

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN  
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICO-MATEMÁTICAS



IDENTIFICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LA ZEOLITA NATURAL TIPO  
CLINOPTILOLITA.

UANL

POR:  
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN  
BLANCA ESTELA VIZCAINO RAMÓN  
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE MAestrÍA  
EN CIENCIAS CON ESPECIALIDAD EN METROLOGIA DE LA RADIACIÓN.

ASESORA DRA. NORA ELIZONDO VILLARREAL

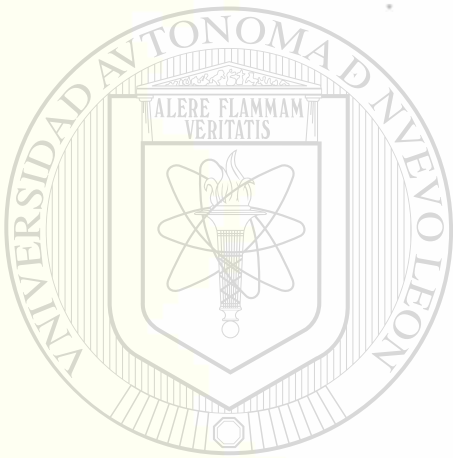
CD. UNIVERSITARIA

OCTUBRE DE 1998

TM  
Z665  
FCP  
1998  
V5



1020124779



# UANL

---

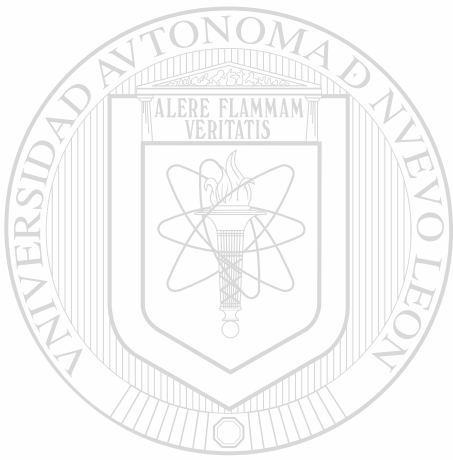
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

0124-52460

TM  
Z6651  
F FM  
98  
V5



# UANL

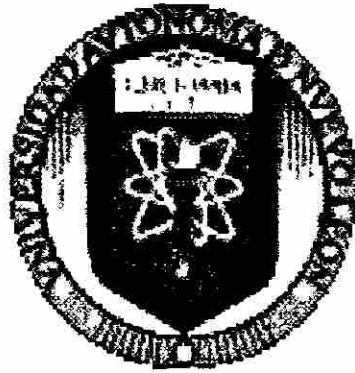
---

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

®

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN  
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICO-MATEMÁTICAS



**IDENTIFICACION Y CARACTERIZACION DE LA ZEOLITA NATURAL TIPO  
CLINOPTILOLITA**

POR:

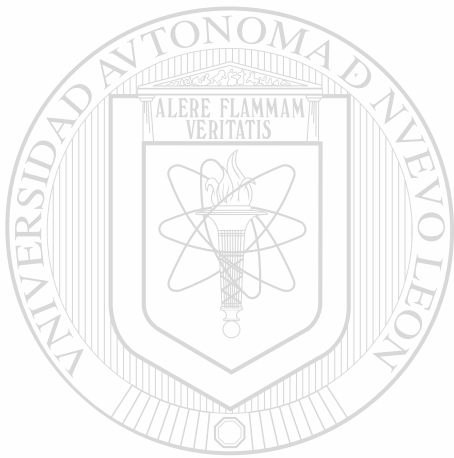
**BLANCA ESTELA VIZCANIO RAMÓN**

**COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE MAESTRIA  
EN CIENCIAS CON ESPECIALIDAD EN METROLOGIA DE LA RADIACION**

**ASESORA DRA. NORA ELIZONDO VILLAREAL**

**CD. UNIVERSITARIA**

**OCTUBRE DE 1998**



UANL

---

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



**FONDO  
TESIS**

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

®

**"IDENTIFICACION Y CARACTERIZACION DE LA ZEOLITA**

**NATURAL TIPO CLINOPTILOLITA"**

TESIS PRESENTADA POR BLANCA VIZCAINO RAMON, COMO REQUISITO  
PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE MAESTRIA EN CIENCIAS CON  
ESPECIALIDAD EN METROLOGIA DE LA RADIACION



UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON

FACULTAD DE CIENCIAS FISICO MATEMATICAS

DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO

OCTUBRE DE 1998

TESIS APROBADA POR EL SIGUIENTE JURADO

---

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DRA. NORA ELIZONDO VILLAREAL

PRESIDENTA

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

---

DR. BERNABE RODRIGUEZ BUENROSTRO

SECRETARIO

---

M.C. RAUL ENRIQUE RAMIREZ HERNANDEZ

VOCAL

# **DEDICATORIA**

**A MIS PADRES**

**ELIECER VIZCAINO MARTINEZ (†)**

**DOLORES R. DE VIZCAINO**

**A MI ESPOSO**

**JOSÉ JAVIER GONZALEZ MARTÍNEZ**

**A MIS HIJAS**

**JESSICA, INGRID, Y DENISE**

**POR HABERLES QUITADO UN TIEMPO QUE PUDO PERTENECERLES**

---

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN** ®

**DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS**



## **AGRADECIMIENTOS**

**A DIOS QUE ME HA DADO EL PRIVILEGIO DE CUMPLIR UNA META MAS  
EN MI VIDA**

**UN ESPECIAL AGRADECIMIENTO A LA DRA. NORA ELIZONDO POR SU  
ASESORÍA Y DEDICACIÓN A LA REALIZACION DE ESTA TESIS.**

**AL LIC. CRESENCIO SALINAS S. POR EL APOYO BRINDADO EN EL  
ESTUDIO DE ESTA MAESTRIA**

**A LA UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEÓN POR EL APOYO  
ECONOMICO BRINDADO**

---

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN**  
**Y A TODAS LAS PERSONAS QUE DE UNA U OTRA MANERA ME DIERON**  
**PARTE DE SU TIEMPO COLABORANDO CONMIGO EN EL DESARROLLO**  
**DE LA MISMA.**

**LES QUEDA PROFUNDAMENTE AGRADECIDA**

**BLANCA**

# INDICE GENERAL

RESUMEN.....	1
--------------	---

## CAPITULO I

### INTRODUCCIÓN

1.1.- Generalidades.....	3
1.2.- Antecedentes.....	5
1.3.- Objetivo.....	7
1.4.- Zeolitas.....	8
1.4.1.- Armazón estructural.....	8
1.4.2.- Relación si/al.....	10
1.4.3.- Cationes intercambiables.....	10
1.4.4.- Cavidades y canales.....	13
1.4.5.- Aplicación de las zeolitas.....	15
1.4.5.1.- Zeolitas como adsorbentes.....	15
1.4.5.2.- Zeolitas como catalizadores.....	17
1.4.6.- Zeolitas sintéticas.....	26
1.4.7.-Uso de las zeolitas para desechos radioactivos.....	36

## CAPITULO II

### RAYOS X

2.1.- Rayos x.....	39
2.2.- Difracción de rayos x.....	43

2.3.- Método de difracción en polvos.....	45
2.4.- Patrones de difracción.....	49
2.4.1.- Archivo de datos de rayos x para muestras en polvo.....	49

## **CAPITULO III**

### **METODO EXPERIMENTAL**

3.1.- Descripción de reactivos.....	53
3.2.- Material y equipo de laboratorio.....	53
3.3.- Caracterización e identificación.....	53
3.3.1.- Difracción de rayos x.....	54
3.3.2.- Análisis térmico.....	56

## **CAPITULO IV**

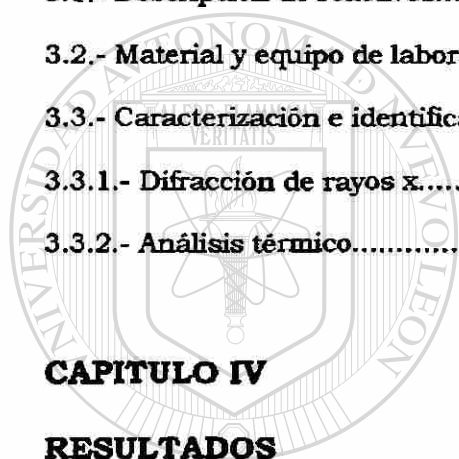
### **RESULTADOS**

4.1.- Identificación y caracterización de la zeolita.....	58
---	----

## **CAPITULO V**

### **Conclusiones**

5.1.-Conclusiones.....	69
5.2.-Bibliografía.....	70



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



## **RESUMEN**

### **Resumen**

En el presente trabajo se presentan los resultados correspondientes a la identificación y caracterización de clinoptilolita mineral y minerales asociados correspondientes a una toba zeolítica de la zona volcánica de México.

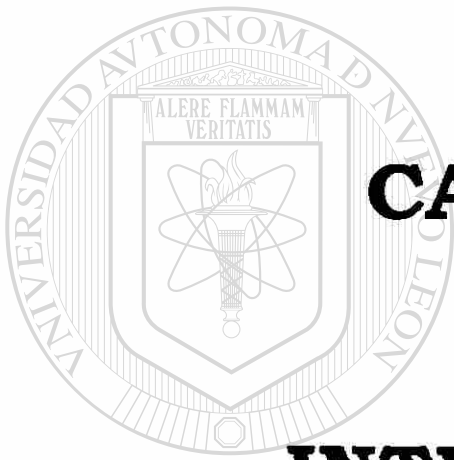
Empleando técnicas de difracción de rayos X. Por el método de Polvos. Utilizando un difractómetro Siemens D-5000. Y por análisis termodiferencial, los resultados muestran que el principal constituyente de la zeolita natural es: La clinoptilolita.

---

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS





# **CAPITULO 1**

UANL

## **INTRODUCCIÓN**

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

®

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

## 1.1.-GENERALIDADES:

Actualmente existe una gran necesidad por la búsqueda de nuevos materiales que ofrezcan mejores propiedades, para lograr que estos tengan una aplicación práctica y tecnológica en nuestro mundo contemporáneo.

En los pasados treinta años fueron hechos por el hombre nuevos materiales porosos llamados zeolitas sintéticas que revolucionaron aspectos esenciales de la Industria Química.

Los análisis fisicoquímicos y estructurales mostraron que las zeolitas son cristales con alta porosidad y canales submicroscópicos que contienen fundamentalmente silicio, aluminio y oxígeno.

Los canales submicroscópicos contienen agua (la cual explica la ebullición a grandes temperaturas de las zeolitas) pero el agua puede ser eliminada por tratamientos térmicos sin alterar la estructura cristalina, libres del agua las zeolitas pueden servir para muchos propósitos industriales ya que actúan como cribas moleculares.

Las zeolitas sintéticas revolucionaron aspectos esenciales en la industria de los materiales y el petróleo.

La producción de gasolina por cracking catalítico de moléculas grandes de hidrocarburos ahora depende de la actividad catalítica de las zeolitas.

Con zeolitas sintéticas es posible producir de un 10% a un 20% más de gasolina que con otros catalizadores y resulta más limpia y ligera.

Actualmente se trabaja en el desarrollo de nuevas zeolitas sintéticas con las cuales se pretende satisfacer ya ahora las necesidades de las siguientes generaciones de polímeros y de otros materiales de mejor calidad que los actuales.

La zeolita natural clinoptilolita, es usada para limpiar desechos radioactivos líquidos, en la purificación de aguas de efluentes industriales, además sus propiedades adsorptivas también permiten su utilización en la adsorción de gases contaminantes.

La clinoptilolita es un aluminosilicato hidratado que tiene una estructura cristalina tridimensional microporosa. Es una de las zeolitas sedimentarias más abundantes en las zonas volcánicas de México. Por las características antes mencionadas y las aplicaciones que puede tener la zeolita, nos vimos en la necesidad de realizar un estudio correspondiente a la identificación y caracterización de la zeolita natural mexicana.

## 1.2.-ANTECEDENTES.

Con el avance industrial el hombre ha tratado de mejorar la forma de vida del ser humano, pero esto ha traído consigo grandes problemas en el área ambiental, generando una muy significativa cantidad de desechos industriales peligrosos. Es por esto que desde tiempo atrás se han venido desarrollando nuevas áreas y tecnologías para tratar de disminuir la generación de desechos industriales.

A nivel mundial son muchos los países que invierten grandes cantidades de dinero y esfuerzo en estudios científicos que contribuyan al mejoramiento ambiental.

En la industria petroquímica, específicamente la refinación del petróleo comprende cierto número de operaciones que basan su función en un fenómeno catalítico. Dado el gran volumen de materia prima que procesa esta industria, el consumo de catalizadores en este campo es superior al total correspondiente a las plantas petroquímicas y químicas. Debido al alto consumo se generan cantidades muy significativas de catalizadores. Esto ha llevado a una constante búsqueda de nuevas vías de incrementar la selectividad y la producción en las reacciones químicas, así como a aumentar la vida media del catalizador.



Dentro del proceso de refinación del petróleo, la hidrorefinación es el proceso más utilizado en la separación de combustibles pesados fósiles. El catalizador utilizado en este proceso es típicamente de sulfatos, y su desactivación es el resultado del depósito de coke y sulfuros metálicos.



UANL

---

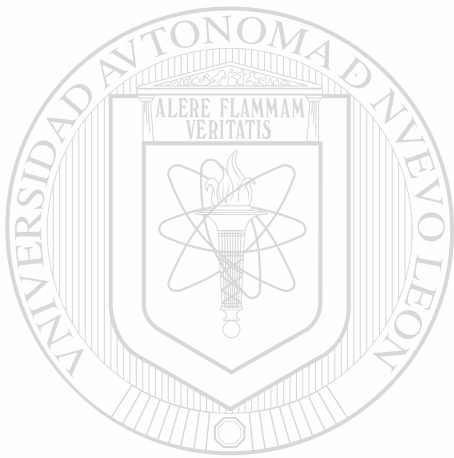
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

**1.3 – OBJETIVO:**

Identificación y caracterización de la zeolita natural tipo clinoptilolita.



UANL

---

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

## 1.4.- ZEOLITAS

Son una clase de aluminosilicatos cristalinos basados en un esqueleto estructural aniónico rígido con canales y cavidades bien definidas. Estas cavidades contienen cationes metálicos intercambiables ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ , etc.) y pueden también retener moléculas huéspedes removibles y reemplazables.

La fórmula general de la composición de una zeolita es:



Donde los cationes M de la valencia n neutralizan las cargas negativas del esqueleto estructural de los aluminosilicatos. [1,3]

### 1.4.1.- ARMAZON ESTRUCTURAL

Las unidades de construcción primarias de las zeolitas son los tetraedros  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  y  $[\text{AlO}_4]^{5-}$  unidos por compartición de vértices formando puentes de oxígeno no lineales [Fig. 1].

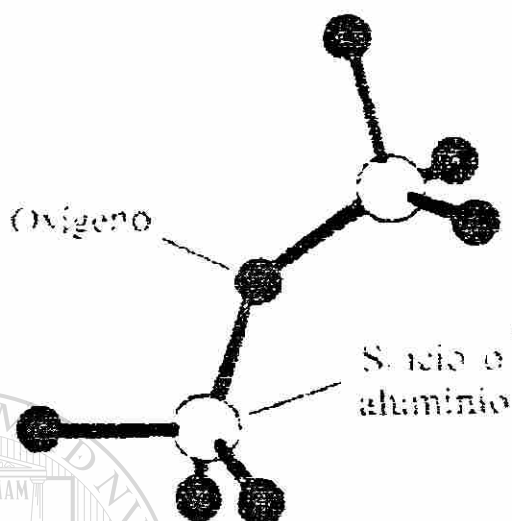


Fig. 1.- Unidades de construcción de las zeolita, dos tetraedros  $\text{SiO}_4/\text{AlO}_4$  unidos por compartición de vértices.

Los tetraedros silicio-oxígeno son eléctricamente neutros cuando se conectan entre sí en un retículo tridimensional como el cuarzo,  $\text{SiO}_2$ . Sin embargo la sustitución de  $\text{Si(IV)}$  por  $\text{Al(III)}$  en tal estructura crea un desequilibrio eléctrico, y para preservar la neutralidad eléctrica total es necesario equilibrar cada tetraedro de  $[\text{AlO}_4]$  con una carga positiva. Esta la proporcionan los cationes intercambiables, que se sostienen electrostáticamente dentro de la zeolita. [1,3]

### 1.4.2.- RELACION Si/Al

La zeolita tipo A  $\{N_{12}(SiO_2)_{12}(AlO_2)_{12}(27H_2O)\}$  tiene una relación molar Si/Al de 1. Algunas tienen relaciones bastantes elevadas; La zeolita ZK-4 con la misma armazón estructural que la zeolita A, tiene una relación 2.5 muchas de las nuevas-zeolitas sintéticas que se han desarrollado para la catálisis son altamente silicias; La Z5M-5 (Zeolita Socony-Mobil) puede tener una relación Si/Al de entre 20 e  $\infty$  (esto sobrepasa mucho la relación 5.5 observada en la mordenita).

Es obvio que si cambia la relación Si/Al de una zeolita también cambiará su contenido catiónico, cuando menos átomos de aluminio haya habrá menos cationes intercambiables presentes. Las zeolitas altamente silicias son de carácter inherentemente hidrofóbicas, y tienen afinidad hacia los hidrocarburos. [1,3]

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

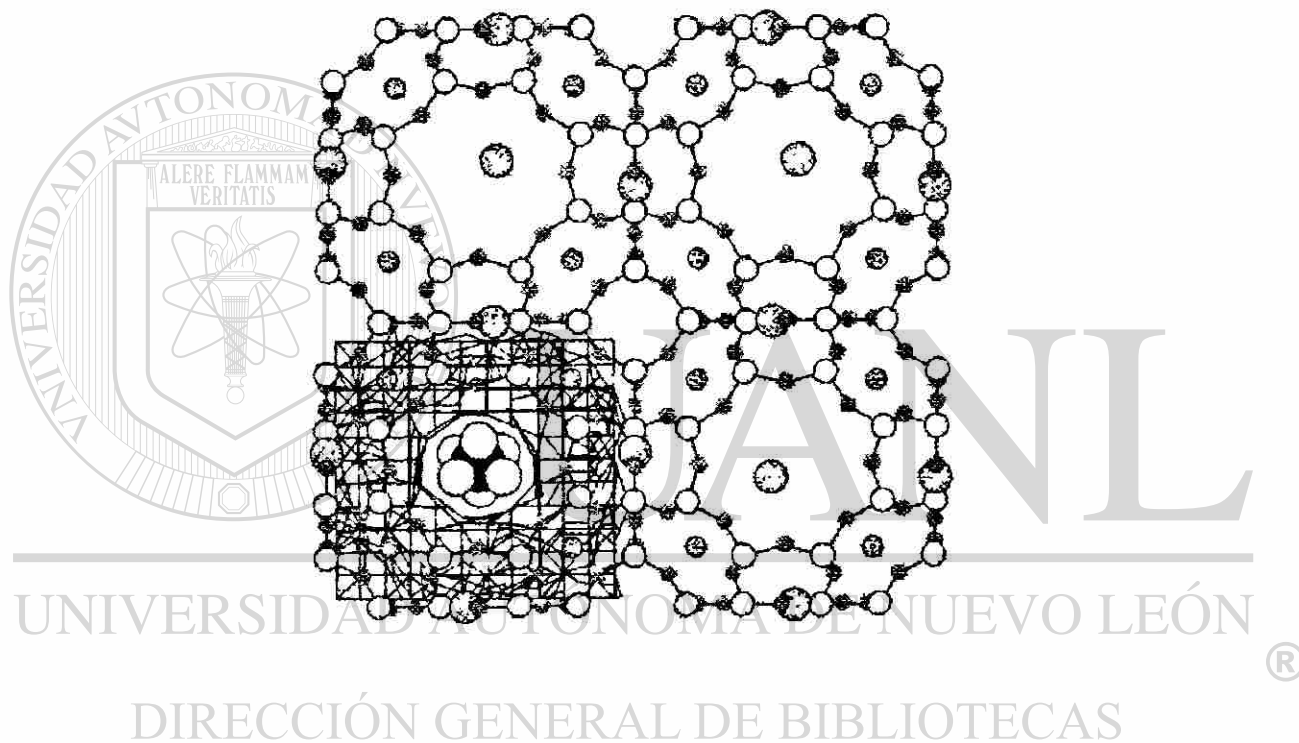
### 1.4.3.-CATIONES INTERCAMBIABLES.

El armazón Si/Al-O de la zeolita es rígido pero los cationes no son parte integrante de este armazón y con frecuencia se les denomina cationes intercambiables: son bastante movibles y fácilmente reemplazables por otros cationes.

<<La presencia y posición de los cationes en las zeolitas es importante por varias razones>>. La sección transversal de los anillos y canales de la estructura puede alterarse al cambiar el tamaño o la carga (y por ende el número) de los cationes, y esto afecta significativamente el tamaño de las moléculas que pueden adsorberse. Además, un cambio en la ocupación catiónica modifica la distribución de la carga dentro de las cavidades y por tanto el comportamiento de adsorción y la actividad catalítica. Por estas razones resulta importante determinar las posiciones de los cationes dentro del armazón y gran parte de las investigaciones se ha dedicado a esto en los últimos años.

Los cationes de equilibrio de carga en la zeolita pueden tener más de una posible ubicación en la estructura, la Fig.[2] muestra los sitios disponibles en la forma  $K^+$  de la zeolita A. Algunos sitios ocupan la mayoría de los centros de los anillos de 6 y otros están en las entradas de anillo 8 de las jaulas  $\beta$ . La presencia de los cationes en estas posiciones reduce efectivamente el tamaño de los anillos y de las jaulas con respecto a cualquier molécula huésped que esté tratando de entrar. Si queremos alterar una zeolita para que permita la difusión de moléculas orgánicas Por ejemplo: hacia el interior o a través de la zeolita podríamos intercambiar un catión divalente por una especie univalente, dividiendo así a la mitad el número de cationes presentes.

Las zeolitas cristalinas normalmente contienen moléculas de agua coordinadas con los cationes intercambiables. Estas estructuras pueden deshidratarse por calentamiento al vacío y en estas circunstancias los cationes cambian de posición al mismo tiempo, estableciéndose a menudo en sitios con número de coordinación menor. Las zeolitas deshidratadas son excelentes agentes desecantes.



**Fig. 2.** Armazón estructural y sitios cationicos de la forma K<sup>+</sup> de la Zeolita.

En la esquina de la izquierda se muestra una molécula de etano en el canal.

#### 1.4.4 CAVIDADES Y CANALES

Las características estructurales importantes de las zeolitas, que pueden ser aprovechadas para varias aplicaciones, son el retículo de cavidades o poros vinculados para formar un sistema de canales por toda la estructura. Estas cavidades son de dimensiones moleculares y pueden adsorber especies lo bastante pequeñas para tener acceso a ellas. Un factor que controla si las moléculas pueden o no ser adsorbidas en las cavidades es el tamaño de la ventana o de la apertura del poro hacia el interior del canal; de ahí la importancia del número de tetraedros que forman la ventana, esto es, el tamaño del anillo.

Las ventanas hacia los canales forman así un tamiz tridimensional con una apertura de malla entre 300 y 1000 Pm, de ahí el celebre nombre de tamiz molecular para estos aluminosilicatos cristalinos. De este modo, las zeolitas tienen áreas superficiales internas muy grandes, en capacidades de adsorción altas para moléculas lo bastante pequeñas, para pasar a través de la ventana hacia el interior de las cavidades. Puede servir para separar mezclas, como hidrocarburos de cadenas lineales y de cadenas ramificadas.



A mediados de los años setenta se sintetizaron algunas estructuras de zeolitas completamente novedosas que condujeron a nuevos desarrollos importantes. A esta familia de estructuras de armazón que comprenden las zeolitas sintetizadas por la compañía petrolera Mobil, ZSM-5 y ZSM-11, y la silicalita y algunas zeolitas naturales estrechamente relacionadas, se les ha dado el nombre genérico de pentasil.

ZSM-5 es un catalizador bastante utilizado actualmente en el mundo industrial. Su estructura se genera a partir de la unidad pentasil. Estas unidades se conectan en cadenas, las cuales se agrupan para formar láminas. Un apilamiento adecuado de estas láminas producen las diferentes estructuras de pentasil. Tanto el ZSM-5 y ZSM-11 se caracterizan por canales controlados por ventanas de anillo 10 con diámetros de unos 550 Pm. Los sistemas de poros de estas zeolitas no conectan cavidades grandes, pero sí contienen intersecciones donde están disponibles grandes cantidades de espacio libre para que se lleven a cabo interacciones moleculares. La fig. [3a] muestra el sistema de poros del ZSM-5 con canales casi circulares tipo zigzag que se interceptan con canales rectos de sección transversal elíptica. Esto contrasta con la estructura del ZSM-11 que solo tiene canales rectos de sección transversal casi circular que se interceptan Fig. [3b] [1,3]

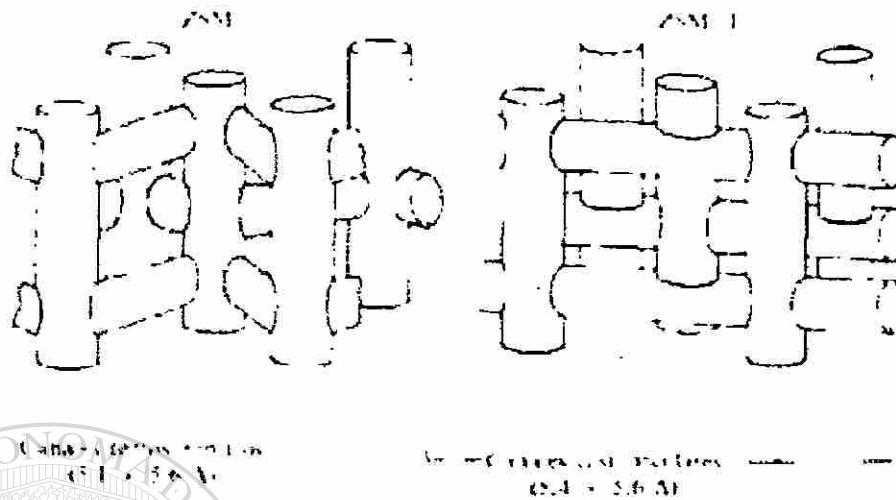


Fig. 3. Sistema de canales interconectados en el ZSM-5 y ZSM-11.

### 1.4.5 Aplicaciones de las zeolitas.

#### 1.4.5.1.- Zeolitas como adsorbentes:

Como las zeolitas deshidratadas tienen estructuras porosas muy abiertas, poseen áreas superficiales internas extensas y son capaces de adsorber grandes cantidades de sustancias aparte de agua. Los tamaños de anillo de las ventanas que conducen al interior de las cavidades determinan el tamaño de las moléculas que pueden ser adsorbidas. Una zeolita individual tiene una capacidad de tamizado altamente específica que

puede ser aprovechada para la purificación o la separación. Esto se

observó por primera vez en 1932 en la Chabazita, cuando se vio que adsorbía y retenía moléculas pequeñas como el ácido fórmico y el metanol, pero no adsorbía benceno ni moléculas más grandes. La Chabazita ha sido utilizada comercialmente para adsorber emisiones contaminantes de  $\text{SO}_2$  de las Chimeneas.

Las zeolitas útiles como tamices moleculares no muestran un cambio apreciable en la estructura básica del armazón cuando se deshidratan, si bien los cationes se mueven a posiciones de coordinación más baja.

Después de su uso, las zeolitas se regeneran por calentamiento, evacuación o purga con gases puros.

Es posible "ajustar" la apertura del paso de una zeolita para lograr la adsorción de moléculas específicas. Como se dijo antes un método consiste en cambiar el catión.

El otro método utilizado para el "ajuste fino" de las aperturas de los poros es cambiar la relación Si/Al. Un aumento en la proporción de Si: (a)

reduce ligeramente el tamaño de la celda unitaria y por tanto el tamaño de

las cavidades, (b) reduce el número de cationes, desocupando así los canales; y (c) hace a la zeolita más hidrofóbica. [1,3]

#### **1.4.5.2- Zeolitas como catalizadores:**

Las zeolitas son catalizadores muy útiles que poseen varias propiedades importantes que no presentan los catalizadores tradicionales amorfos. Estos últimos siempre se han preparado en un estado altamente dividido con objeto de tener un área superficial elevada y por ende un gran número de sitios catalíticos.

Las cavidades de las zeolitas ofrecen un área superficial interna tan grande que pueden albergar hasta 100 veces más moléculas que una cantidad equivalente de catalizador amorfo. Además las zeolitas son cristalinas y por tanto pueden prepararse con alto grado de reproducibilidad: en general no muestran la variación en la actividad catalítica de los catalizadores amorfos. Por añadidura, la acción de sus tamices moleculares puede aprovecharse para controlar las moléculas que tienen acceso a los sitios activos o que pueden abandonarlo. Esto se conoce en general como catálisis selectiva de forma.

La actividad catalítica de las zeolitas decationizadas se atribuyen a la

presencia de los sitios ácidos debidos a las unidades tetraédricas de  $(AlO_4)$  en el armazón. Estos sitios ácidos pueden tener carácter tipo Bronsted o Lewis.

Las zeolitas sintetizadas normalmente casi siempre tienen iones  $Na^+$  que equilibran las cargas del armazón, pero se pueden intercambiar fácilmente por protones mediante la reacción directa con un ácido, produciendo grupos hidroxilo superficiales: los sitios de Bronsted. Como alternativa, si la zeolita no es estable en disolución ácida, es muy común formar la sal de amonio,  $NH_4^+$ , y luego calentarla para que el amoníaco se desprenda dejando un protón. Un calentamiento posterior elimina el agua de los sitios de Bronsted, quedando un ion de Al tricoordinado que tiene propiedades de aceptor de par de electrones; este se identifica como sitio ácido de Lewis.

Un esquema para la formación de estos sitios puede verse en la fig. [4]. Así pues, las superficies de las zeolitas pueden presentar sitios ácidos de Bronsted o Lewis, o ambos, dependiendo de cómo se prepare la zeolita. Los sitios de Bronsted se convierten en sitios de Lewis cuando se eleva la temperatura por encima de los  $600^\circ C$ .

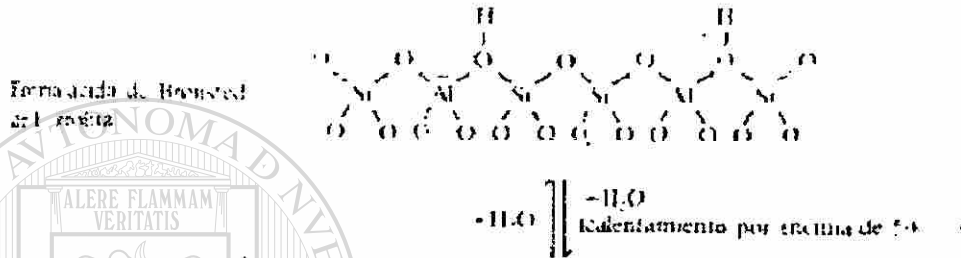
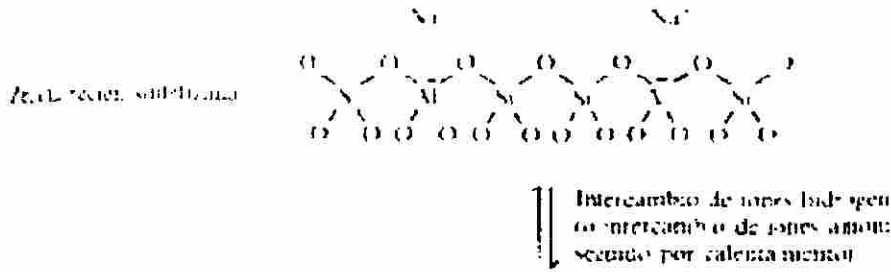


Fig. 4.- Esquema para la generación de sitios ácidos de Bronsted y Lewis en las zeolitas

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

No todos los catalizadores del tipo zeolita se utilizan en la forma decationizada ó ácida; también es muy común reemplazar los iones Na<sup>+</sup> por iones de lantánidos como La<sup>3+</sup> ó Ce<sup>3+</sup>. Estos iones se sitúan como mejor puedan neutralizar tres cargas negativas separadas de Al tetraédrico en el armazón. La separación de las cargas produce gradientes altos de campo electrostático en las cavidades cuyas magnitudes son suficientes

para polarizar enlaces C-H o incluso ionizarlos, que hacen posible la reacción.

Hay tres tipos de catálisis selectiva de forma:

1.- Catálisis selectiva de reactivo: sólo las moléculas con dimensiones menores que un tamaño crítico pueden penetrar en los poros y alcanzar los sitios catalíticos para reaccionar ahí. Esto se ilustra con un esquema en la fig. [5a] un hidrocarburo de cadena lineal es capaz de penetrar en el poro y reaccionar, pero el hidrocarburo de cadena ramificada no puede hacerlo.

2.- Catálisis Selectiva de Productos: sólo los productos menores que una cierta dimensión pueden abandonar los sitios activos y difundirse al exterior a través de los canales, como se ilustra en la fig. [5b] para la preparación de Xileno. En las cavidades se forma una mezcla de los tres isómeros, pero sólo la forma para- es capaz de escapar.

3.- Catálisis Selectiva de Transición: ciertas reacciones se inhiben porque el estado de transición requiere más espacio del que está disponible en las cavidades, como se muestran en la fig. [5c] para la transalquilación de los dialquilbencenos.

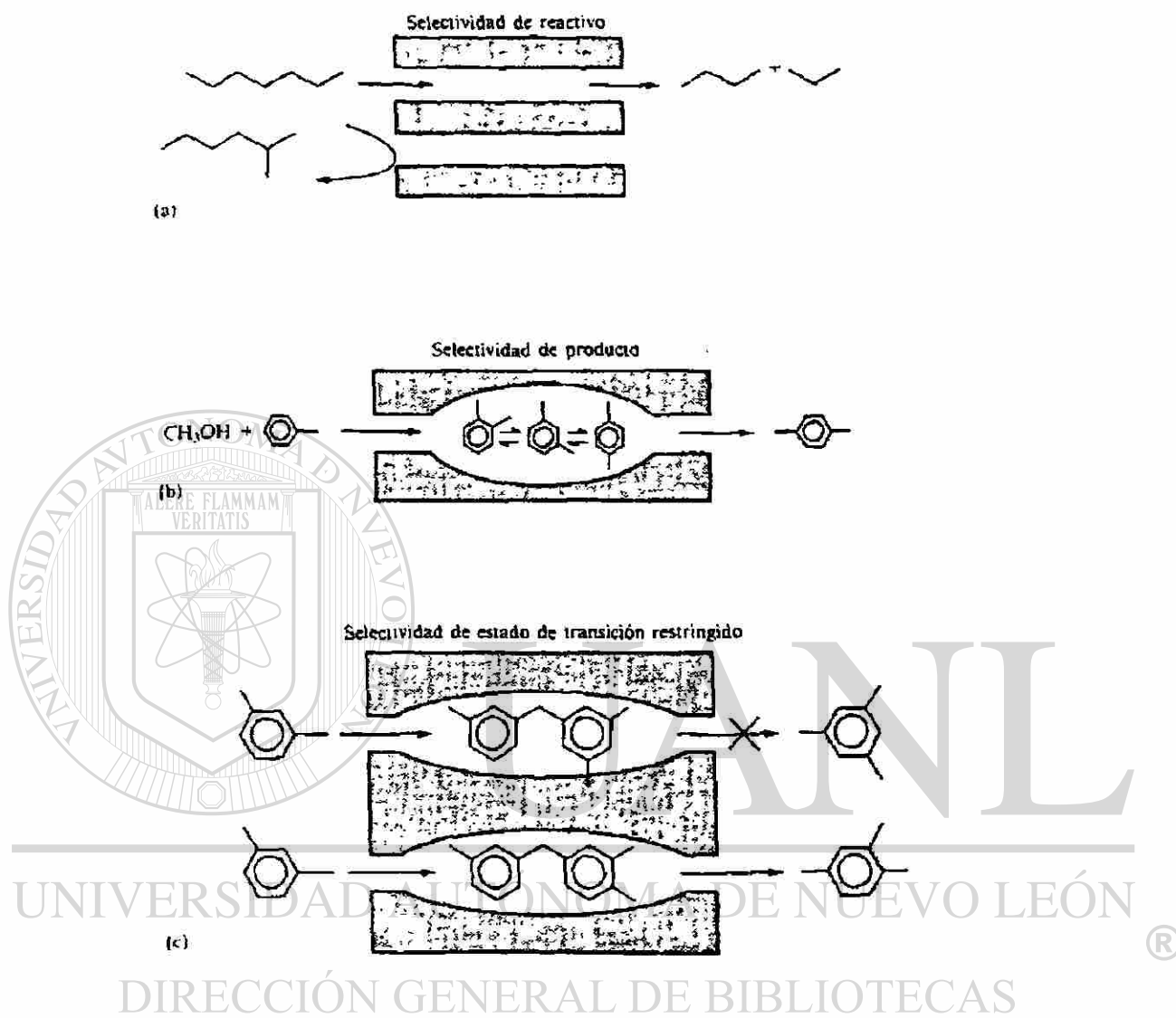
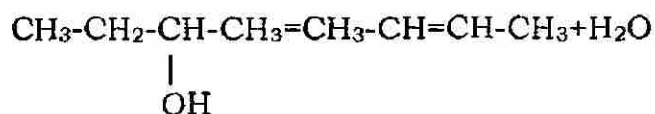
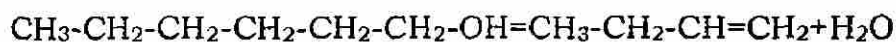


Fig. 5.- Catálisis selectiva de forma. a) Reactivo, b) Producto y c) Estado de transición



La catálisis selectiva de forma de reactivo se demuestra en la deshidratación de los butanoles. Si el n-butanol y el iso-butanol se deshidratan ya sea sobre zeolita A o sobre zeolita X (ambas en la forma Ca ) se observa una diferencia en los productos formados.



La zeolita X tiene ventanas lo bastante grandes para admitir los dos alcoholes fácilmente, y ambos sufren una conversión al alqueno correspondiente.

En cambio, sobre la Zeolita A la deshidratación del alcohol de ~~cadena lineal es directa y virtualmente nada del alcohol de cadena~~ ramificada se convierte, puesto que es muy grande para pasar a través de las ventanas más pequeñas de esta zeolita. Los resultados se resumen en la fig. [6] Nótese que a la temperatura más alta la curva d empieza a elevarse. Esto se debe a que las vibraciones de la red aumentan con la temperatura, lo que hace la apertura del poro ligeramente más grande y comienza a permitir la entrada del isobutanol. Se cree que la ligera conversión a temperaturas más bajas se lleva a cabo en sitios externos.

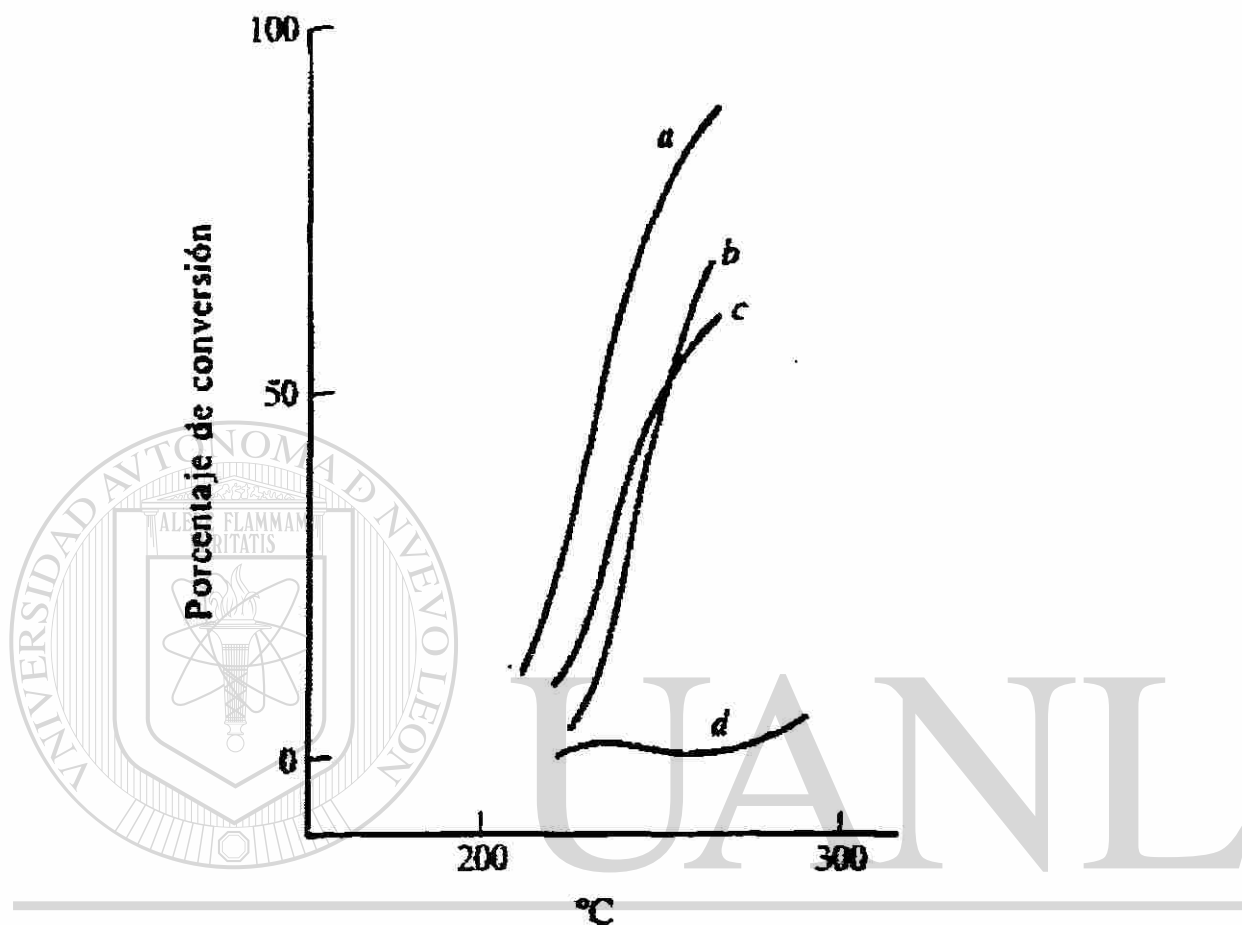


Fig. 6.- Deshidratación de a) Iso-butanol, en CaX, b) n-butanol CaX, c) n-butanol en Ca-A y d) Iso-butanol en Ca-A.

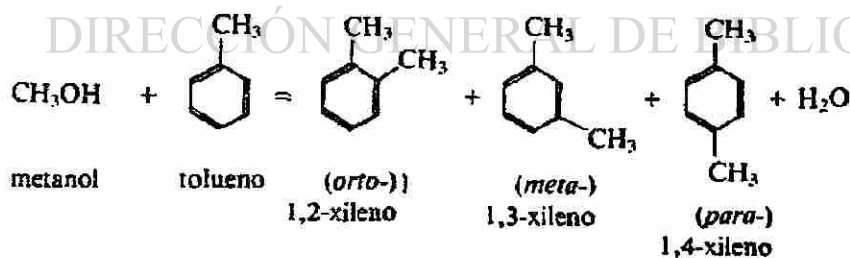
En la catálisis ácida de la transalquilación de los dialquilbencenos, uno de los grupos alquilo se transfiere de una molécula a otra.

Esta reacción bimolecular implica un estado de transición de difenilbenceno.

Cuando el estado de transición se colapsa se puede dividir para dar el isómero 1,2,4 o bien el isómero 1,3,5, junto con el monoalquilbenceno. Cuando el catalizador utilizado para esta reacción es la mordenita (fig. 5c) el estado de transición para la formación del isómero 1,3,5 simétrico es demasiado grande para los poros, y el isómero 1,2,4, se forma con un rendimiento de casi el 100% (compárese esto con las mezclas en equilibrio, en las cuales los isómeros sustituidos sintéticamente tienden a dominar).

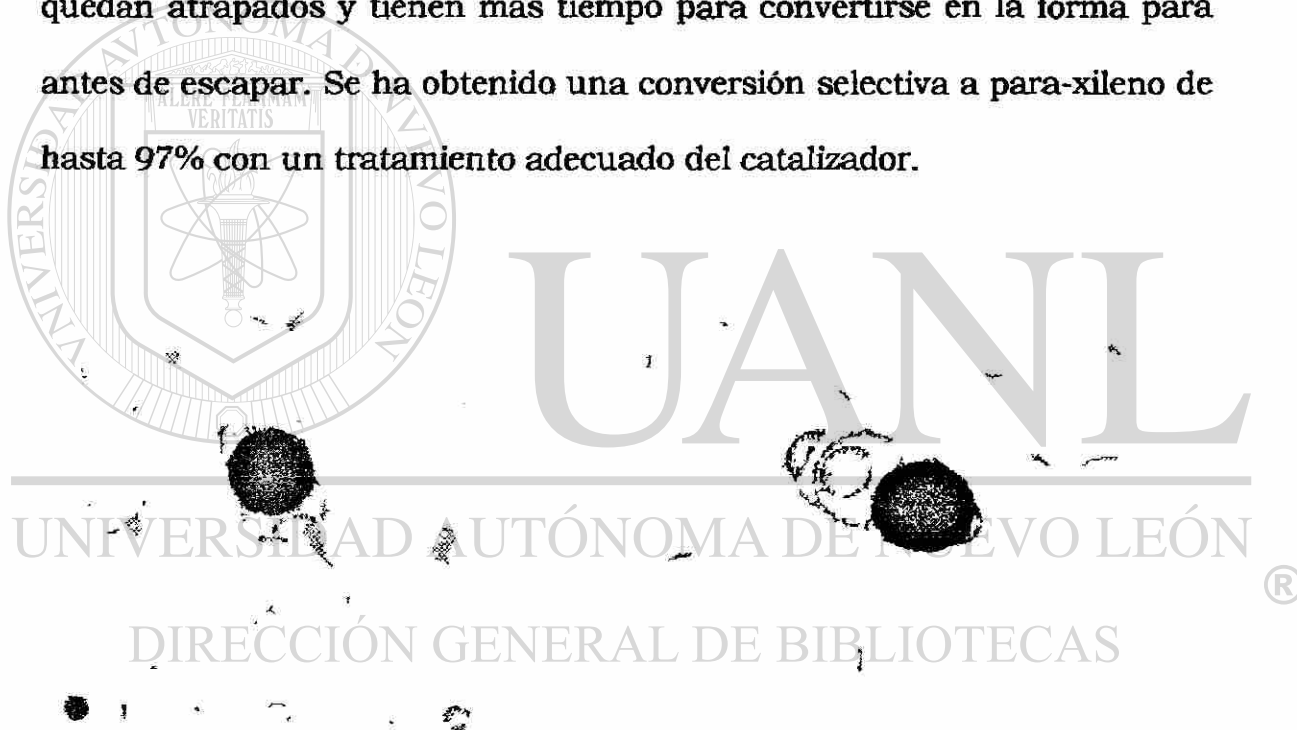
Uno de los procesos industriales que emplea ZSM-5 nos ofrece un ejemplo de catálisis selectiva de forma del producto: la producción del para-xileno, o El para-xileno se utiliza en la fabricación de ácido tereftálico y la materia prima para la producción de fibras de poliéster como el "terileno".

Los xilenos se producen por alquilación del tolueno con metanol:



La selectividad de la reacción sobre ZSM-5 se debe a la diferencia en la velocidad de difusión de los distintos isómeros a través de los canales. Esto se confirma por la observación de que la selectividad aumenta con la

temperatura, lo que indica la importancia creciente de la limitación de difusión. La velocidad de difusión del para-xileno es aproximadamente 1000 veces mayor que la de las otras dos isómeros. La representación gráfica por computadora de la [fig. 7] muestra porqué el meta y el orto-xileno no caben fácilmente en los poros y por lo tanto no se pueden difundir a lo largo de ellos. Los xilenos se isomerizan dentro de los poros, y así el para-xileno se difunde hacia fuera mientras las isómeros orto y meta quedan atrapados y tienen más tiempo para convertirse en la forma para antes de escapar. Se ha obtenido una conversión selectiva a para-xileno de hasta 97% con un tratamiento adecuado del catalizador.



**Fig. 7.- Representación gráfica por computadora que muestra como el para-xileno cabe perfectamente por el poro de la ZSM-5.  
El meta-xileno puede difundirse através de sus canales.**

**La ZSM-5 se utiliza como catalizador en la depuración del tolueno**

(un subproducto de la refinación del petróleo) para formar benceno y para-xileno, ambos productos muy valiosos. La ZSM-5 es también el catalizador empleado para convertir el metanol en hidrocarburos. Esta investigación recibió un gran ímpetu al final de los años setenta cuando hubo escaso suministro de petróleo y los precios subieron de manera abrupta. Más tarde aumentó la disponibilidad del petróleo y los precios bajaron, por lo que gran parte de estas investigaciones se suspendieron y las plantas se dejaron como piloto. Podría resultar un proceso importante para países como Nueva Zelanda, sin reservas propias de petróleo. [1,3]

#### **1.4.6.- ZEOLITAS SINTÉTICAS**

En los pasados treinta años fueron hechos por el hombre nuevos materiales porosos llamados zeolitas sintéticas que revolucionaron aspectos esenciales de la industria química.

#### **DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS**

La búsqueda de sus nuevas aplicaciones comerciales es rápida en la actualidad.

En 1756 B. A. F. Cronstedt, hizo la observación de que ciertos minerales, cuando se calientan a determinadas temperaturas burbujan como si

estuvieran ebulviendo. Él llamó a estos minerales zeolitas, del griego zeo, “bullir” y de lithos, “piedra”. Desde entonces aproximadamente 40 minerales del tipo zeolitas fueron descubiertos.

Los análisis fisicoquímicos y estructurales mostraron que las zeolitas son cristales con alta porosidad y canales submicroscópicos que contienen fundamentalmente silicio, aluminio y oxígeno.

Los canales submicroscópicos contienen agua (por lo cual la ebullición a altas temperaturas), pero el agua puede ser eliminada; por calentamiento combinados con otros tratamientos; sin alterar la estructura cristalina. Libres del agua las zeolitas pueden servir para muchos propósitos, inclusive actuar como cribas moleculares: este “filtro inverso”, en contraste con los filtros típicos, captura relativamente pequeñas moléculas y a las moléculas grandes les permite fluir sin ningún impedimento.

Las propiedades extraordinarias de las zeolitas estimularon a los científicos a crear cristales sintéticos. La invención de estructuras que no existen en la naturaleza, tuvo mucho éxito.

Las zeolitas sintéticas revolucionaron aspectos esenciales de la industria del petróleo.

La producción de gasolina por cracking catalítico de moléculas grandes de hidrocarburos ahora depende de la actividad catalítica de las zeolitas. El petróleo crudo es separado inicialmente por destilación fraccionada para obtener productos ligeros como metano, propano y gasolina (pequeñas moléculas). Las moléculas de gasóleo rutinario se descomponen con el calor para formar algunos alcanos menores y alquenos los cuales por medio del proceso de alquilación se convierten en gasolina sintética.

Con zeolitas sintéticas es posible producir de un 10 a un 20 % más de gasolina que con otros catalizadores y resultan mas limpias y más ligeras.

#### DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

Las zeolitas se distinguen unas de otras por sus diferencias estructurales en sus celdas unitarias: grupos más pequeños de átomos que exhiben todas las propiedades físicas y químicas de un cristal. La estructura de cada celda unitaria de una zeolita esta constituida de tetraedros formando bloques los cuales pueden unirse unos con otros en combinaciones variadas.

Los átomos de oxígeno forman los cuatro vértices de cada tetraedro dentro del cual se encierra un átomo de silicio (Si) o uno de aluminio (Al). Cada átomo de oxígeno, de silicio o de aluminio dentro del tetraedro puede estar rodeado por cuatro átomos de oxígeno.

Los átomos de aluminio unidos a la estructura, son iones que carecen de sus electrones originales. Como resultado, ellos pueden alojar sus electrones donados a tres de los átomos de oxígeno, pero el electrón donado al cuarto oxígeno imparte una carga negativa, o aniónica al átomo de aluminio. Esta carga negativa es balanceada por un catión, o un ion cargado positivamente de un metal alcalino o de grupos alcalinotérreos de la tabla periódica - comúnmente sodio( $\text{Na}^+$ ) o potasio( $\text{K}^+$ ) en el primer caso, calcio ( $\text{Ca}^{2+}$ ) o magnesio( $\text{Mg}^{2+}$ ) en el segundo.

El intercambio iónico de zeolitas minerales fue una de las primeras propiedades comerciales significativas reconocidas. Este descubrimiento se hizo a mediados de 1850, eventualmente una ventaja para la explotación de minerales como ablandadores de agua.

Dentro de otras aplicaciones el mineral clinoptilolita (zeolita natural) es un intercambiador iónico que se usa para extraer elementos radioactivos de desechos nucleares.



En 1932 J.W. Mc Bain enfocó la atención en otra propiedad de las zeolitas: su carácter filtrante.

La zeolita Chabazita posee propiedades adsorbentes - para extraer y retener los vapores de relativamente pequeñas moléculas como de agua, ácido fórmico y alcoholes metílicos y etílicos pero no adsorbe esencialmente acetona, éter o benceno porque dichas moléculas son grandes. Mc Bain comprobó que la selectividad fue influida por los tamaños de los poros del cristal, y que la zeolita funciona en este caso como un tamiz molecular.

En el año de 1932 las zeolitas naturales encontraron muchas otras aplicaciones. Por ejemplo, como excelentes desecantes o agentes de secado: cuando su agua es removida, las zeolitas adsorben agua u otros fluidos polares de medio ambiente.

El más prodigioso y sistemático estudio de las zeolitas sintéticas fue hecho por R. M. Barrer, quien realizó su trabajo en el Imperial College de Londres. En los años treinta preparó una cantidad de zeolitas con estructuras desconocidas en la naturaleza.

El trabajo de Barrer inicialmente no presentaba directamente un valor comercial, sin embargo los investigadores de la corporación Unión Carbide realizaron estudios en 1948 sobre síntesis de zeolitas. La corporación se enfocó ya en una aplicación concreta: separar los componentes del aire, R.M. Milton y mas tarde D.W. Breck encontraron que las cribas moleculares a base de zeolitas sintéticas eran muy efectivas. Milton y Breck hicieron una zeolita con una nueva estructura y la llamaron Linde A. La zeolita Linde A, la cual contenía únicamente cationes de sodio, no fue inicialmente efectiva para la separación de los componentes del aire, pero al intercambiar iones de sodio por cationes de calcio, estos alteraron los canales de cristal y la zeolita Linde A en estas condiciones resultó ser la adecuada para la separación de nitrógeno y oxígeno; se encontró también que las zeolitas Linde A separan ciertas moléculas de hidrocarburos indeseables en la gasolina.

---

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

En la compañía Unión Carbide al mismo tiempo que desarrollaron la Linde A (en los años cuarenta), también crearon la zeolita Linde X, la cual fue la primera que se usó comercialmente como catalizador. Este material tiene la misma estructura y tamaño del poro que el mineral faujasita, pero difiere de éste en la relación de silicio a aluminio.

En esa época fue sintetizada otra zeolita tipo faujasita a la cual llamaron Linde Y, con una razón de silicio - aluminio de 1.5 a 3.0 superior que en la zeolita X. Los investigadores de la compañía Mobil rápidamente reemplazaron la zeolita Linde X por la Linde Y. El alto contenido de silicio y el correspondiente bajo contenido de aluminio las hicieron más estables, porque a altas temperaturas los átomos de aluminio son menos estables que los de silicio y más propensos al ataque por agua.

En los setenta, la zeolita Linde Y fue sustituida por una variante de la misma. La diferencia de esta nueva zeolita radicaba en su ultraestabilidad debida a cambios en el cristal llevados a cabo después del proceso de síntesis. Los investigadores inicialmente intercambiaron los cationes de sodio en cristales típicos de Linde Y por iones amonio ( $\text{NH}_4^+$ ) y calentaron los cristales. El calor causó que el gas amoniacado ( $\text{NH}_3$ ) escapara del cristal quedando en el mismo los iones de hidrógeno.

Los beneficios de la nueva configuración fueron enormes. Los átomos de aluminio podían ser reemplazados por átomos de silicio más estables al calor y al agua en la nueva configuración.

Más tarde la compañía Mobil inició la comercialización de otras zeolitas sintéticas, llamadas ZSM-5. Esta zeolita tiene varias aplicaciones

en la síntesis de monómeros de alta calidad y en la conversión de metanol (alcohol de madera) a gasolina.

La creación de la zeolita ZSM-5 fue la culminación de una serie de descubrimientos relacionados con la sustitución de los iones amonio en la estructura, por algunos iones convencionales de los metales alcalinos.

Olson, Lago y R. J. Mikovsky mostraron que las zeolitas ZSM-5 pueden ser transformadas en catalizadores superactivos. Su tamaño es perfecto, para la catálisis de ciertas moléculas pequeñas, hidrocarburos cíclicos. Por ejemplo, tolueno y algunos otros productos de la refinación del petróleo pudiendo obtener hidrocarburos valiosos como benceno, para-xileno y paraetiltolueno con alta selectividad, actuando las zeolitas ZSM-5 como cribas moleculares con canales rectos (5.4 x 5.6Å).

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

En la catálisis selectiva, los productos obtenidos en las reacciones son controlados en gran parte por el tamaño y la forma de los canales de las zeolitas. Las moléculas de tolueno, al ser pequeñas penetran a los canales de la zeolita ZSM-5 y al pasar a través de ellas son calentadas simultáneamente a aproximadamente 520°C. A esta temperatura el tolueno produce benceno y tres diferentes formas de xileno (dimetilbenceno).

El benceno y el para-xileno escapan fácilmente del cristal, pero los otros dos xilenos (orto y meta), que tienen diferentes tamaños encuentran dificultades en el camino al pasar por los canales de la zeolita y quedan “atrapados” en la misma.

Ahora bien, cuando el tolueno reacciona con etanol por ejemplo, utilizando zeolitas sintéticas como catalizadores ZSM-11 (variante que se diferencia de la ZSM-5 por tener canales sinusoidales con dimensiones de  $5.1 \times 5.5 \text{Å}$ ) se produce también tres diferentes formas de etiltolueno, pero gracias al tamiz molecular de la zeolita ZSM-11 se ha obtenido paraetiltolueno actualmente con una selectividad del ciento por ciento. La obtención del paraetiltolueno con alta selectividad es de gran importancia en la industria de los polímeros ya que con él como monómeros, es posible obtener poliparametilestireno, sustituto potencial del poliestireno, el cual presenta ventajas valiosas en comparación con éste: menor densidad, temperatura más alta de vitrificación, etc.

Las zeolitas de la serie ZSM son unas zeolitas sintéticas que presenta actualmente un gran interés, su estructura cristalina consiste exclusivamente del silicio, aluminio y oxígeno. La nueva tendencia de los materiales del tipo zeolitas, como curiosidad de laboratorio es la creación de zeolitas sintéticas a base de fósforo.

En primera instancia M. E. Davis y sus colegas sintetizaron una zeolita hecha de un cristal de fosfato VPI-5, el cual tiene canales más grandes en sus estructura que los de las zeolitas naturales y de las sintéticas mencionadas anteriormente: de 12 a 13 Å de diámetro.

El tamaño grande de sus canales abre nuevas posibilidades para explotar dichas zeolitas en el área de catálisis de grandes moléculas de hidrocarburos, por ejemplo. ¿Cuál es el futuro? Los investigadores en materiales trabajan actualmente en el desarrollo de nuevas zeolitas sintéticas con las cuales se pretende satisfacer ya ahora las necesidades de las siguientes generaciones de polímeros y de otros materiales que se requieren en la industria.

Las ventajas que ofrezcan y sus costos de obtención determinarán la rapidez de su introducción en el mercado de materiales. De todas formas no cabe duda que las características asombrosas de las zeolitas los convierten en uno de los materiales más perspectivas para el siglo XXI.

#### **1.4.7.- USO DE LAS ZEOLITAS PARA LA LIMPIEZA DE DESECHOS RADIOACTIVOS.**

El uso de la zeolita natural, clinoptilolita, para limpiar desechos radioactivos líquidos (DRL)  $^{137}\text{Cs}$  y  $^{90}\text{Sr}$ , así como la influencia de diferentes factores como el PH de la solución, tamaño de grano de la zeolita etc. en la zeolita, muestran que la clinoptilolita es buena alternativa como filtro efectivo de los núclidos mencionados.

Los trabajos sobre el uso de zeolitas naturales, clinoptilolita, para limpiar algunos tipos de DRL, se han llevado a cabo desde hace tiempo en países como U.S.A., Japón, Rusia, etc. con resultados positivos.

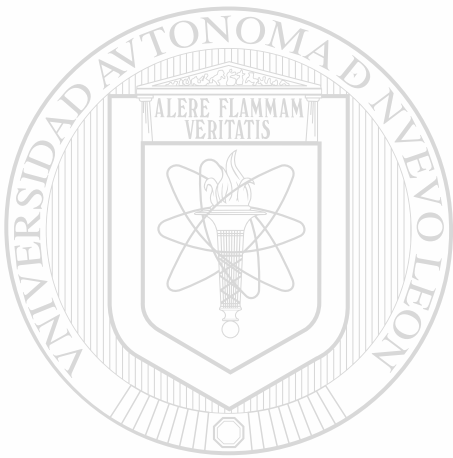
En el Instituto de Energía Atómica de Japón se investigó la utilización de clinoptilolita porosa para la eliminación de DRL de  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{90}\text{Sr}$  y  $^{60}\text{Co}$ . El método fue recomendado para su uso en la industria.

En Rusia el uso de las zeolitas para la limpieza de DRL, en especial la clinoptilolita la investigó V.A. Nikashina y encontró los mecanismos de absorción del  $^{137}\text{Cs}$  y del  $^{90}\text{Sr}$ .

En el Instituto de Fisicoquímica de la Academia de Ciencias de Rusia se llevaron a cabo experimentos de limpieza de desechos líquidos de los

radionuclidos  $^{137}\text{Cs}$  y  $^{90}\text{Sr}$  con ayuda de clinoptilolita. Además la clinoptilolita es una de las zeolitas más abundantes en la naturaleza.

En general es de suma importancia considerar que los DRL requieren filtros que garanticen una limpieza efectiva para proteger el medio ambiente.



UANL

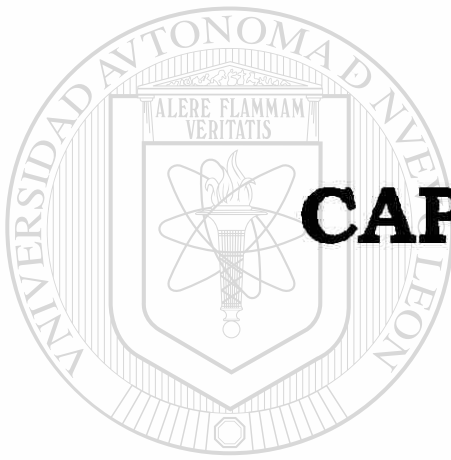
---

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS





## **CAPITULO II**

UANL

---

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

**RAYOS X**

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



## 2.1.-RAYOS X

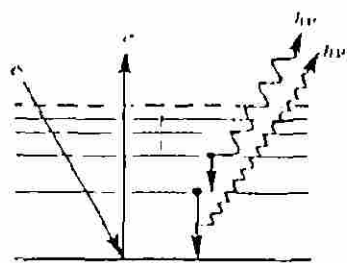
Los rayos X fueron descubiertos en 1895 por el físico alemán Wilhem Roentgen y se les dió ese nombre ya que en aquel tiempo se desconocía su naturaleza y por ser x la letra generalmente usada en matemáticas para designar incógnitas. A diferencia de la luz ordinaria, estos rayos eran invisibles y resultaban ser mucho más penetrantes pudiendo atravesar el cuerpo humano, madera, gruesas piezas metálicas y otros objetos opacos. Aún sin entender muy bien su naturaleza, enseguida se destacaron sus posibilidades y rápidamente fueron aplicados a diferentes campos de la ciencia sobre todo en el área del análisis y es que todo lo que se necesitaba para obtener una radiografía era colocar el objeto de estudio entre una fuente emisora de rayos X y una película fotográfica. Las zonas menos densas del objeto permitían pasar una mayor proporción de radiación y ello quedaba reflejado en la película fotográfica pudiéndose, por ejemplo, distinguir un hueso roto. No fue hasta 1912 que se descubrió la naturaleza exacta de los rayos X. En ese año. Max Von Laue descubrió el fenómeno de la difracción de los rayos X por cristales lo que proporcionó evidencias sobre el carácter electromagnético de esta radiación y estableció las bases de una nueva herramienta para estudios de la estructura fina de la materia con la que detalles internos del orden  $10^{-8}$  cm. pudieron ser revelados. Frente a la difracción, las radiografías sólo pueden revelar

detalles internos de orden de  $10^{-4}$  cm. Por lo que su campo de aplicación es mucho más limitado.

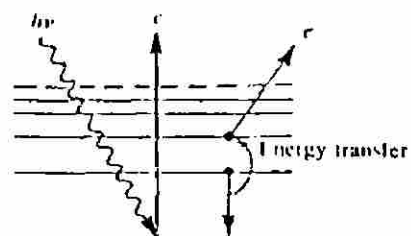
Para entender la importancia que los rayos-x han adquirido en la ciencia hoy en día, convendría mencionar aquellas técnicas de análisis que se usan en la actualidad y que están basadas de una forma u otra en el uso de esta radiación. El origen de esta radiación se encuentra en el hecho de que cuando un átomo es excitado removiendo uno de sus electrones de los niveles de energía más internos, éste átomo puede volver a su estado inicial transfiriendo un electrón desde algún nivel más externo, a la vacante del nivel interno. La energía de esta transición puede ser liberada como RAYOS-X (fig.2.1a) o bien ser usada para expulsar a un segundo electrón de las capas externas (fig.2.1b).

A este último fenómeno se le conoce con el nombre de PROCESO DE EMISIÓN AUGER. La observación de la energía de este electrón expulsado, es la base de un método de análisis que se denomina Espectroscopia de Emisión de Auger (AES en la literatura internacional fig.2.1b) por otro lado, si se emiten RAYOS-X las longitudes de onda de esta radiación son características de cada elemento y su intensidad es proporcional al número de átomos excitados pudiendo por tanto usarse esta propiedad en la identificación de especies químicas (XES, Espectroscopia de emisión de RAYOS-X (fig.2.1a) los átomos pueden ser excitados de diversas formas (i)

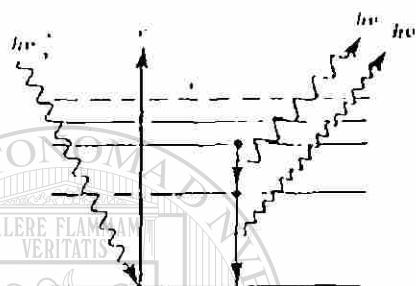
por bombardeo directo del material con electrones, (ii) por bombardeo por protones u otras partículas o bien (iii) irradiando el material con RAYOS-X (fig. 2.1c), etc. Si en lugar de ello, la energía liberada es usada para provocar la salida de otros electrones y se mide su energía estamos ante otro método de análisis que se conoce con el nombre de Espectroscopia Electrónica para Análisis Químico, ESCA (fig.2.1d) se puede también determinar la cantidad de radiación absorbida al traspasar un material (fig.2.1e) ya que discontinuidades en el nivel de radiación absorbida por cada material se producen cuando la energía de los RAYOS-X es suficiente para provocar la salida de un electrón del nivel más interno del átomo en cuyo caso nos encontraríamos en cualquiera de los supuestos vistos anteriormente. Por último, otra forma de usar RAYOS-X en trabajos analíticos sería el de la difracción de la radiación por los planos de un cristal. Este método, el más comúnmente usado en caracterización de materiales sólidos no metálicos depende de la naturaleza de la radiación como onda y de la distancia regular entre planos. [13, 14]



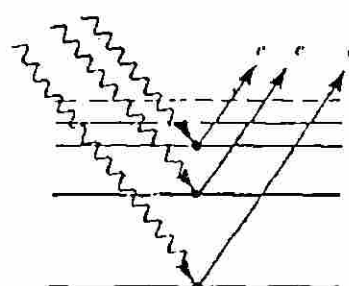
(a)



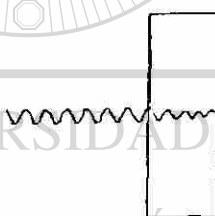
(b)



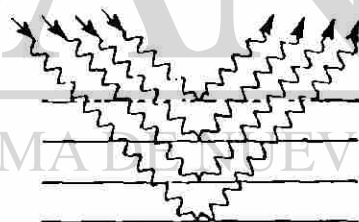
(c)



(d)



(e)



(f)

Fig. 2.1.- Métodos de análisis basados en el uso de rayos x

- a) Espectroscopía de emisión de rayos x (XES); b) Espectroscopía de emisión Auger (AES); c) Espectroscopía de Fluorescencia de rayos x (XFS); d) Espectroscopía electrónica para análisis químico (ESCA); e) Absorción de rayos x y f) Difracción de rayos x

## 2.2.-DIFRACCION DE RAYOS X [13, 14]

Uno de los usos de los rayo x en trabajos analíticos es el de la difracción de la radiación por los planos de un cristal.

Este método es el más comúnmente usado en caracterización de materiales sólidos no metálicos, dependiendo de la naturaleza de la radiación como onda y de la distancia regular entre planos.

Por analogía con la difracción de luz por una red óptica los cristales, con sus estructuras las cuales se repiten regularmente en el espacio son capaces de difractar la radiación de onda similar a la separación interatómica de 1 Å aproximadamente.

La longitud de onda empleada normalmente en rayos x es la radiación  $K\alpha$  característica emitida por el cobre de  $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ . Cuando los cristales difractan los rayos x, los átomos o iones actúan como fuentes puntuales secundarias de emisión de rayos x.

Históricamente se han utilizado dos aproximaciones para tratar la difracción de rayos x por cristales, son las ecuaciones de Laue y la ley de Bragg. La aproximación de Bragg para la difracción supone los cristales

como constituidos en capas o planos los cuales actúan como un espejo semitransparente. Algunos de los rayos x son reflejados fuera del plano con el ángulo de reflexión igual al ángulo de incidencia, y el resto es transmitido para ser reflejados con éxito por los sucesivos planos.

La derivación de la ley de Bragg se muestra en la figura 2.2. Dos haces de rayos x 1 y 2 son reflejados desde planos adyacentes A y B dentro del cristal y se desea saber bajo que condiciones los haces reflejados 1' y 2' están en fase. El haz 2' tiene que viajar una distancia extra  $xyz$  con respecto a las distancias 1' y para que 1' y 2' estén en fase, la distancia  $xyz$  deben ser igual al total de longitudes de onda. La distancia perpendicular entre planos adyacentes, el espacio  $d$  y el ángulo de incidencia, o ángulos de Bragg  $\theta$  están relacionados con la distancia  $xy$  por:

$$xy = yz = d \operatorname{sen}\theta$$

$$xyz = 2d \operatorname{sen}\theta$$

$$xyz = n\lambda$$

Por tanto

$$2d \operatorname{sen}\theta = n\lambda \quad \text{es la Ley de Bragg} \quad (13, 14)$$

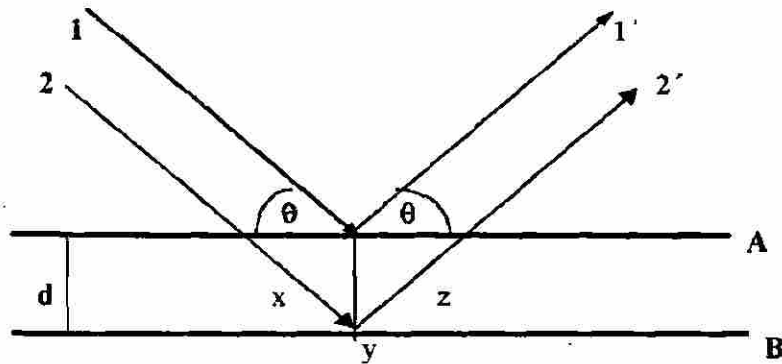


Fig.2.2 Derivación de la ley de Bragg para difracción de rayos x

### 2.3.- METODO DE DIFRACCIÓN EN POLVOS [13, 14]

En el método de difracción de rayos x en polvo un haz monocromático de rayos x interacciona con una muestra en polvo finamente dividido, el cual idealmente debe tener cristales orientados al azar en cada una de las direcciones posibles. En dicha muestra, los distintos planos de la red están también en cualquiera de las orientaciones posibles. Para cada una de las familias de planos por tanto, al menos algunos cristales pueden orientarse con respecto al haz incidente según el ángulo de Bragg  $\theta$ .

El método en polvo original es de Debye-Scherrer, poco utilizado hoy



en día. El método moderno de la técnica en polvo es la difraccionometría, el cual proporciona una serie de picos en un diagrama. Al igual que en el método de Debye-Scherrer, se utiliza un haz incidente convergente. La posición de los picos y las intensidades (altura de los picos) nos da el análisis de las fases.

Las dos variables en un difractograma son la posición del pico, es decir el espacio "d", que puede medirse con mucha exactitud, y la intensidad, que puede medirse cualitativamente o cuantitativamente.

La difracción de rayos x es una herramienta para la investigación de las estructuras finas de la materia. Esta técnica fue usada en un principio para la determinación de la estructura cristalina de un material, ahora este método es aplicado no solo a la determinación de la estructura,

también a diversos análisis químicos y medidas de esfuerzos, al estudio de equilibrio de fases, y la medida del tamaño de partícula, la determinación de la orientación de un cristal o el arreglo de la orientación en un agregado policristalino.

Se sabe que una sustancia siempre produce patrones de difracción característicos, aun cuando esté presente un estado puro o sea uno de los constituyentes de una mezcla de sustancias. Este factor es la base para el

método de difracción de análisis químico.

El análisis cualitativo para una sustancia en particular es realizado por identificación de los patrones de esta sustancia. El análisis cuantitativo es posible, porque las intensidades de las líneas de difracción debidas a una fase de una mezcla dependen de la proporción de la fase en la muestra.

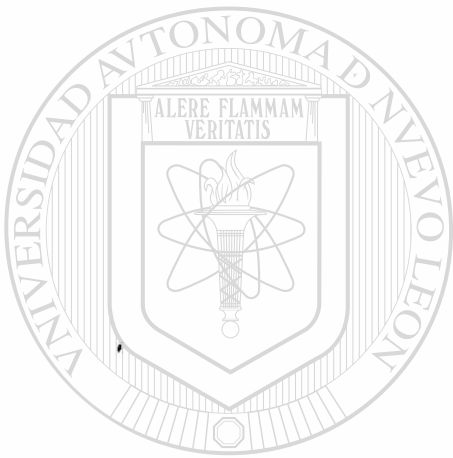
Una ventaja particular del análisis por difracción de los rayos x es que revela la presencia de una sustancia en la forma en que existe actualmente en la muestra, y no en términos de los elementos químicos constituyentes.

El análisis por difracción de rayos x es por eso necesario siempre que se quiera conocer el estado químico de la combinación de los elementos envueltos o de las fases en particular que estén presentes.

El método de difracción de rayos x puede ser aplicado para el análisis de muchos materiales como minerales, arcillas, refractarios, aleaciones, productos de la corrosión, etc. Comparado con el análisis químico ordinario, el método de difracción de rayos x presenta ventajas adicionales: es usualmente más rápido, requiere solo una pequeña

cantidad de muestra y es no destructivo.

Para la identificación de materiales cristalinos, desconocidos una fuente de referencia son las tarjetas del Power Diffraction File, que contiene aproximadamente 35000 materiales. Los materiales se clasifican de acuerdo con sus picos más intensos o de acuerdo con las primeras ocho líneas en el difractograma en orden descendente de  $d$ .



# UANL

---

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

## **2.4 PATRONES DE DIFRACCION. [13, 14]**

Si el haz de rayos X es monocromático y la muestra es un monocristal sólo existirá un número limitado de ángulos en los que pueda ocurrir una difracción del haz. Los ángulos experimentales se determinan considerando la longitud de onda de los rayos-x así como el espaciamiento entre los diferentes planos del cristal. En el método de polvos, el monocristal se sustituye por una gran cantidad de cristales muy pequeños orientados aleatoriamente, con lo que se produce un cono continuo de rayos difractados.

### **2.4.1 ARCHIVO DE DATOS DE RAYOS X PARA MUESTRAS EN POLVO. [13, 14]**

Si se desea únicamente identificar una muestra pulverizada, puede compararse su patrón de difracción con los diagramas de sustancias conocidas hasta obtener el mejor ajuste. La aplicación de este método requiere disponer de una colección de películas estándares para su comparación. Alternativamente, es posible comparar los valores d calculados a partir del diagrama de difracción de la muestra con los valores de sustancias conocidas que se encuentran almacenados en tarjetas microfichas, discos de computadoras, cintas magnéticas o en formato de libro con las imágenes de las tarjetas de los archivos de datos

de Rayos X para muestras en polvo. Para las sustancias enlistadas se dispone del índice de acceso. El sistema de catalogación utilizado para clasificar las diferentes sustancias contenidas, enlista las tres reflexiones más intensas como forma primaria de clasificación, y las presenta en forma de tarjetas o discos o cintas compatibles con sistemas de computo. En la esquina superior izquierda se presenta las tres reflexiones más intensas y se enlistan en forma decreciente los valores  $d$  observados, tomando como base 100 para la reflexión más intensa del diagrama.

Para utilizar el archivo con fines de identificación de una muestra monocomponente, se debe observar primeramente el valor  $d$  correspondiente a la reflexión más intensa de la muestra y buscarla en el archivo. Es muy probable que exista más de una componente que coincida con ese valor primario, por lo que será necesario comparar los valores " $d$ "

las siguientes líneas decrecientes en intensidad. Finalmente se comparan las tarjetas o los archivos involucrados. Un ajuste o cotejo correcto requiere que coincidan todas las líneas observadas de la muestra y las del archivo. También es recomendable determinar la celda unitaria a partir de los esparcimientos interplanares observados y compararla con la incluida en el archivo.

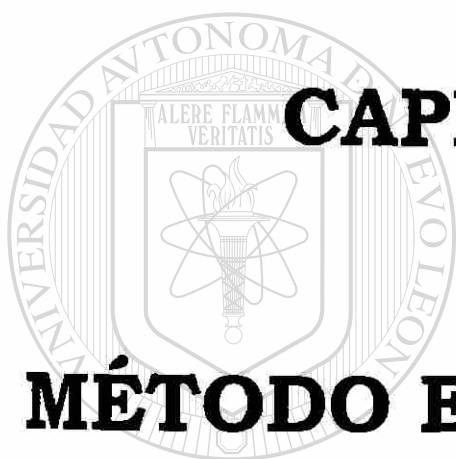
Si la muestra problema corresponde a una mezcla, se debe

identificar individualmente cada componente de la misma. Inicialmente se tratan los valores  $d$  obtenidos como si correspondieran a un compuesto puro. Después de que se a logrado un ajuste satisfactorio para uno de los componentes, se omiten todas las líneas del compuesto identificado y las intensidades de las líneas restantes se clasifican asignando 100 a la línea de máxima intensidad entre ellas. Luego se repite el procedimiento inicial.

Los resultados anteriores se obtiene más fácilmente si se utiliza una computadora para buscar en los archivos y confrontar los valores  $d$  experimentales con los contenidos en las cintas o en los discos.

La difracción de rayos x constituyen un método rápido y preciso para identificar las diferentes fases cristalinas contenidas en un material para determinar cual de las diferentes fases polimórficas se encuentran presentes en una muestra. [13, 14]

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN<sup>®</sup>  
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



## **CAPITULO III**

# **MÉTODO EXPERIMENTAL**

---

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



### 3.1 DESCRIPCIÓN DE REACTIVOS

Fórmula	Nombre	Procedencia
$M_x/n [(AlO_2)_x (SiO_2)_y] \cdot mH_2O$	Zeolita	Zona volcánica de México

### 3.2. MATERIAL Y EQUIPO.

- Mortero de ágata.
- Crisol de platino
- Equipo de difracción de rayos x (Siemens D5000 con radiación  $CuK\alpha$ )
- Horno eléctrico tubular (Lindeberg de 1600°C)
- Equipo de análisis térmico simultáneo TGA-DTA (TA-Instrument modelo STD-2960)
- Portamuestras de acero.

### 3.3. CARACTERIZACIÓN E IDENTIFICACIÓN

La caracterización e identificación de la zeolita se llevó a cabo con la técnica de difracción de rayos x por el método de polvos y análisis térmico.



### 3.3.1. DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Esta caracterización se realizó en un difractómetro Siemens D-5000 empleando radiación  $\text{CuK}\alpha$  ( $= 1.5418\text{\AA}$ ) fig.3.1., con rejilla de Ni, el portamuestra utilizado fue de acero. Se hicieron barridos entre los ángulos  $2\theta$  de  $5^\circ$  a  $40^\circ$  a una velocidad de  $0.040$  grados cada  $2.0$  segundos.

Se molieron  $3\text{gr}$  de zeolita en un mortero de ágata, se tomaron  $1.5\text{gr}$  aproximadamente y se colocaron en el portamuestras de acero, presionando la muestra con vidrio plano para que la superficie quedara uniforme y libre de asperezas, ya que si la superficie queda rugosa puede arrojarnos resultados erróneos. Se colocó en el difractómetro de rayos X y se llevó a cabo el análisis. Se hicieron cinco corridas, una a temperatura ambiente, y las otras cuatro con previo tratamiento térmico. Se colocaron cuatro crisoles de platino en una mufla a  $50^\circ\text{C}$ , conteniendo cada uno tres gramos de muestra, aumentándoles cada  $30$  min,  $50^\circ\text{C}$ . Al llegar a los  $377^\circ\text{C}$  se sacó una muestra, se esperó a que enfriara, se molió, para homogenizarla y se colocó en el portamuestra, para proceder a analizarla en el difractómetro. De la misma manera se hicieron las otras tres muestras pero a diferentes temperaturas ( $600$ ,  $700$  y  $900^\circ\text{C}$ ). Esto se hizo con el fin de confirmar que la zeolita a usar era realmente la clinoptilolita; también para ver, que otros compuestos cristalinos pudieran estar

presentes, e igualmente sirvió para observar su cambio morfológico. Así, pudimos saber el límite de temperatura en el que se puede trabajar, sin que se amorfice la zeolita o reaccionen sus componentes y se obtenga otra fase cristalina.

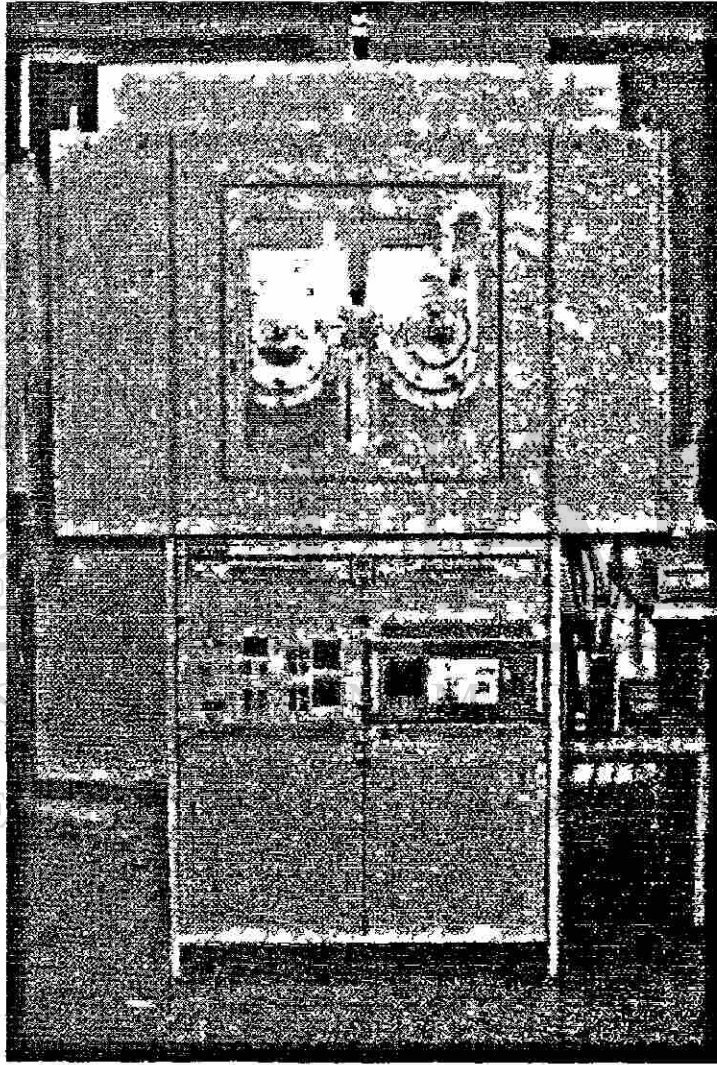


Fig. 3.1. Difractómetro de rayos x en polvos Simens D-5000

### 3.3.2. ANALISIS TÉRMICO

Mediante el análisis térmico se estudió la estabilidad de la zeolita. La técnica usada fue DTA (Análisis Térmico Diferencial). El tratamiento térmico se realizó entre 50-1000°C. Se llevaron a cabo tres análisis, dos fueron manteniendo una velocidad de calentamiento a 10°C/min, usando atmósferas diferentes una de aire, y otra de nitrógeno. El tercer análisis se realizó en una atmósfera de aire con una velocidad de calentamiento de 20°C/min. La muestra en cada análisis fue de 15 mg aproximadamente. El equipo de análisis utilizado fue un Ta-Instrument STD-2960 (fig. 3.2.).

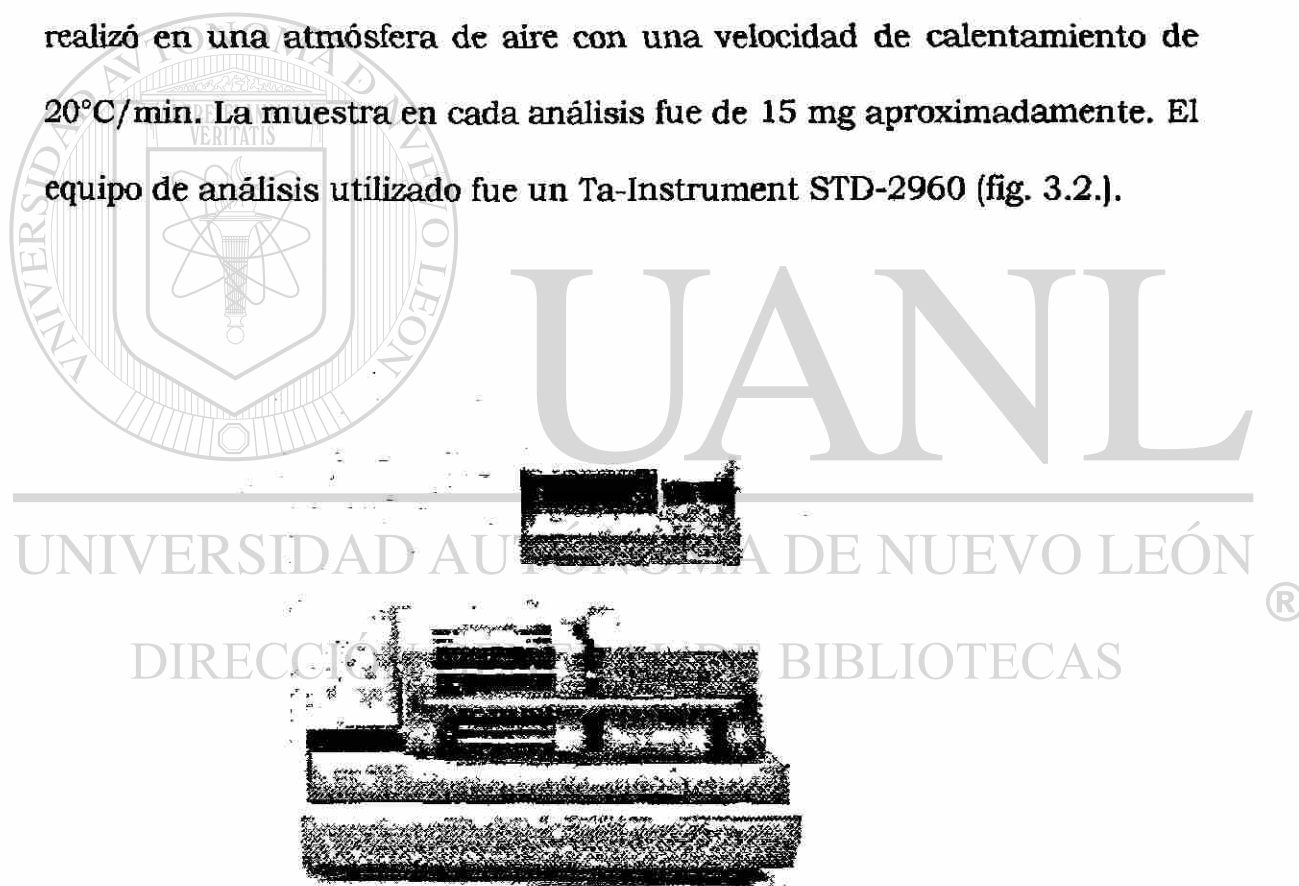
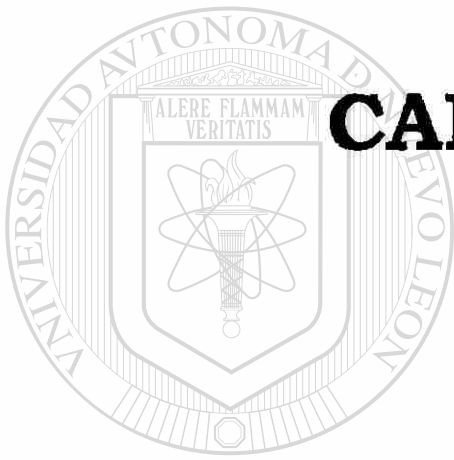


Fig. 3.2. Analizador simultaneo DTA-TGA, TA Instruments STD 296



## **CAPITULO IV**

UANL

---

## **RESULTADOS**

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

#### 4.1. IDENTIFICACIÓN DE LA ZEOLITA

En la figura 4.1 (a,b,c) se observan los difractogramas de las posibles zeolitas que pueden estar presentes: La mordenita, clinoptilolita, y heulandita, así como algo de cuarzo libre en la muestra.

La mordenita (figura 4.1.a) la podemos descartar ya que las difracciones más intensas que proporcionan el banco de datos se encuentran desviadas de las difracciones obtenidas por la muestra. La heulandita y clinoptilolita son isoestructurales, ambas presentan patrones de difracción muy parecidos (figura 4.1b y 4.1c), pero la heulandita se descompone entre los 350 y 370°C.

En el análisis diferencial térmico (figura 4.2 a, b, c) se observa un pequeño cambio entre los 350 y 370°C, comparándolo con el reportado en la bibliografía (figura 4.3) este cambio nos indica la posible presencia de heulandita en la zeolita natural.

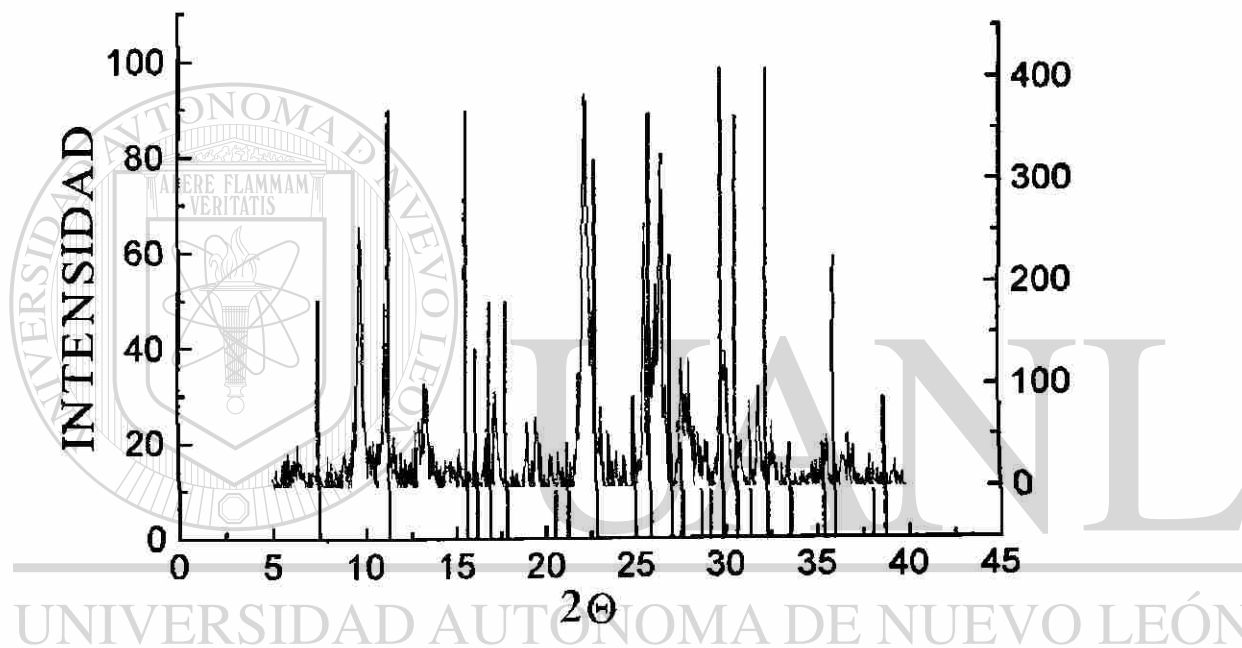


Fig. 4.1a. Difractograma de la zeolita con el patrón de mordenita

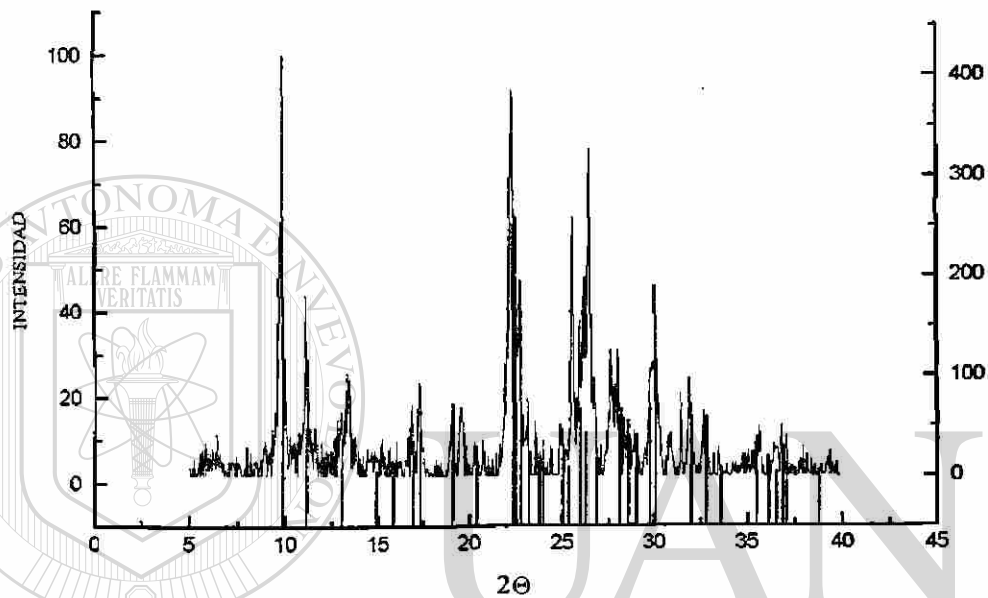


Fig. 4.1b Difractograma de la zeolita con el patrón de la Clinoptilolita

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

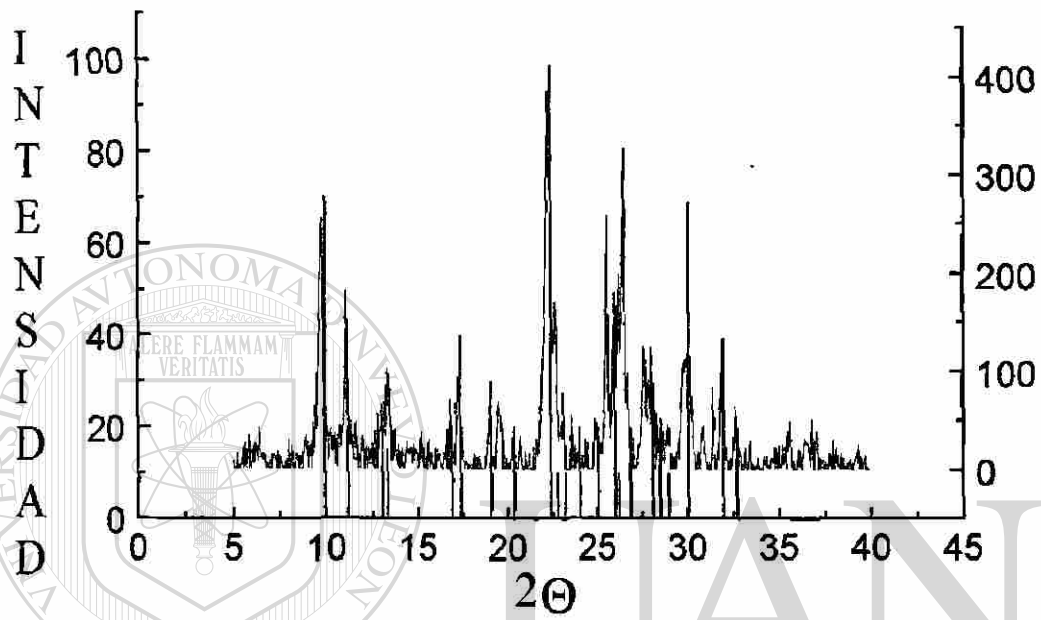


Fig. 4.1c Difractograma de la zeolita con el patrón de la Heulandita.

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



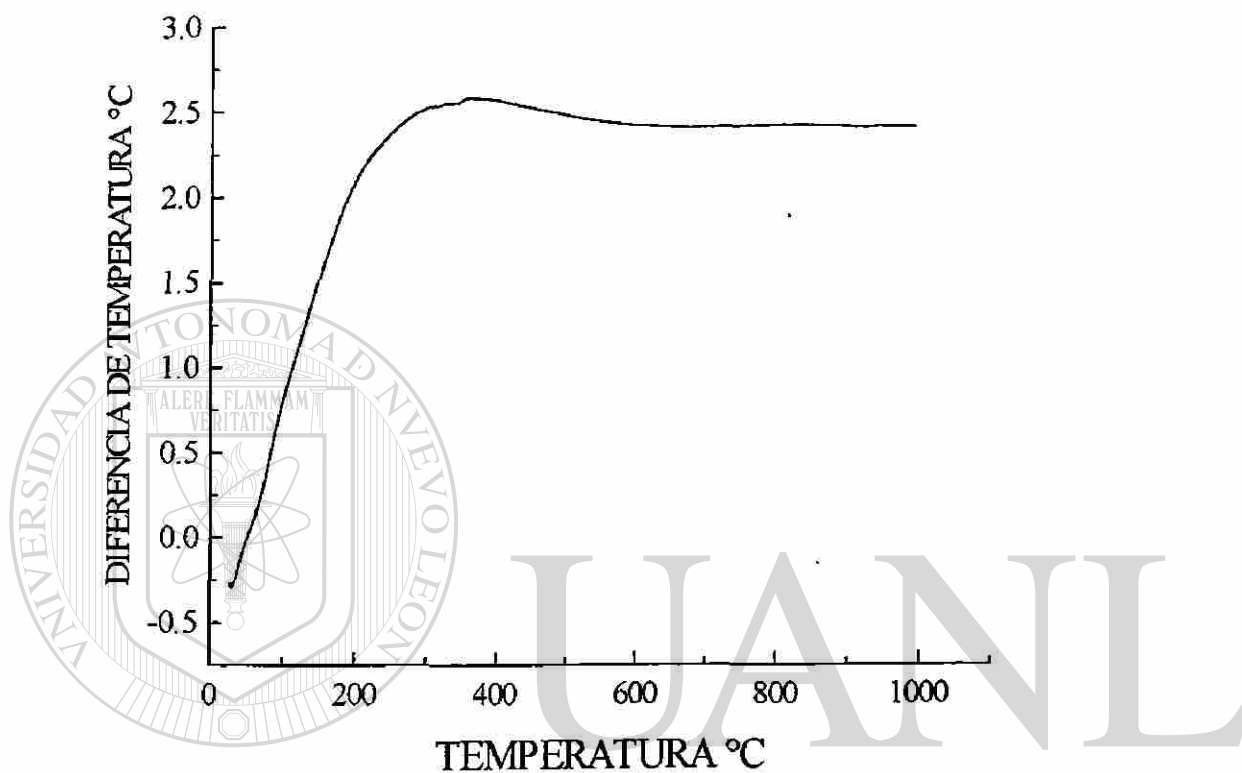


Fig. 4.2a. Análisis diferencial térmico, velocidad de calentamiento 10°C/min. En atmósfera de aire.

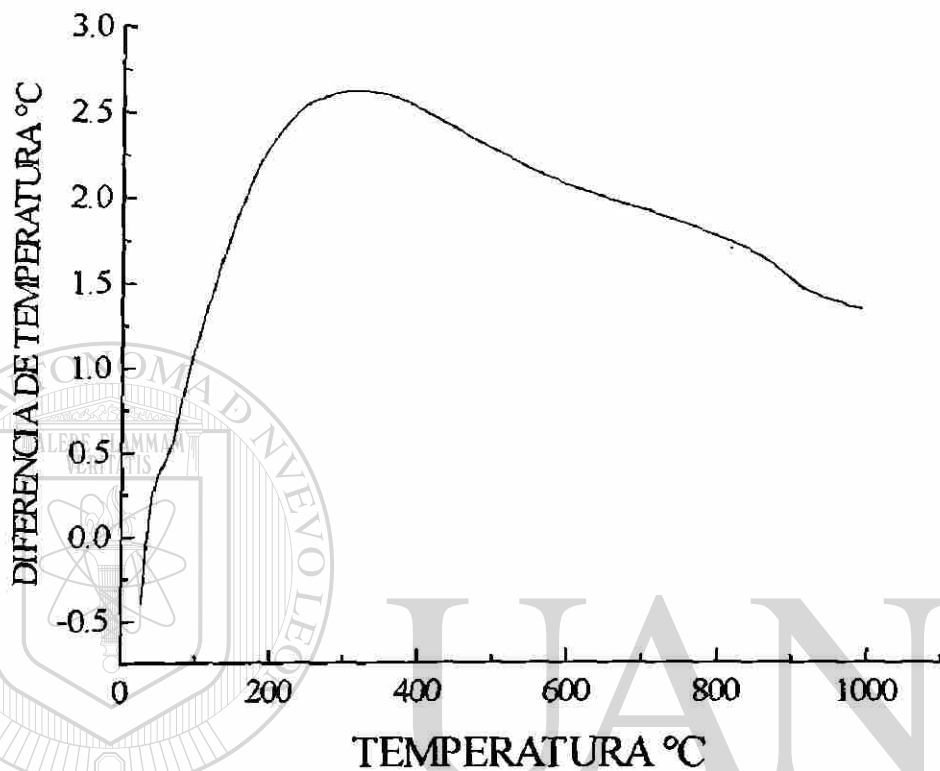


Fig. 4.2b. Análisis diferencial térmico, velocidad de calentamiento,  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  en atmósfera de nitrógeno.

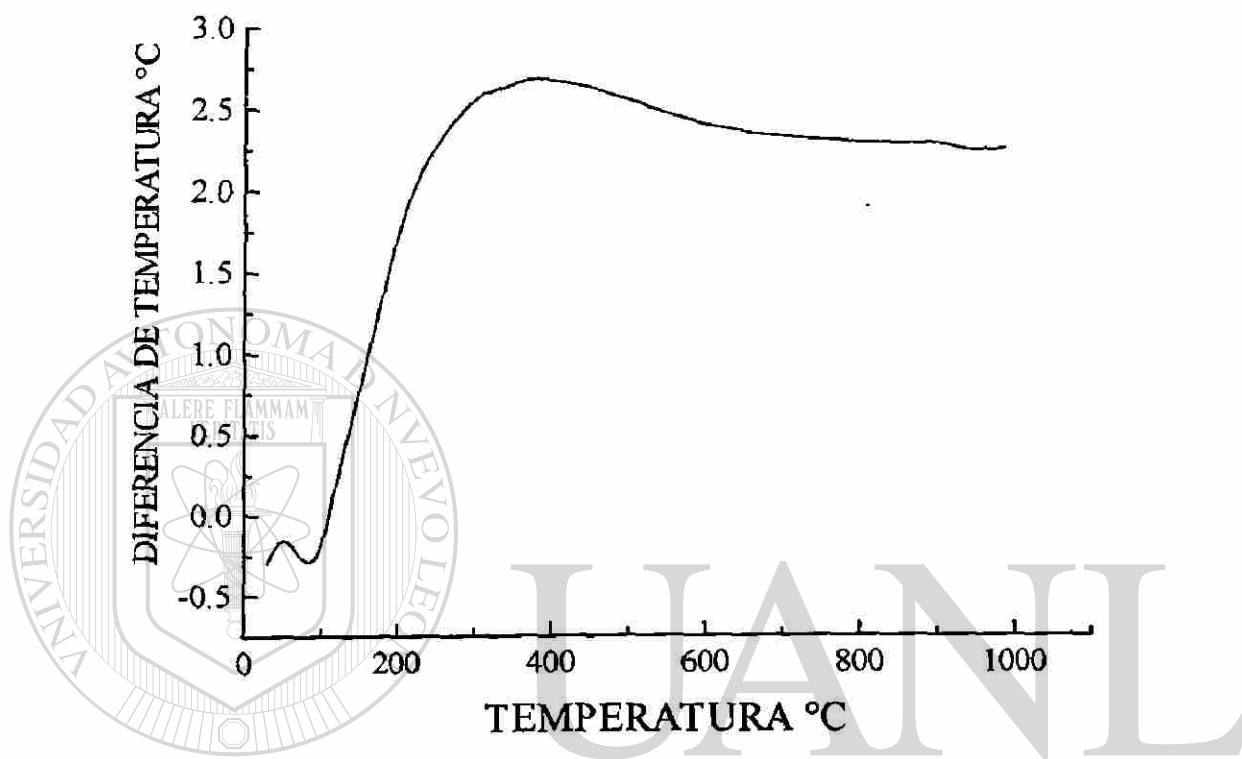


Fig. 4.2c. analisis diferencial térmico, velocidad de calentamiento  
20°C/min en atmósfera de aire.

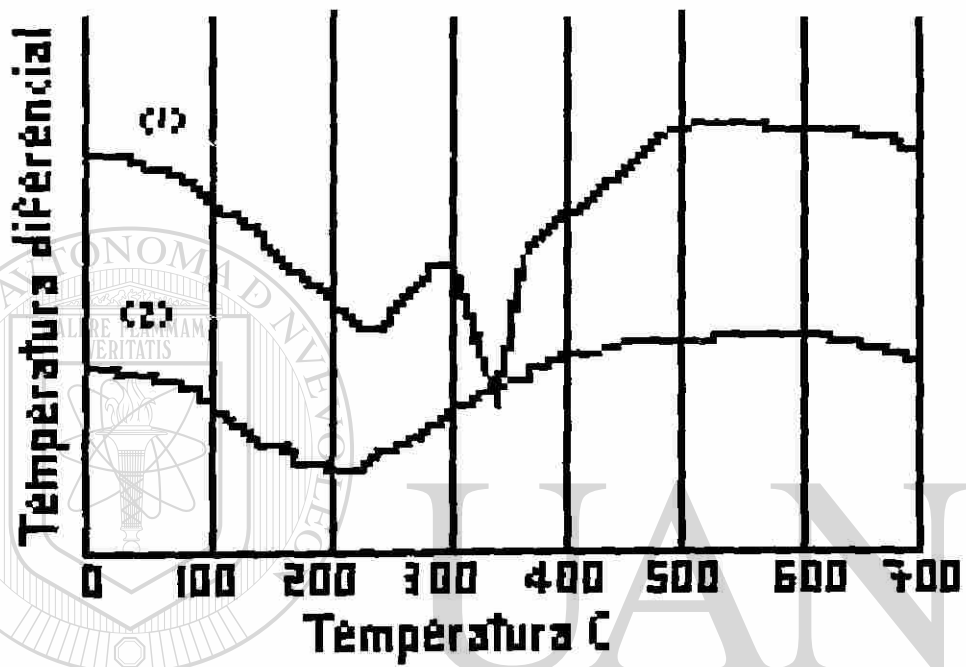
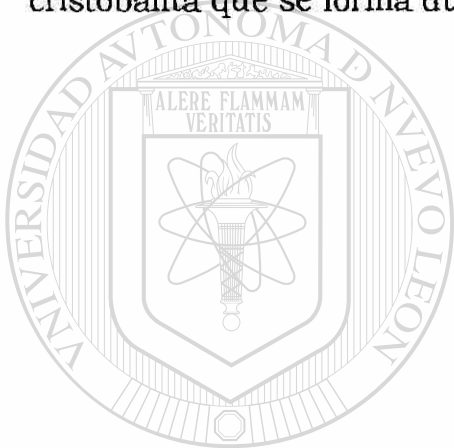


Fig. 4.3 Curvas de DTA (1) Heulandita, (2) Clinoptilolita.

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

En la figura 4.4 se muestran los difactogramas a diferentes temperaturas, a temperatura ambiente 25°C (a) se tiene la zeolita natural, a los 377°C (b) se observa que es estable térmicamente, lo que significa que la presencia de heulandita es mínima, a 600°C (c) sigue siendo estable pero podemos observar que a los 770°C (d) la zeolita presenta indicios de amorfización, perdiendo su estructura por completo a los 950°C (e), en donde se observa el pico del  $\alpha$ -cuarzo estable a esta temperatura y la  $\alpha$ -cristobalita que se forma durante el proceso de calentamiento



# UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

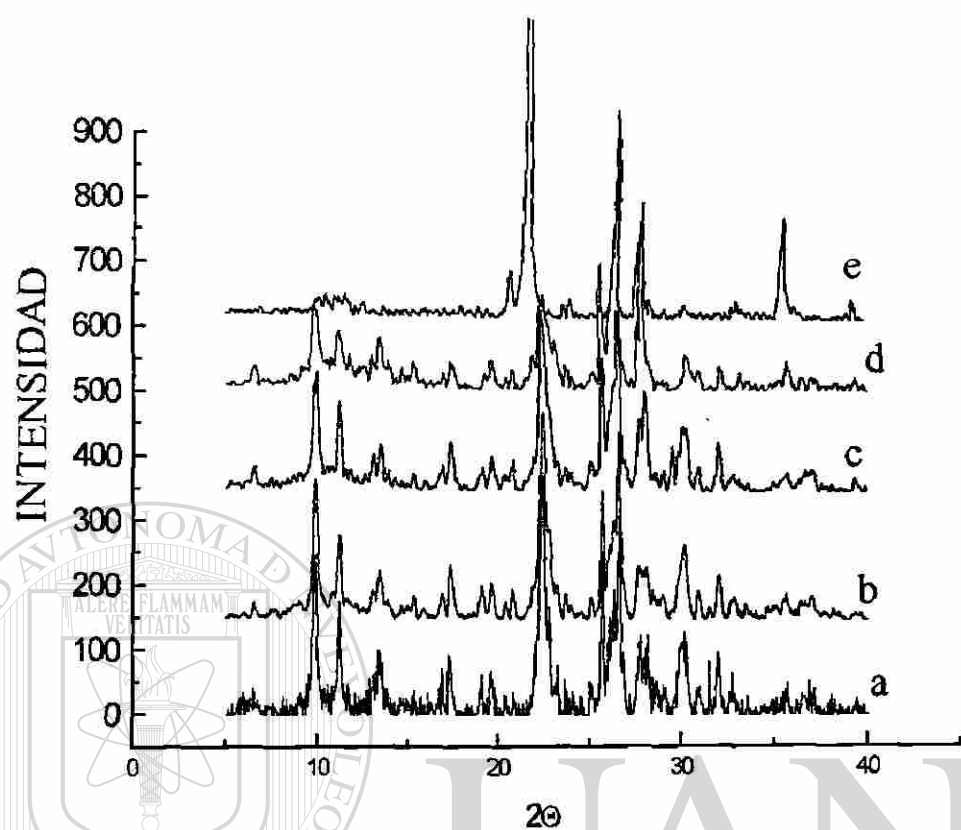
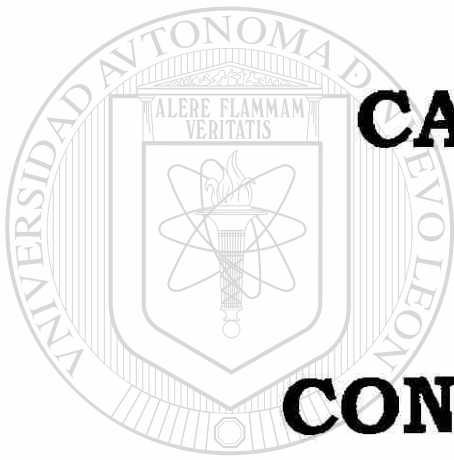


Fig. 4.4 Difractogramas de la zeolita corridas posteriores a un tratamiento

térmico, a) Temperatura ambiente, b) 377°C, c) 600°C, d) 770°C y e) 950°C

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



# **CAPITULO V**

# **CONCLUSIONES**

UANL

---

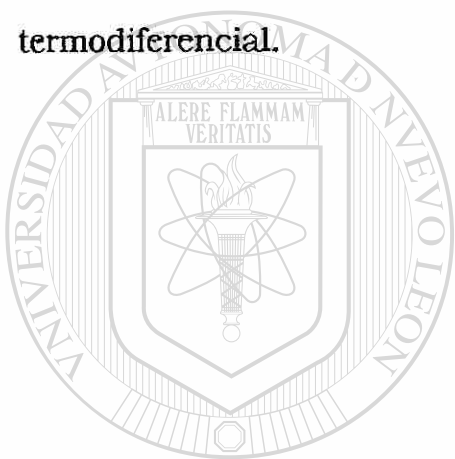
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

®

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

## 5.1.-CONCLUSIONES

El interés principal de este estudio fue el de determinar la identificación y caracterización realizada a una zeolita natural de México esto nos permitió encontrar que los constituyentes principales son: Clinoptilolita, heulandita y cuarzo, donde la clinoptilolita es el componente mayoritario como lo reflejan los análisis por difracción de rayos x y termodiferencial.



# UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



## 5.2.-BIBLIOGRAFÍA

1. La Zeolita una Piedra que Hierve.

Pedro Bosch, Isaac Schifer

La Ciencia / 55 Desde México 1989.

2. Origen and estructurte of zeolitas

J.V. Smith

Department of the Geophysical University of Chicago

3. Surfase Structure of Zeolite L. Studied by High-Resolution Electron Microscopy.

Tesus Ohsuna, Yasuyoshi Harikawa, and Kenji Hiroga.

Chem. Mater 1997. Pag. 3-7

4. Breck D.W. Zeolite moléculas

Siemes Wiley and Sonos. Nuew York (1974)

Mumpton IQ. Am Minerales 1960.

5. Structural Analisis by Infrared Microscopy

Edith M. Flaningen union Carbide Corp. Linde division

Terrytoun technical center terrytoun New York 10591

6. Synthesis of Oriented Zeolite Molecular Sieve Films with Controlled.

Morphologies Yongan Yan, S. Ray Caudhuri, and Arnab Sarkar.

Chem. Mater 1996. Pag. 473-479

7. Infrared studies of zeolite surfaces and Surface Relations

John W. Word. Unionoil Company of California, Union Research

center Brea Calif. 92621

8. American Chemical Society

Washington D.C. 1976

9. Zeolite Molecular Sieves

Donald W. Breck. John Wiley & Sons.

1974, Page. 4-5, 447-452, 475-476.

10. Zeolite Chemistry and Catalysis.

Jule A. Rabo. ACS Monograph 171,

1997

11. Synthetic Zeolites.

George T. Kerr. Scientific American

July 1989. Pag. 82-87.

12. Solid state chemistry .

Lesly Smart and Elaine Moone.

Department of chemistry the open university UK.

Chapman and Hall.

13. Análisis instrumental segunda edición

Douglas A. Skoog

Stanford University

Donald M. West

San José State University

Mc. Graw Hill.

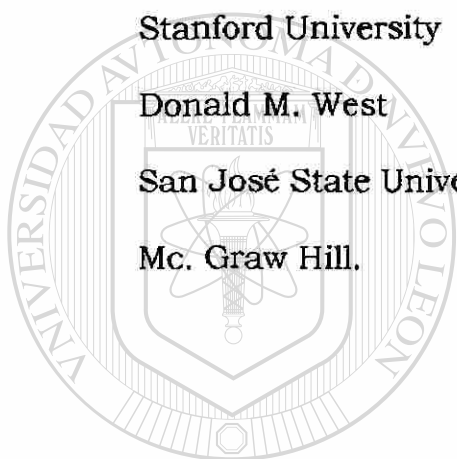
14. Metodos instrumentales de análisis

Hobart H. Willard

Gynne I. Merrita Jr.

John A. Dean

Grupo Editorial Latinoamericano.

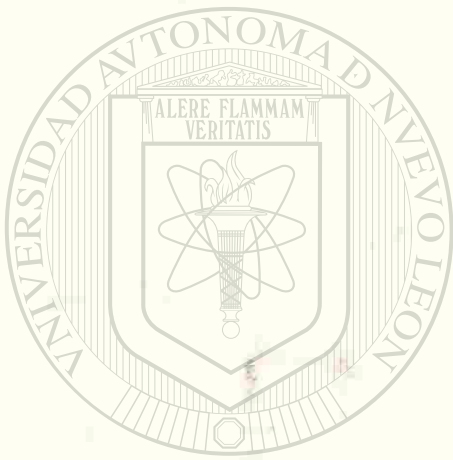


UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS





# UANL

---

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS