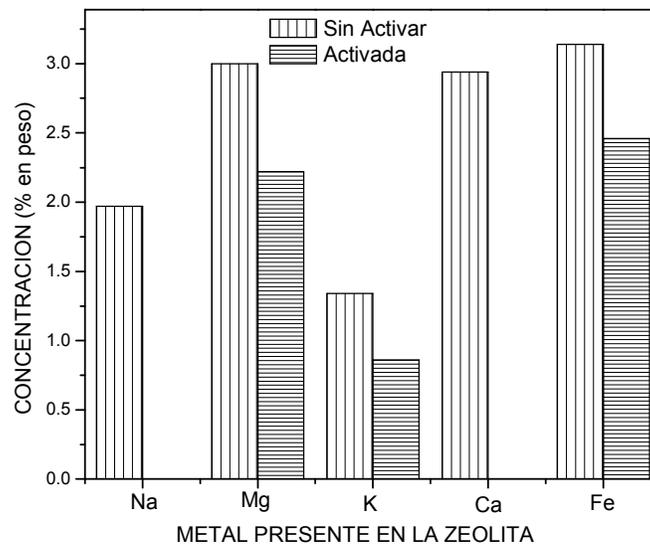


Fig. 5.1.1 Variación en la cantidad de iones presentes en la zeolita natural como consecuencia del proceso de activación a) zeolita del yacimiento, b) zeolita activada

La presencia y cantidad de los cationes removibles e intercambiables que la zeolita posee de manera natural, se

determinaron mediante un análisis de composición química (por EDAX) como el que se muestra en la Figura 5.1.1

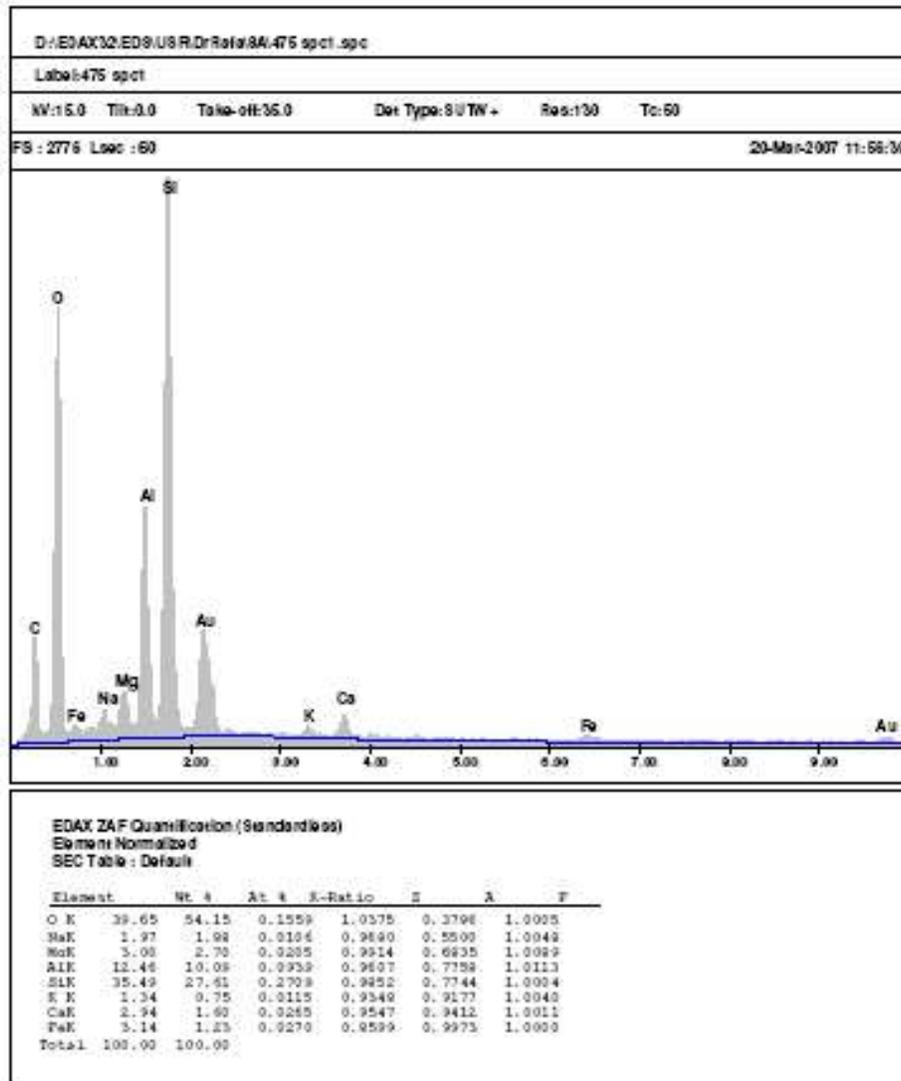


Fig. 5.1.2 Cuantificación , de los componentes de la zeolita

En la Figura 5.1.3 se muestra el espectro de difracción de rayos X, correspondiente a 2 muestras de zeolita natural (Chabazita), en el eje horizontal tenemos la variación de 2θ en grados y en el eje vertical tenemos la intensidad en unidades arbitrarias. Para mayor claridad, en la figura se han desplazado las gráficas, arbitrariamente en sentido vertical. En estos espectrogramas se aprecia en forma cualitativa, la deformación que sufre la zeolita, probablemente como consecuencia del ion metálico alojado en sus cavidades. Este comportamiento podría ser producido por una combinación de las propiedades del ion metálico, tales como; radio iónico, valencia, electronegatividad, etc. este comportamiento ha sido estudiado usando zeolita natural (chabazita) y atribuido a la valencia del ion metálico [20]

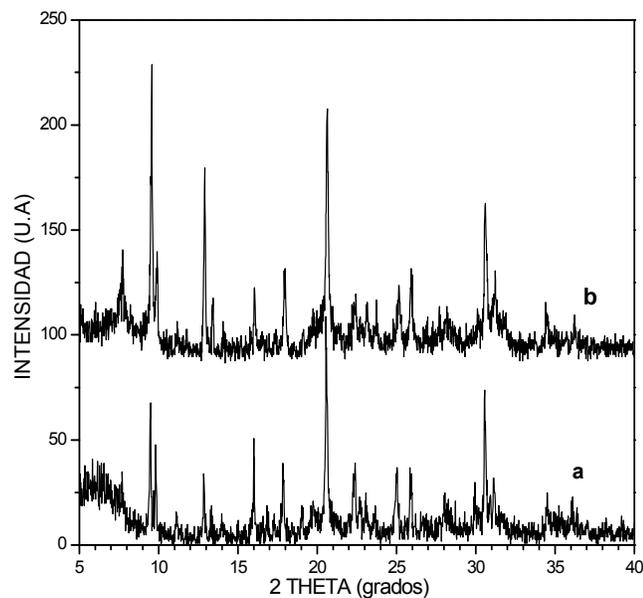


Fig. 5.1.3 Espectrogramas de difracción de rayos X correspondientes a: a) zeolita del yacimiento, b) zeolita activada.

En la gráfica de la Figura 5.1.3 podemos observar una modificación progresiva en la intensidad de los picos de difracción. La intensidad de los picos de difracción está dada por [15]:

$$I = |F|^2 = |\sum f_n \exp(i\phi)|^2$$

Donde; f_n es el factor atómico de difusión de cada uno de los átomos y ϕ el factor de estructura, dado por

$$\phi = 2\pi(hx + ky + lz)$$

Donde $h k l$ son los índices de Miller y x, y, z las posiciones de los átomos. El factor atómico de difusión, en este caso no cambia ya que los átomos que forman los planos cristalinos, siguen siendo los mismos y los iones que se intercambian no forman parte de la red cristalina de la zeolita, esto hace pensar que la parte responsable del cambio es el factor de estructura, el cual se compone de dos factores: a).- los índices de Miller y b).- las posiciónes de los átomos. Dado que picos de difracción aparecen en la misma posición, nos permite asegurar que no hay variación en este punto. De tal manera que podemos atribuir el cambio en la intensidad de los picos de difracción, a la modificación de la posición de los átomos que forman los planos cristalinos de la zeolita.

La Figura 5.1.4 muestra una imagen obtenida por microscopia electrónica de barrido correspondiente a un cristal de zeolita natural (chabazita), en ella podemos observar cristales con superficies planas, con tamaño del orden de $1 \mu\text{m}$ aunque no es la geometría mas común, lo mas común son cristales de forma irregular.

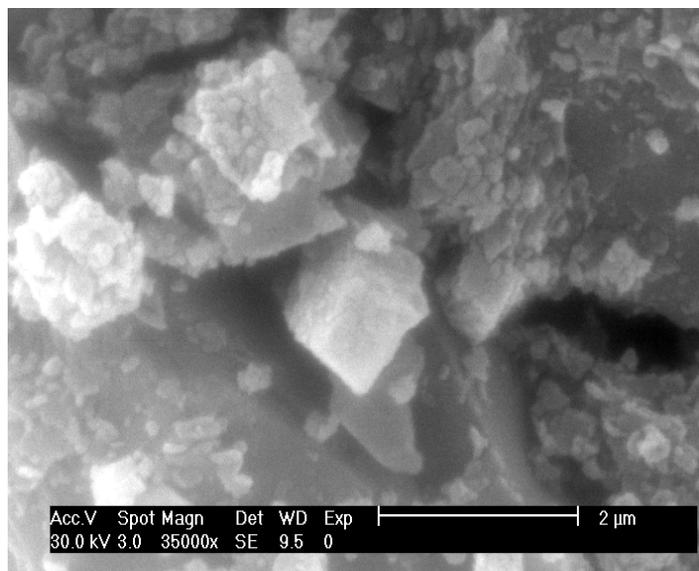


Fig. 5.1.4 Imagen SEM correspondiente a un cristal de chabazita

5.2.- Pb, Cu y Cd, atrapado en zeolita natural

En la síntesis de la serie, cuyos espectrogramas aparecen en la Figura 5.2.1, se muestra el espectro de difracción de rayos X, correspondiente a una serie de muestras de zeolita natural (chabazita) alojando en sus cavidades a un solo tipo de ion metálico pero en diferente concentración. En el eje horizontal tenemos la variación en 2θ en grados y en el eje vertical tenemos la intensidad en unidades arbitrarias. Para mayor claridad, en la figura se han desplazado las gráficas, arbitrariamente en sentido vertical. Para la elaboración de la siguiente serie de muestras se ha fijado la temperatura y tiempo de reacción variando la molaridad de la solución fuente del ion metálico, de un valor mínimo de 0.001M a uno máximo de 0.1M.

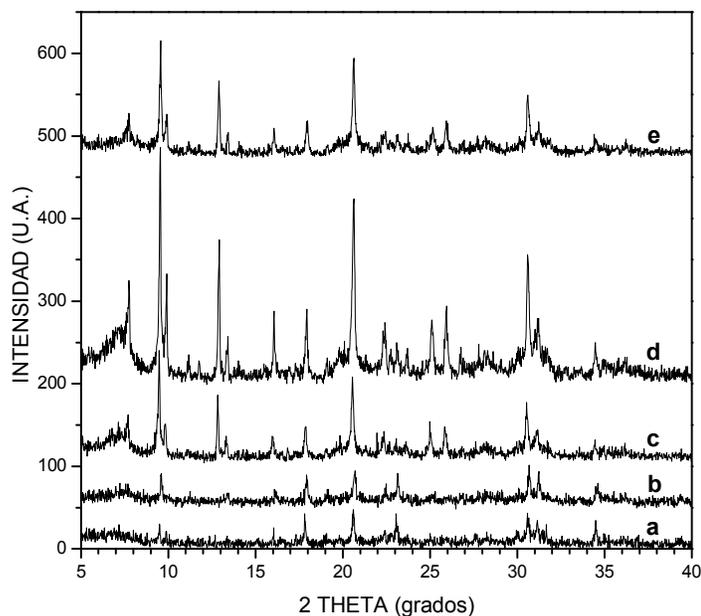


Fig. 5.2.1. Rayos X de: e) Chabazita activada y zeolita alojando plomo es sus Cavidades. La concentración de la solución fuente del ion Pb fue: d) 0.001M, c) 0.003M, b) 0.07M, a) 0.1M

La gráfica de la Figura 5.2.2 presenta los resultados de la composición química de cuatro muestras de chabazita activada, a estas muestras se les agregó 100 ml de $Pb(CH_3COO)_2$, con concentración de 0.001M, 0.003M, 0.07M y 0.1M respectivamente. En el eje horizontal tenemos el número de muestra y en el eje vertical la concentración de plomo (porcentaje en peso).

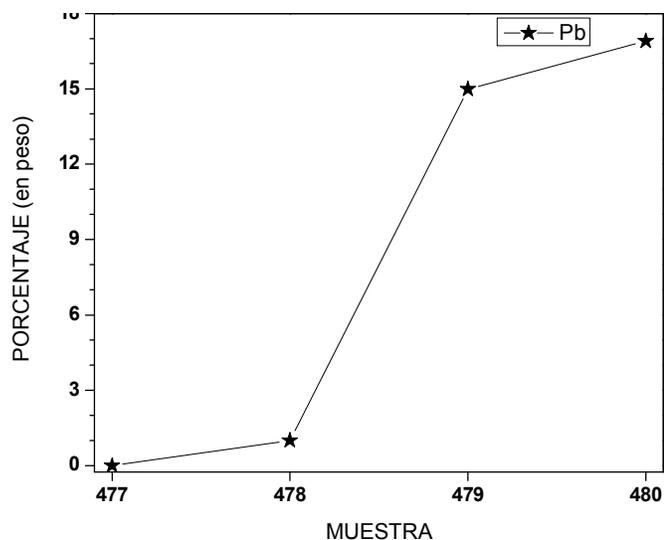


Fig. 5.2.2 Composición química de chabazita alojando plomo en sus cavidades

En esta gráfica se aprecia como la zeolita logra atrapar hasta una concentración de 17% de Plomo, lo cual es una cantidad muy grande.

La Figura 5.2.3 muestra los espectros de absorción óptica correspondientes a plomo alojado en las cavidades de zeolita natural (chabazita), en el eje horizontal tenemos la variación en longitud de onda, en nanómetros, el cual fue barrido de 200 a 350 nm y en el eje vertical tenemos $(1-R)^2/2R$, en unidades arbitrarias, que de acuerdo a la teoría de Kubelka-Munk es una medida de la absorbancia del material [17-19].

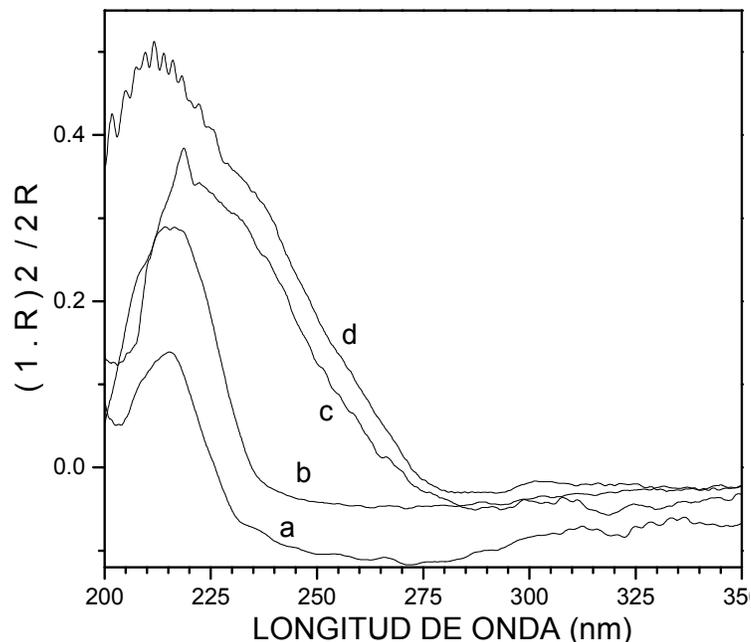


Fig. 5.2.3 Absorción óptica de Pb^{2+} alojado en las cavidades de zeolita natural (chabazita) La concentración de la solución fuente del ion Pb es: a) 0.001M, b) 0.003M, c) 0.07M, d) 0.1M

En éstas curvas se observan claramente bandas de absorción centradas en valores de longitud de onda entre 215 y 225 nm aproximadamente, con bordes de absorción entre 225 y 250 nm respectivamente.

La Figura 5.2.4 muestra una imagen obtenida por microscopia electrónica de barrido correspondiente a un cristal de zeolita natural (chabazita) alojando nanopartículas de plomo, en ella podemos observar cristales con superficies planas, con tamaño del orden de 1 μm aunque no es la geometría mas común, lo mas común son cristales de forma irregular. En dichos cristales no se alcanzan a apreciar las nanopartículas de plomo ya que son menores a 10 nm.

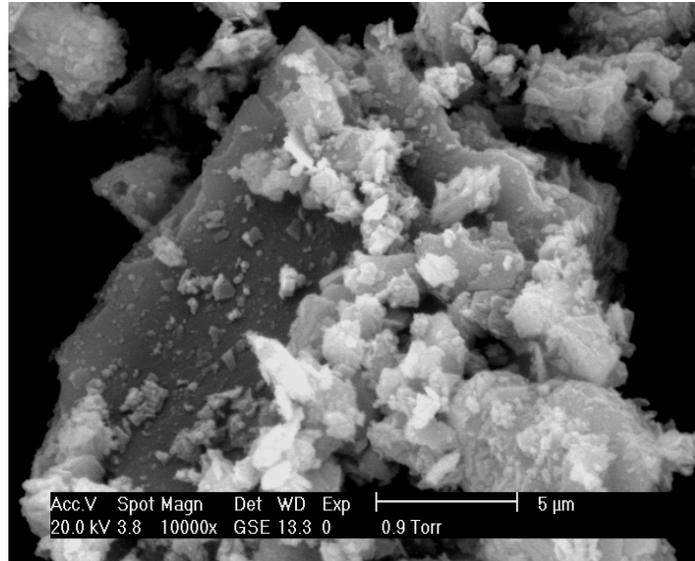


Fig. 5.2.4 Imagen SEM de zeolita chabazita alojando nanopartículas de PbSe

La gráfica de la Figura 5.2.6 presenta los resultados de la composición química de cuatro muestras de chabazita activada. A estas muestras se les agrego 100 ml de Cloruro Cuprico ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) con concentración de 0.001M, 0.003M, 0.07M y 0.1M respectivamente. En el eje horizontal tenemos el número de muestra y en el eje vertical la concentración de cobre (porcentaje en peso).

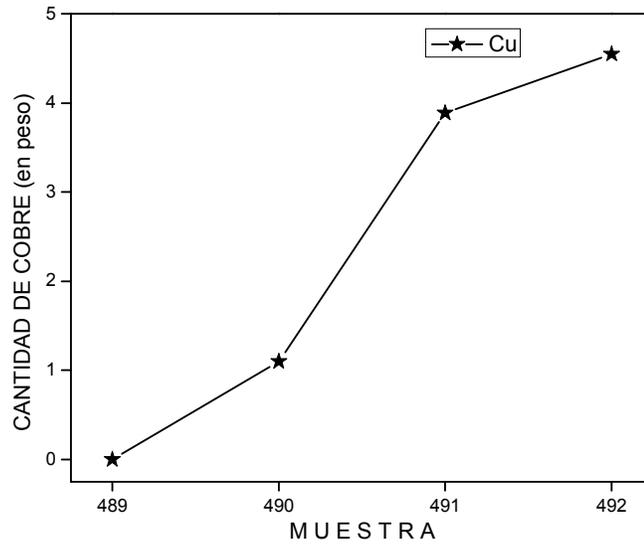


Fig. 5.2.5 Cantidad de cobre alojado en las cavidades de la chabazita

En esta gráfica se aprecia como la zeolita logro atrapar hasta una concentración de 4.5% de cobre, lo cual es una cantidad considerable.

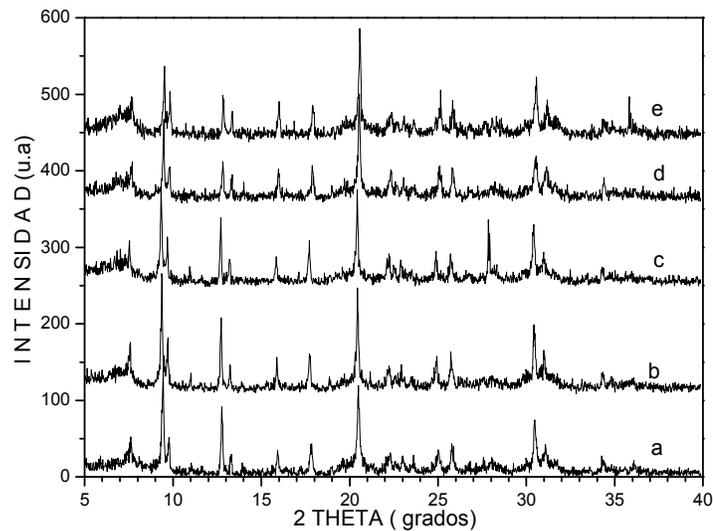


Fig. 5.2.6. Rayos X de Chabazita alojando cobre es sus cavidades. La concentración de la solución fuente del ion Cu fue: a) 0.001M, b) 0.003M, c) 0.07M, d) 0.1M

La Figura 5.2.7 muestra los espectros de absorción óptica correspondientes a cobre localizado en las cavidades de zeolita natural (chabazita), en el eje horizontal tenemos la variación en longitud de onda, en nanómetros, el cual fue barrido de 200 a 900 nm y en el eje vertical tenemos $(1-R)^2/2R$, en unidades arbitrarias, que de acuerdo a la teoría de Kubelka-Munk es una medida de la absorbancia del material [17-19].

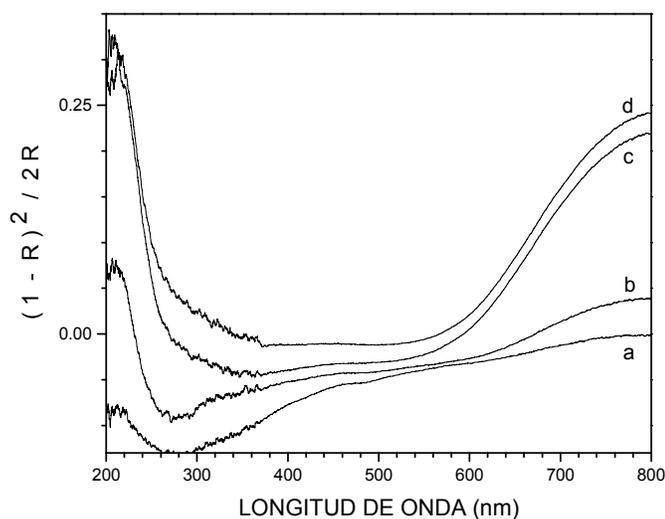


Fig. 5.2.7 Absorción óptica de Cu alojado en las cavidades de zeolita natural (chabazita) La concentración de la solución fuente del ion Cu es: a) 0.001M, b) 0.003M, c) 0.07M, d) 0.1M

En éstas curvas se observan claramente, bandas de absorción centradas en valores de longitud de onda de 800, nm aproximadamente,

La gráfica de la Figura 5.2.8 presenta los resultados de la composición química de cuatro muestras de chabazita activada (a estas muestras se les agrego 100 ml de Nitrato de Cadmio $Cd(NO_3)_2 \cdot 4 H_2O$, con concentración de 0.001M, 0.003M, 0.07M y 0.1M respectivamente. En el eje horizontal tenemos el número de muestra y en el eje vertical la concentración de cadmio (porcentaje en peso).

En esta gráfica se aprecia como la zeolita logra atrapar hasta una concentración de aproximadamente 7% (en peso) de cadmio.

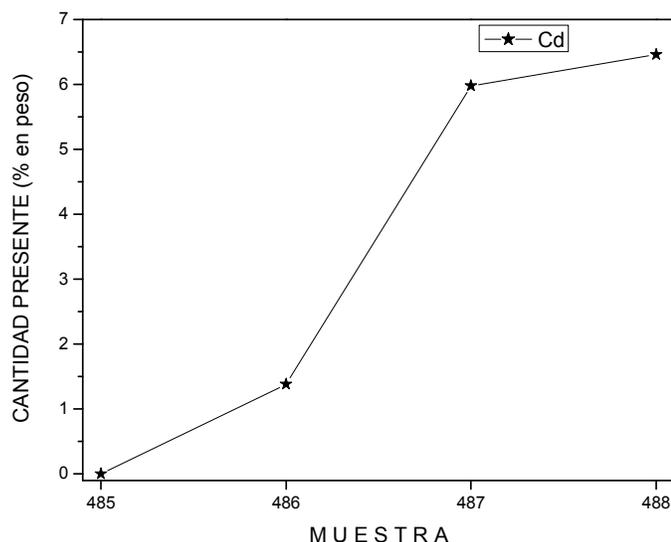


Fig. 5.2.8 Composición química de zeolita natural alojando cadmio es sus cavidades

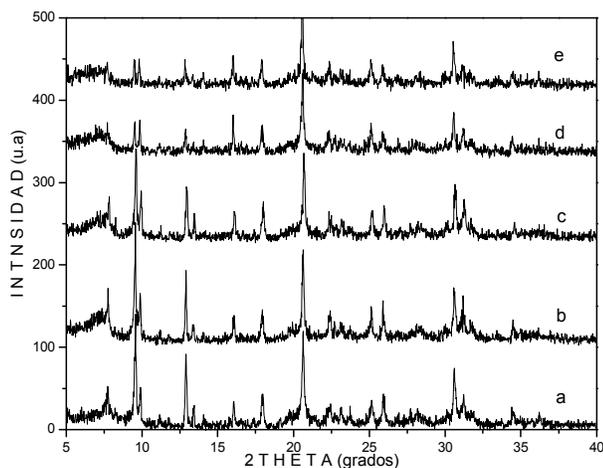


Fig. 5.2.9 Rayos X de Chabazita, alojando cadmio es sus Cavidades. a) zeolita pura y zeolita con cadmio. La concentración de la solución fuente del ion Cd es: b) 0.001M, c) 0.003M, d) 0.07M, e) 0.1M

La Figura 5.2.10 muestra los espectros de absorción óptica correspondientes a cadmio localizado en las cavidades de la chabazita, en el eje horizontal tenemos la variación en longitud de onda, en nanómetros, el cual fue barrido de 200 a 500 nm y en el eje

vertical tenemos $(1-R)^2/2R$, en unidades arbitrarias, que de acuerdo a la teoría de Kubelka-Munk es una medida de la absorbancia del material [17-19].

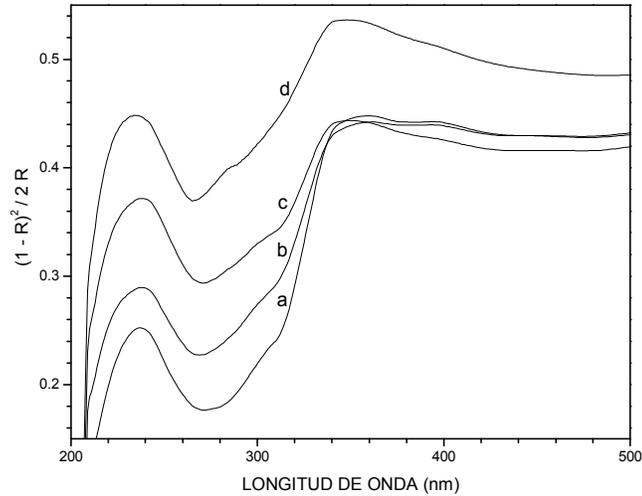


Fig. 5.2.10 Absorción óptica de Cd alojado en las cavidades de chabazita. La concentración de la solución fuente del ion Cd es: a) 0.001M, b) 0.003M, c) 0.07M, d) 0.1M

5.3.- Síntesis de Nanopartículas de PbSe

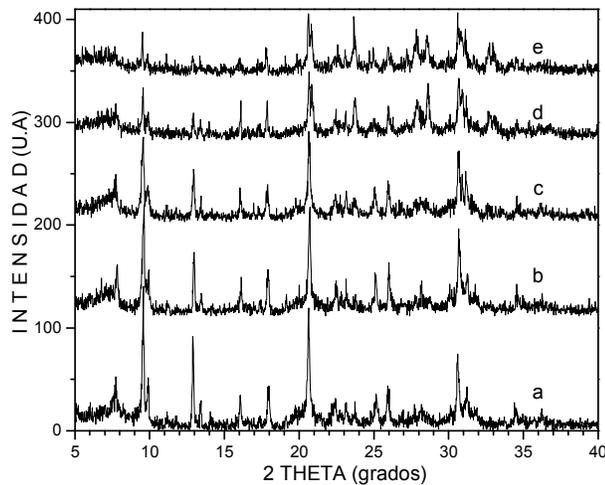


Fig. 5.3.1 Rayos X de Chabazita, alojando nanopartículas de PbSe en sus Cavidades. a) zeolita pura y zeolita con PbSe. La concentración de la solución fuente del ion Pb es: b) 0.001M, c) 0.003M, d) 0.07M, e) 0.1M

La Figura 5.3.2 muestra los espectros de absorción óptica correspondientes a PbSe en las cavidades de la chabazita, en el eje horizontal tenemos la variación en longitud de onda, en nanómetros, el cual fue barrido de 200 a 800 nm y en el eje vertical tenemos $(1 - R)^2 / 2R$, en unidades arbitrarias, que de acuerdo a la teoría de Kubelka-Munk es una medida de la absorbancia del material [17-19].

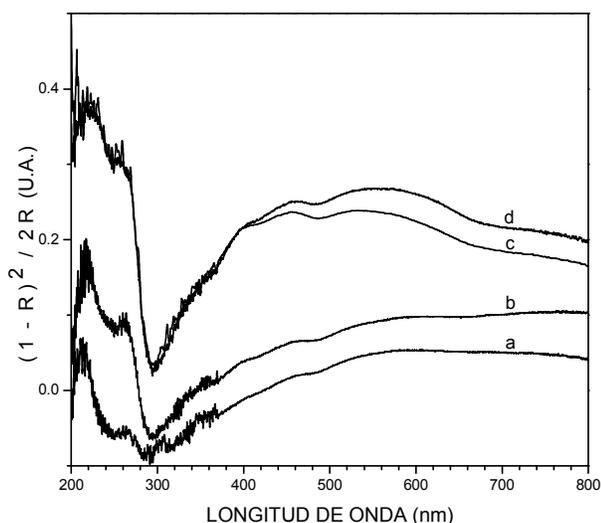


Fig. 5.3.2 Absorción óptica de nanopartículas de $PbSe_2$ en chabazita. La concentración de la solución fuente del ion Pb es: a) 0.001M, b) 0.003M, c) 0.07M, d) 0.1M

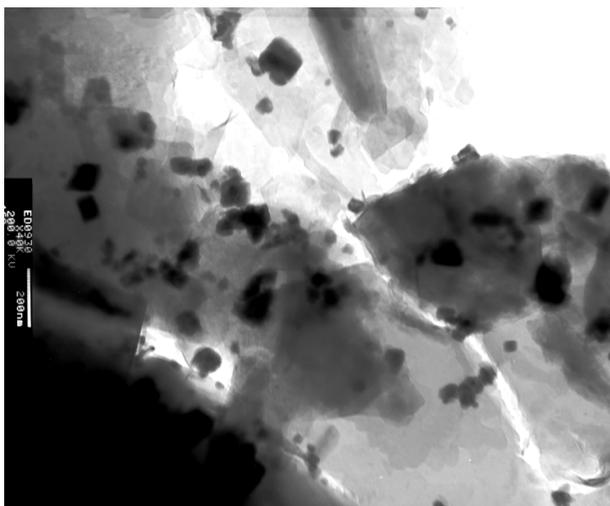


Fig. 5.3.3 Imagen TEM de zeolita chabazita alojando nanopartículas de PbSe

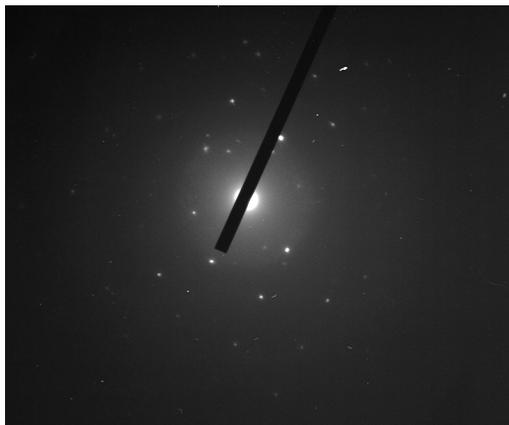


Fig. 5.3.4 Patrón de Laue producido por nanopartículas de PbSe alojado en zeolita natural

Tabla 5.1 Distancia interplanar calculada a partir del patrón de Laue generado por nanopartículas y comparados con los correspondientes reportados en la tarjeta JCPDF 200593

Dist. Inter. Calc. (Å)	Dist. Inter. PbSe₂ JCPDF:20-0593	Plano del PbSe₂ Tetragonal
3.58	3.86	1 1 1
2.20	2.27	2 1 2
1.85	1.79	3 1 2
1.61	1.65	2 0 4
1.47	1.47	3 3 1
1.32	1.34	4 0 3
1.19	1.26	1 0 6

VI. CONCLUSIONES

En el proceso de activación de la zeolita, se logró reducir en aproximadamente 55% la cantidad de iones removibles e intercambiables que de manera natural posee la zeolita, usando 10% del tiempo y 10% de la concentración de las soluciones (NH_4Cl) lo que se traduce en un considerable ahorro en costos.

Se demostró que la zeolita es capaz de atrapar cantidades considerables de; plomo (17% en peso), cobre (5% en peso) y cadmio (6% en peso), lo que la convierte en un material muy atractivo para ser usado como filtro de agua para consumo humano.

Se obtuvieron nanopartículas de PbSe en la Chabazita. De las nanopartículas de PbSe, concluimos que tienen:

- a).- Forma tetragonal
- b).- Alta calidad en su estructura cristalina
- c).- Pequeña distribución del tamaño

Se ha demostrado que la calidad cristalina de las nanopartículas de PbSe no es afectada por la “pureza” de la zeolita, hecho que constituye un resultado extraordinariamente valioso por la enorme diferencia de costos: 10 gr de zeolita sintética tienen un precio de \$2650 (265,000 por Kg.) mientras que un kilogramo de la zeolita usada en este trabajo, tiene un costo de \$2.00 pesos.

6.1.- Trabajo futuro

- a).- Aumentar la capacidad de absorción de metales pesados por la zeolita.
- b).- Buscar aplicaciones de la zeolita modificada con metales pesados de tal manera que pase de residuo peligroso a materia prima.
- c).- Trabajar con zeolitas natural para sintetizar semiconductores como; PbSe, CdSe, CdTe, los cuales tienen aplicaciones en la industria electrónica. etc.
- d).- Trabajar con zeolitas natural para sintetizar semiconductores ternarios, como; CdInSe, CdZnTe, etc.

VII. BIBLIOGRAFÍA

- [1].- **H.G. Karge, J. Weitkamp.** Eds. Molecular Sieves, Science and Technology Vol 1, Síntesis New Cork 1998
- [2].- **W. M. Mejer.** Atlas of zeolite Structure Types, 4th revised edition, Elsevier 1996
- [3].- **Breck D. W.** Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry and Use. Wiley and Sons. London, 1974
- [4].-http://www.fisicanet.com.ar/quimica/inorganica/ap03_zeolita.php
- [5].- **MUMPTON F.A.** 1977. Mineralogy and geology of Natural Zeolites. Mineralogical Society of America Short Course Notes. 177-197.
- [6].- **Pedro Bosch e Isaac Schifter.** La Zeolita; una piedra que Hierve. Fondo de Cultura Económica (1988)
- [7]. **Juan Gonzáles Saavedra** Tesis Profesional UNISON 1988 Pag. 89-92
- [8].- **J. R. Gonzáles-Sandoval y M. Morales-Montaño.** Bol. Depto.Geol. Vol.10, No.2 pp.51-62 UNISON,
- [9].- **McBain J W.** In: *The Sorption of Gases and Vapors by Solids.* London: Routledge; 1932.
- [10].- **R. Ochoa-Landín, M. Flores-Acosta, R. Ramírez-Bon, H. Arizpe-Chávez, M. Sotelo-Lerma, F.F. Castillon-Barraza** Characterization of CdS clusters in zeolite A grown in alkaline solution Journal of Physics and Chemistry of Solids 64(2003) pp.2245-2251.
- [11].- **M. Sotelo-Lerma, M.A. Quevedo-Lopez, R.A. Orozco-Terán,**

R., Ramírez-Bon, And F.J. Espinoza-Beltrán.

Characterization of CdS-NaX composite material synthesized in alkaline solution. J. Physn. Chem. Vol.59, No.2 (1998) pp.145-149

[12].- Theodore L. Brown, H. Eugene LeMay, Jr, Bruce E. Bursten.

Química; La Ciencia central. 7ª edición, Ed. Addison Wesley longman 1998

[13].- W. G. Pond and F. A. Mumpton. In Zeolite Agriculture Use of Natural Zeolites; Zeolites in Agriculture and Aquaculture. Ed. Westview, Press, Boulder, CO.

[14].- Tesis de Maestría de J.F. Román-Zamorano. UNISON 2006

[15].- B. E. Barren, X. Ray Diffraction Dover Publications Inc. (1990)

[16]. http://es.wikipedia.org/wiki/Rosalind_Franklin

[17].- Nuri N. Mohsenin. Electromagnetic Radiation Properties of Foods and Agricultural Products Gordon and Breach Science Publishers, Inc. New York 1990.

[18].- PERKIN-ELMER (1987). Diffuse Reflectance, Accessory Instructions.

[19].- Reflectance Phenomenology and Modeling Tutorial
<http://www.erim.org/on-line-docs/GUIDE/guide.frm.html>

[20].- Judith E. Sponer, Zdenek Zobalík, Jerzy Leszczynski and Blanka Wichterlova. Effect of Metal Coordination on the Charge Distribution over the Cation Binding Sites of Zeolites. A Combined Experimental and Theoretical Study J.Phys. Chem. B 2001, 105, 8285-8290

