

23
2ej



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

"ZEOLITAS AIPO ENRIQUECIDAS CON Zn. Y Ca.
OBTENCION Y CARACTERIZACION".

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL 'TITULO DE

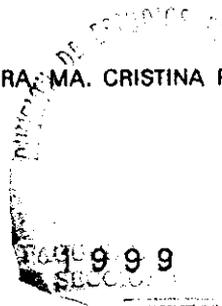
F I S I C A

P R E S E N T A :

ADRIANA TEJEDA CRUZ



ASESOR: DRA. MA. CRISTINA PIÑA BARBA



1999

21/11/99

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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



UNIVERSIDAD NACIONAL
AVENIDA DE
MEXICO

M. en C. Virginia Abrin Batule
Jefe de la División de Estudios Profesionales de la
Facultad de Ciencias
Presente

Comunicamos a usted que hemos revisado el trabajo de Tesis:
"Zeolitas AIPO enriquecidas con Zn y Ca. Obtención y caracterización".

realizado por TEJEDA CRUZ ADRIANA

con número de cuenta 8924551-6 , pasante de la carrera de Física.

Dicho trabajo cuenta con nuestro voto aprobatorio.

Atentamente

Director de Tesis

Propietario

DRA. MARIA CRISTINA PIÑA BARBA

Propietario

FIS. ANDRES VALENTIN PORTA CONTRERAS

Propietario

DRA. MARIA DE LOS ANGELES ORTIZ FLORES

Suplente

DR. GONZALO GONZALEZ REYES

Suplente

DR. JOSE ALVARO CHAVEZ CARVAYAR

M. en C. Virginia Abrin Batule
Andrés Valentín Porta Contreras
M. de los Angeles Ortiz Flores



Consejo Departamental de Física

Roberto Alejandro Ruelas Mayorga
FACULTAD DE CIENCIAS
INSTITUTO DE FÍSICA
DR. ROBERTO ALEJANDRO RUELAS MAYORGA
Coordinador de Licenciatura.

A papá y mamá

por dejarme elegir mi camino
y apoyarme durante todo el trayecto

A mis hermanos Jesús y Esther
por ser como son

A mis tías Esther, Gloria y Teresa
por todo el cariño recibido

A Edgar
por su infinita paciencia
y por el amor compartido

A Sara y Raquel
que ya son estrellas

AGRADECIMIENTOS

Deseo agradecer a la Dra. Cristina Piña por su apoyo, paciencia y dedicación. De igual forma agradezco a la Dra. Ma. De los Ángeles Ortiz, Dr. José Chávez. Dr. Gonzalo González por los valiosos comentarios que me permitieron enriquecer este trabajo. A los Fis. Andrés Porta, M. en C. Beatriz Fuentes y al Fis. René Ortega no sólo por su gran ayuda académica, sino por brindarme su amistad.

Quiero agradecer a mis primos Gustavo, Angélica Bautista, Marcela, Jaime, Sergio y Angélica Guevara por todos los consejos, regaños y apapachos que he recibido de su parte.

A mis amigos Federico, Mildreth, Rubén, José Luis, David, Manolo, Karín, Cecilia, Enrique Lozano, Alan, Jorge, Gabriela Murguía, Eduardo, Arturo, Elsa Puente, Yunuhén, Miriam, Norberto, Alejandro, Cristina, Gabriel, Antonio Juárez y todos aquellos que me han brindado su amistad, apoyo y compañía en los buenos y los malos momentos que viví durante la carrera.

Agradezco a la Coordinación de programas de Becas para Tesis de Licenciatura en Proyectos de Investigación (PROBETEL).

Al Instituto de Investigaciones en Materiales por el apoyo y las facilidades brindadas en la realización de este trabajo. A la I.Q. y Q. Leticia Baños y al M. en C. José Guzmán por su ayuda.

ÍNDICE

RESUMEN	1
INTRODUCCIÓN	
CONCEPTOS BÁSICOS EN BIOMATERIALES	2
ZEOLITAS CON APLICACIONES MÉDICAS	3
CAPÍTULO I. GENERALIDADES	
ESTRUCTURA CRISTALINA DE LAS SUSTANCIAS	4
TIPOS DE ENLACE	5
ENERGÍA DEL CRISTAL	6
MATERIALES	
<i>Materiales Metálicos</i>	6
Materiales Poliméricos	6
Materiales Cerámicos	7
CLASIFICACIÓN ESTRUCTURAL DE LAS ZEOLITAS	7
CLASIFICACIÓN GENÉTICA DE LAS ZEOLITAS	10
ZEOLITAS FOSFATAS	11
CAPÍTULO II. CARACTERIZACIÓN FÍSICO QUÍMICA DE LAS ZEOLITA	
CARACTERIZACIÓN CRISTALOGRÁFICA	
Sistemas Cristalográficos	13
Simetría	13
Grupos Puntuales	14
Redes de Bravais	15
Indices de Miller	15
DIFRACCIÓN DE RAYOS X	
Difracción de Bragg	17
Difratómetro de Polvos	19
MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE BARRIDO (MEB)	21
PICNÓMETRO Y DENSIDAD DE POLVOS	23
CAPÍTULO III. MÉTODO EXPERIMENTAL	
SÍNTESIS DE LAS ZEOLITAS	
Factores que Intervienen en la Síntesis de Zeolitas	25

VARIABLES EXPERIMENTALES	26
MÉTODOS PARA LA CARACTERIZACIÓN FÍSICO QUÍMICA DE LAS ZEOLITAS AIPO	27

CAPÍTULO IV. RESULTADOS

A) VARIACIÓN DEL GRADO DE ACIDEZ DE LA SOLUCIÓN (pH)	29
B) VARIACIÓN EN EL TIEMPO DE AGITACIÓN DE LA SOLUCIÓN	33
C) VARIACIÓN EN EL TIEMPO DEL PROCESO HIDROTÉRMICO	36
D) VARIACIÓN EN LA CONCENTRACIÓN DE HIDRÓXIDO DE CALCIO (Ca(OH) ₂)	41

CAPÍTULO V. DISCUSIÓN Y ANÁLISIS

A) VARIACIÓN DEL GRADO DE ACIDEZ DE LA SOLUCIÓN (pH)	46
B) VARIACIÓN EN EL TIEMPO DE AGITACIÓN DE LA SOLUCIÓN	47
C) VARIACIÓN EN EL TIEMPO DEL PROCESO HIDROTÉRMICO	47
D) VARIACIÓN EN LA CONCENTRACIÓN DE HIDRÓXIDO DE CALCIO (Ca(OH) ₂)	48

CONCLUSIONES	50
---------------------	----

APÉNDICE I	51
-------------------	----

APÉNDICE II	53
--------------------	----

GLOSARIO	56
-----------------	----

REFERENCIAS	58
--------------------	----

RESUMEN

El objetivo de esta tesis es desarrollar un método de síntesis para las zeolitas aluminofosfatas AIPO-CHA enriquecidas con Zn y Ca, y optimizar los valores de algunos parámetros involucrados, a través de variaciones de estos durante la síntesis. Además, se pretende caracterizar a las cerámicas obtenidas por medio de difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido, y llevar a cabo la medición de su densidad.

El trabajo inicia con una breve introducción en donde se definen conceptos básicos tanto en el área de los biomateriales como en el de las zeolitas.

En el capítulo uno se contemplan aspectos generales de la estructura de la materia, de los diferentes tipos de materiales y elementos fundamentales en la clasificación de las zeolitas.

El capítulo dos se refiere a la descripción de los elementos y técnicas necesarios para la caracterización físico química de las cerámicas: elementos de cristalografía, difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido y densidad de polvos son los tópicos tratados.

El capítulo tres describe el método experimental empleado, así como las variables y técnicas utilizadas.

En el capítulo cuatro, de resultados, se presentan los difractogramas, las microfotografías y las tablas de datos de densidad, cristalinidad y tamaño de partícula de cada uno de las muestras sintetizadas, y en el capítulo cinco se hace el análisis de estos resultados.

Finalmente, tras el análisis se dan las conclusiones del trabajo.

INTRODUCCIÓN

CONCEPTOS BÁSICOS EN BIOMATERIALES

El cuerpo humano es una de las maquinarias mejor logradas por la naturaleza, pero también es una de las más frágiles a su entorno. Diversas enfermedades y accidentes pueden causar en él daños severos y en algunas ocasiones pérdidas de miembros y órganos que limitan las funciones del individuo y deterioran su calidad de vida. La preocupación por esto último ha llevado al desarrollo de tecnología y de nuevas técnicas que permiten a la gente con algún daño físico llevar una vida lo más normal posible.

La ciencia de materiales es la ciencia de nuestro siglo, ésta se aplica en todos los rubros de la sociedad e incluye, por supuesto, al mundo médico y de forma directa al área de los biomateriales.

Se entiende como un *biomaterial* a toda aquella sustancia de origen natural o sintético que puede utilizarse, durante un periodo de tiempo complementando o sustituyendo órganos o tejidos, en funciones del organismo.

Los biomateriales pueden ser metálicos, cerámicos, polímeros y materiales compuestos (parte metal y parte cerámico, cerámico - polímero, polímero - metal, etc.). Por supuesto no todo material puede usarse como biomaterial pues se deben tener muy claros los siguientes aspectos: la parte del cuerpo que se sustituye, su forma, la función que tiene, los esfuerzos a los que está sometida y, muy importante, la *biocompatibilidad* entre el cuerpo y el material. Esta propiedad se define a partir de una serie de observaciones médicas: el material no debe inducir su separación, reacción inflamatoria o de cuerpo extraño, no debe provocar respuesta del sistema inmunológico, no debe ser tóxico originalmente ni tampoco los productos de su descomposición no debe ser bioabsorbible al extremo de su destrucción en el medio biológico siendo eliminado naturalmente, ni debe alterar genéticamente las células adyacentes. Es indispensable un estudio riguroso para llegar a la aplicación de los biomateriales, entre las normas de mayor rigor encontramos las de citotoxicidad, genotoxicidad, oncotoxicidad y hemocompatibilidad.

Las cerámicas usadas como biomateriales son llamadas *biocerámicas* y han tenido un gran auge debido a su alta biocompatibilidad con el cuerpo humano. Estas se dividen en *bioinertes* como la alúmina, *reabsorbibles* como el trifosfato de calcio, y *bioactivas* como la hidroxiapatita¹. Las cerámicas bioactivas forman una capa adherente de tejido fibroso en la interfase con el implante, capa que enlaza a este con los tejidos vivos, por lo que se promueve una fijación del implante de forma natural.

Este trabajo se refiere a las zeolitas de tipo AlPO-CHA, que son cerámicas bioactivas y que están siendo probadas como regeneradoras de tejido conjuntivo (piel).

ZEOLITAS CON APLICACIONES MÉDICAS

Las zeolitas fueron reconocidas en 1756 por el suizo Axel Frederick Cronstedt como un grupo nuevo de minerales naturales constituidos de aluminosilicatos hidratados del tipo alcalino y alcalinotérreo. Actualmente el término zeolita se usa para englobar a todos los materiales naturales y sintéticos, que consten de un ensamble cristalino formado por la combinación tridimensional de tetraedros TO_4 (T= Si, Al, B, Ga, Ge, Fe, P, Co, ...) unidos entre si a través de oxígenos comunes. Dichos ensambles contienen canales y huecos de interconexión que son ocupados por cationes y moléculas de agua. Los cationes son móviles y usualmente se da el intercambio. El agua dentro de la estructura zeolítica es removida continua y reversiblemente. En muchas zeolitas, naturales y sintéticas el intercambio de catión o la deshidratación puede producir un cambio en los enlaces².

Las zeolitas presentan canales y cavidades de dimensiones moleculares, en donde pueden encontrarse los cationes de compensación, moléculas de agua u otros adsorbatos y sales, lo que le brinda propiedades de absorción y resistencia, lo que las ha hecho materiales muy útiles en el área industrial (como purificadores, separadores, almacenadores, catalizadores, etc.) y como material de construcción. No obstante, el gran desarrollo que en este siglo se ha tenido en el estudio de materiales y la gran variedad de elementos con que se cuenta para constituir a las zeolitas ha permitido que estas tengan otro tipo de aplicaciones una de ellas es en el área médica.

La falta de zinc en la alimentación diaria, algunas enfermedades y accidentes son factores que provocan daños en la piel que en algunos casos son irreparables. Hasta ahora, los medicamentos desarrollados permiten la regeneración de la piel de forma imperfecta, además de resultar tratamientos de alto costo. Se ha encontrado que la aplicación de zeolitas enriquecidas con Zn y Ca aplicadas sobre los lugares donde la piel presenta daño promueve una mejor reconstrucción de la piel, además de tener propiedades bacteriostáticas.

Actualmente existen diferentes metodologías para la síntesis de zeolitas mientras que otras están siendo desarrolladas³⁻⁴ en función de los tipos de elementos usados para formar el esqueleto cristalino. Las zeolitas que se obtienen de la síntesis de elementos trivalentes (Al) con pentavalentes (P) en la estructura tetraédrica TO_4 produce sólidos llamados AIPO que presentan microporos.

Además de existir factores físicos químicos y biológicos críticos que influyen en el control de la bioactividad, la composición de los biomateriales determina indudablemente el grado de bioactividad que presentan. La principal motivación es justamente el saber cómo las propiedades físico químicas influyen en este proceso.

CAPÍTULO I. GENERALIDADES

ESTRUCTURA CRISTALINA DE LAS SUSTANCIAS

Un *crystal* es un sólido en el cual las partículas que lo componen (átomos y moléculas) están colocadas con orden y periodicidad. Este orden es el causante de que el cristal presente formas poliédricas generalmente regulares. Se llama *amorfo* a cualquier cuerpo con una estructura desordenada, es decir, una estructura cuyos átomos no tienen una distribución regular a largo alcance.

Se dice que un cristal es homogéneo si para un punto cualquiera, tomado dentro de él, existe otro punto completamente idéntico en sus propiedades, que se encuentra a una distancia finita del primero⁵. La distancia existente puede describirse a través de un sistema de tres vectores unitarios no coplanares. La traslación de éste da por resultado una *red* periódica tridimensional. Se le llama red porque los puntos idénticos pueden unirse entre sí por medio de líneas rectas (Figura 1).

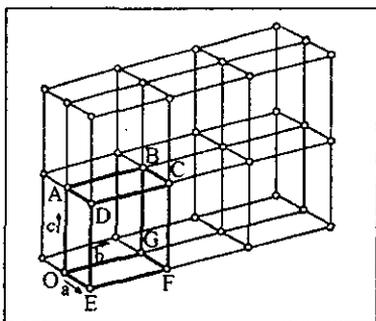


Figura 1. Red periódica tridimensional. La red puede describirse por medio de una celda elemental (O, A, B, C, D, E, F, G) que se repite periódicamente en el espacio construido sobre los tres vectores unitarios no coplanares *a*, *b* y *c*.

Cabe mencionar que una red es sólo una construcción geométrica que ayuda a identificar las simetrías de la estructura cristalina, mientras que la *estructura del cristal* es algo existente, pues es la disposición real de las partículas en el espacio cristalino de los centros de masa de los átomos.

La estructura cristalina de la sustancia depende de los siguientes factores:

1. La geometría de la celda cristalina, que se mantiene debido a las fuerzas existentes entre los átomos que la componen.
2. La relación existente entre los diferentes tamaños de los átomos y moléculas que la conforman.
3. Los enlaces químicos, que también desempeñan un papel importante en el arreglo espacial de los átomos o iones para la formación de los distintos tipos de estructuras.

TIPOS DE ENLACE

Las fuerzas que mantienen unidas a las estructuras se deben a cuatro tipos de enlace: *metálico, covalente, iónico y de Van der Walls.*

El enlace metálico es el enlace típico de los metales, en donde los electrones libres de las capas exteriores forman una nube electrónica común dentro de la red. Para muchas otras sustancias se establece el enlace covalente dirigido (homopolar), en donde los átomos próximos comparten uno o varios pares de electrones (por ejemplo, en la estructura del diamante, cada átomo firmemente enlazado con cuatro átomos circundantes forma cuatro enlaces covalentes). Muchas sustancias cristalinas se forman por enlace iónico, en el cual las fuerzas de enlace se dan por la atracción electrostática de los iones de carga contraria ($\text{Na}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{NaCl}$). Los iones positivos se denominan *cationes*, y los negativos *aniones*. En los enlaces iónicos los aniones ocupan el espacio principal de la estructura cristalina porque son unidades relativamente grandes, y los cationes se colocan en los intervalos comprendidos entre los aniones. Los aniones se arreglan de forma natural en sistemas cúbico o hexagonal, mientras que los cationes lo hacen en los "vacíos" tetraédricos y octaédricos de la red.

En las estructuras moleculares, las unidades estructurales se mantienen por fuerzas débiles o de Van der Walls. A esta unión se le denomina *enlace de Van der Walls*. Existen además sustancias cristalinas con que combinan varios de estos enlaces y en donde uno de ellos predomina por sobre los demás. *El tipo de enlace determina muchas de las propiedades de las sustancias, las ópticas, mecánicas, de conductividad eléctrica y térmica, etc.* (Tabla 1)

Tabla 1. Propiedades relacionadas con el tipo de enlace.

Propiedad	Iónico	Covalente	Metálico	Van der Walls
Origen de la energía	Interacción coulombiana	Compartición de los electrones de valencia	Nube de electrones libres	Fuerzas débiles
Mecánica	Alto coeficiente de dureza y resistencia a la ruptura	Alto coeficiente de dureza y resistencia a la ruptura	Resistencia a la ruptura variable, el deslizamiento es común	Bajo coeficiente de dureza
Térmica	Punto de fusión muy alto, coeficiente de expansión bajo	Punto de fusión alto, coeficiente de expansión bajo	Punto de fusión variable	Punto de fusión bajo, coeficiente de expansión grande
Eléctrica	Aislantes moderados, conductores en estado líquido	Aislantes en el estado sólido y líquido	Conducción por el transporte de electrones	Aislantes
Óptica y magnética	La absorción y otras propiedades, son las de los iones individuales	Índice de refracción alto	Opacos, lustrosos	Tienen las propiedades de las moléculas individuales
Ejemplos	NaCl , Al_2O_3	Diamante, O_2	Fe, Cu, Ti, Cr	Ar, Ne, Kr

ENERGÍA DEL CRISTAL

Las moléculas almacenan *energía potencial* que puede transformarse en *energía cinética* cuando estas se desplazan, giran o vibran; pero también almacenan energía potencial en sus enlaces químicos (*energía de enlace*) que usan para poder reaccionar con otras moléculas y formar compuestos⁶. En una reacción esta energía puede liberarse (reacción exotérmica) o absorbida (reacción endotérmica) en forma de calor. A la medida de esta variable se le conoce como *entalpía* y se denomina con una **H**.

La cristalización es un proceso exotérmico y se produce cuando el material tiene el tiempo suficiente para acomodar los átomos de modo que la energía libre de Gibbs (Apéndice I) es mínima.

La energía del cristal determina propiedades como la solubilidad, la volatilidad, el punto de fusión, hasta cierto punto la dureza y otras propiedades que distinguen la estabilidad del material.

Condiciones físico químicas diferentes para una misma sustancia pueden dar por resultado diversas estructuras cristalinas, llamadas *fases*. Muchas sustancias pueden poseer dos o más fases (*polimorfismo*), por lo que no basta conocer la composición química, sino que es necesario clasificar estructuralmente a todas las sustancias y conocer las condiciones bajo las cuales se formaron.

MATERIALES

Los materiales están divididos en tres grandes grupos: *materiales metálicos, materiales poliméricos y materiales cerámicos*⁷. En la actualidad se consideran además otros dos grupos: el de los *materiales compuestos* que son mezclas de dos o más materiales de diferentes grupos, como polímeros con metales o cerámicas con polímeros, y el de *los materiales electrónicos* que son materiales de uso específico en el desarrollo de nuevas tecnologías, como es el caso de los chips de silicio usados en la microelectrónica⁸.

Materiales Metálicos

Los materiales metálicos son aquellos que, a nivel atómico, están formados por enlaces metálicos. Son generalmente buenos conductores eléctricos y térmicos. Muchos de ellos son relativamente dúctiles y resistentes a la fractura a temperatura ambiente, y algunos mantienen alta esta resistencia incluso a temperaturas elevadas.

Materiales Poliméricos

Por otro lado, los materiales poliméricos en su mayoría, están formados por largas cadenas de moléculas. Usualmente, son no cristalinos pero algunos constan de mezclas cristalinas con no cristalinas. Su rigidez y ductilidad varía mucho de acuerdo al tipo de molécula que forma la cadena. En general son malos conductores eléctricos (aislantes), poseen bajas

densidades y temperaturas de ablandamiento (fluencia) o descomposición relativamente bajas.

Materiales Cerámicos

De acuerdo a sus enlaces, los materiales cerámicos se definen como aquellos materiales, con enlace iónico, covalente o una combinación de ambos.

El procedimiento más común para obtenerlos es la síntesis (por sol gel, coprecipitación, copolimerización, etc.) lo que implica llevarlos a temperaturas elevadas, a las cuales se forman las uniones entre partículas y disminuyen los espacios vacíos entre éstas. En la síntesis están involucrados un gran número de parámetros, como lo son estequiometría, presión, tiempo y temperatura del proceso, etc., capaces de interactuar entre ellos, por lo que la síntesis de una cerámica se vuelve un proceso muy complejo.

La mayoría de los materiales cerámicos son de alta dureza y gran resistencia al calentamiento, pero son frágiles. En general son malos conductores eléctricos y térmicos y poseen una alta resistencia al desgaste.

Existen varios tipos de cerámicas agrupados de acuerdo con sus propiedades, uno de ellos es el grupo de las zeolitas cuya estructura permite la formación de cavidades y canales de interconexión que pueden estar ocupados por iones (o cationes) móviles y que pueden intercambiarse o por moléculas de agua que pueden removerse de manera continua y reversible. Tanto el intercambio iónico (catiónico) como la remoción de agua es lo que les brinda sus propiedades de absorción y resistencia,

CLASIFICACIÓN ESTRUCTURAL DE LAS ZEOLITAS

En las zeolitas, la *unidad estructural básica* o “unidad primaria de construcción” es la configuración tetraédrica de cuatro átomos de oxígeno alrededor de un átomo central T, (TO_4) donde T= Si, Al, B, Ga, Ge, Fe, P, Co, etc. (Figura 2).

A pesar de existir diferencias pequeñas en las entalpías libres que provocan la formación de los diversos aluminosilicatos, las diferentes zeolitas se obtienen de manera reproducible y con purezas cercanas al 100%. Esto hace difícil imaginar la construcción de una estructura espacial continua, sumamente compleja a través de una simple combinación de tetraedros. La formación de las zeolitas puede visualizarse en forma más sencilla a través de la existencia de *unidades estructurales comunes* o “unidades secundarias de construcción” originadas por la unión de tetraedros. La combinación sencilla de estas unidades secundarias da por resultado las diferentes estructuras cristalinas de las zeolitas.

Como resultado de una ardua investigación a través de los últimos 15 años, se han logrado identificar 35 diferentes zeolitas naturales de forma detallada. Actualmente se han

reportado 100 tipos de zeolitas sintéticas (sintetizadas en el laboratorio), pero es de esperarse que este número aumente rápidamente.⁴

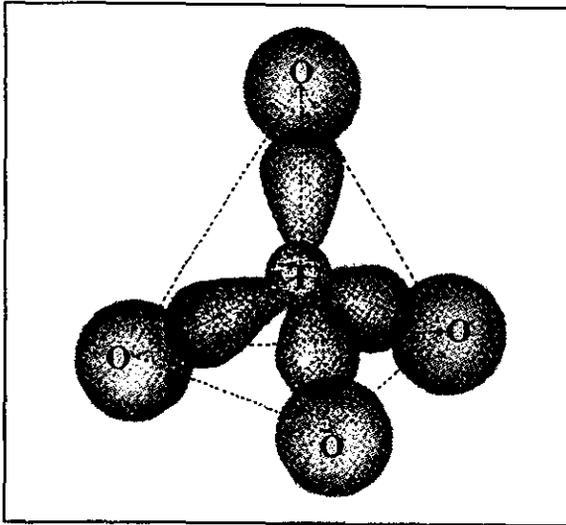


Figura 2. La unidad estructural básica es un tetraedro formado por cuatro oxígenos y un átomo central T, que generalmente es Si o Al.

Las zeolitas están clasificadas en diversos grupos de acuerdo a esqueletos comunes. *Muchas de las propiedades de las zeolitas tienen una interpretación estructural.* Las propiedades con las cuales está relacionada la estructura incluyen:

1. Un alto grado de hidratación y comportamiento de agua "zeolítica".
2. Baja densidad y un gran volumen vacío cuando está deshidratada.
3. Estabilidad de la estructura cristalina de muchas zeolitas cuando se encuentran deshidratadas.
4. Intercambio iónico (catiónico).
5. Tamaño molecular uniforme de la estructura del cristal deshidratado.
6. Varias propiedades físicas como la conductividad eléctrica.
7. Absorción de gases y vapores.
8. Propiedades catalíticas.

En 1968, W.M. Meier, propuso una clasificación estructural de las zeolitas ayudándose de estudios cristalográficos basada en la existencia de 8 unidades secundarias de construcción, SBU (Figura 3).

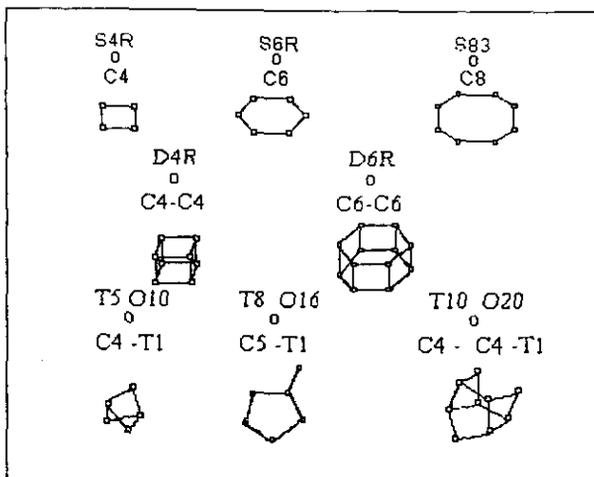


Figura 3. Unidades secundarias de construcción. El espacio formado por los átomos acomodados forma las cavidades y los canales de la zeolita.

La estructura de la zeolita puede, en algunos casos, describirse más fácilmente a través de unidades poliédricas (Figura 4).

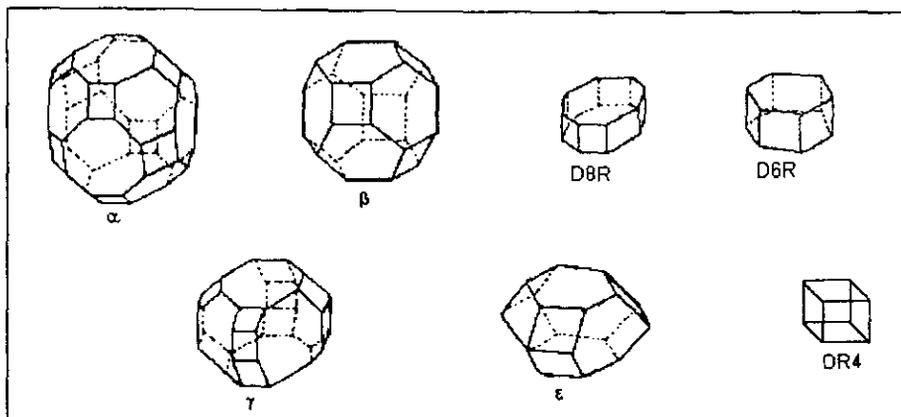


Figura 4. Poliedros presentes en las estructuras zeolíticas: α (26-edro) o cuboctaedro truncado; β (14-edro) u octaedro truncado; D8R o doble anillo de ocho miembros; D6R o doble anillo de seis miembros (prisma hexagonal); γ (18-edro); ϵ (11-edro); D4R o doble anillo de cuatro miembros.

CLASIFICACIÓN GENÉTICA DE LAS ZEOLITAS

Existe una clasificación alternativa para las zeolitas basada en los llamados módulos genéticos, que son un conjunto formado por combinaciones de ciclos y tetraedros aislados a los cuales se les denominan elementos genéticos (Tabla 2). Esta clasificación es de gran ayuda en la visualización de las estructuras zeolíticas.

Tabla 2. Clasificación genética de las zeolitas de acuerdo a un elemento genético formado por ciclos de tetraedros.

Módulos genéticos	Tipo estructural	Módulos genéticos	Tipo estructural
GRUPO I ELEMENTO GENÉTICO C4 			
1 C4 	ABW	2C4 	LTA
2 C4 	YUG	2C4 	CHA, FAU GME, KFI
2 C4 	BRE	2C4 	MER, RHO
2 C4 	GIS, PHI	2C4 	?, GIS, PHI
GRUPO II ELEMENTOS GENÉTICOS C4 Y T1  			
	EDI NAT THO	2 C4 + 1 T1 	HEU STI
GRUPO III ELEMENTOS GENÉTICOS C4 Y C6  			
	OFF ERI FAB LEV	3 C4 + 1 C6 	LTL
3 C4 + 1 C6 		3 C4 + 1 C6 	MAZ
GRUPO IV ELEMENTOS GENÉTICOS C5 Y T1  			
1 C5 + 1 T1 	BIK	2 C5 + 1 T1 	FER
2 C5 + 1 T1 	MEL, MFI	2 C5 + 2 T1 	MOR EPI DAC
GRUPO V ELEMENTO GENÉTICO C6 			
1 C6 	AFO CAN LIO LOS SOD	2 C5 	LAU
10 2 C6 	ANA		

En el grupo 1 el elemento genético es un ciclo de cuatro tetraedros. Para el grupo dos, este elemento genético está asociado a un tetraedro. En el tres los módulos genéticos combinan ciclos de 4 y 6 tetraedros. Para el grupo cuatro, cada ciclo de cinco tetraedros es combinado a un tetraedro. Y para el último grupo el elemento genético es un ciclo de 6 tetraedros.

Debido a que las zeolitas pueden construirse genéticamente con la combinación de varios módulos, se han fijado criterios para elegir los más adecuados^{9,10}:

- a) El número de tetraedros en la red cristalográfica debe ser múltiplo entero del número de tetraedros TO_4 presentes en el módulo genético.
- b) La unión de módulos genéticos (con la consiguiente formación de enlaces T-O-T) debe conducir a la estructura completa de la zeolita.
- c) Si varios módulos genéticos conducen a la misma estructura se escogerá al más pequeño, siempre y cuando su estructura posea información suficiente tanto para su fijación como para la fijación del módulo siguiente en el cristal.
- d) Los elementos genéticos deben ser especies que se encuentren en las soluciones a partir de las cuales cristalizan las zeolitas.
- e) Si dentro de un grupo estructural de zeolitas son posibles varios elementos genéticos, se escogerá aquel que conduzca a un valor de la relación SiO_2/Al_2O_3 inferior al valor máximo del grupo estructural.

Los mecanismos de combinación dependen del contenido de aluminio de la zeolita⁹. Para las zeolitas ricas en aluminio, que son las estudiadas en este trabajo, se tienen como elementos constitutivos de los módulos genéticos, básicamente ciclos de cuatro tetraedros y, muy raramente, ciclos de 5 o 6 tetraedros. Independientemente del tipo de ciclo, cada uno de ellos presenta, al menos, un tetraedro de AlO_4 por cada ciclo.

ZEOLITAS FOSFATAS

Los fosfatos son minerales formados por una unidad básica de grupos tetraédricos (PO_4) con carga negativa (-3). Esta unidad básica (Figura 5) se puede combinar con iones metálicos en proporción uno a uno o más comúnmente en combinaciones más complejas con otros iones como los hidróxidos (OH), uranios (UO_2), halógenos o moléculas de agua. Las propiedades físicas de estos materiales varían de acuerdo al fosfato que se estudie¹¹.

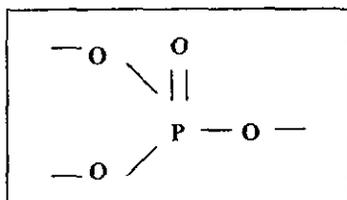


Figura 5. Forma estructural de los fosfatos.

Se han logrado sintetizar zeolitas con unidades tetraédricas de PO_4 . Estas son del tipo analcima, filipisita, *chabazita* (CHA), zeolita A y zeolita P (Apéndice II). Generalmente, en la técnica de cristalización interviene el fósforo agregado al gel de reacción de forma controlada para lograr copolimerización y coprecipitación de todos los componentes óxidos que formarán el esqueleto cristalino, es decir, los aluminatos, silicatos y fosfatos en la fase homogénea del gel.

Los cristales de las zeolitas fosfatas son generalmente tan grandes como los de las no fosfatas, algunos con tamaños hasta de $100\ \mu m$. De esta forma es posible establecer un esqueleto cristalino a partir de una red no fosfata y haciendo la sustitución de elementos que provocan cambios tanto en las dimensiones de la celda unitaria como en la simetría de los cristales.

Este es el caso de los AlPO, cuya estructura cristalina es del tipo CHA ($Ca_2Al_6Si_8O_{24}$) (Figura 6) donde se hace la sustitución de tetraedros de fósforo por algunos de silicio y calcio, lo cual provoca cambios en el tamaño, pero la unidad estructural respeta su simetría.

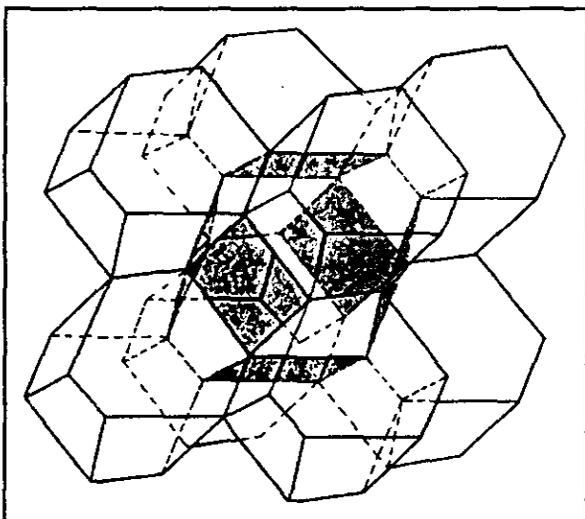


Figura 6. Figura de los poliedros formados por la unión de átomos de O_2 . Cada poliedro está ligado a una esquina de la celda unitaria para formar la red con cavidades. Cada cavidad tiene ventanas (parte sombreada) que permite la absorción de agua o el intercambio catiónico.

CAPÍTULO II. CARACTERIZACIÓN FÍSICO QUÍMICA DE CERÁMICAS

CARACTERIZACIÓN CRISTALOGRÁFICA

En general, la cristalografía incluye el estudio de las diferentes propiedades de los sólidos cristalinos, el carácter, la disposición y clasificación de las superficies planas naturales observadas en los cristales, así como las leyes que gobiernan su crecimiento y la determinación e interpretación de la disposición ordenada interna de los átomos¹².

Sistemas Cristalográficos

A partir de tres vectores unitarios no coplanares a , b , y c , dados en la red cristalina, se generan tres ejes llamados *ejes cristalográficos*. Con ayuda de estos ejes y de los ángulos existentes entre ellos, α , β y γ (Figura 7) todas las formas cristalinas se clasifican en siete sistemas (Tabla 4): triclínico, monoclinico, ortorrómbico, tetragonal, trigonal, hexagonal y cúbico.

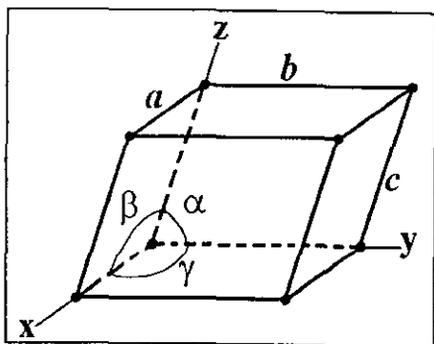


Figura 7. Los valores a , b , c y los ángulos α , β y γ , son llamados parámetros de la red cristalina y son los que la caracterizan.

Simetría

Se dice que un objeto o figura tiene *simetría* si algún movimiento de la figura o alguna operación sobre ella la deja en una posición indistinguible de su posición original. Es decir, que tras la operación, al observar al objeto y a sus alrededores no puede notarse cambio alguno¹³.

Todos los cristales tienen una simetría definida por la geometría que presentan, por lo que es posible dividirlos en grupos bien definidos. Se llaman *elementos de simetría* a los planos, a los ejes y a los centros de simetría de un cristal, mientras que las diferentes operaciones que se realizan para caracterizar un cristal se conocen como *operaciones de*

simetría (Tabla 3). Estas son fundamentalmente: rotación alrededor de un eje, reflexión sobre un plano, inversión rotatoria (rotación alrededor de un eje combinado con inversión) e inversión alrededor de un sólo centro.

Tabla 3: Elementos y operaciones de simetría

Tipo de elemento	Descripción de la operación	Símbolo
Eje de rotación	Rotación de $2\pi/n$ alrededor del eje (derecha a izquierda)	1, 2, 3, 4
Plano especular	Reflexión a través de un plano	m
Identidad	Rotación de 2π radianes alrededor de cualquier eje. (Todos los objetos y figuras geométricas poseen este elemento)	1
Centro de inversión (Centro de simetría)	Todos los puntos se invierten a través de un centro de simetría	$\bar{1}$
Eje de rotación impropio (eje de reflexión rotatorio)	Rotación de $2\pi/n$ seguida por reflexión en un plano perpendicular al eje	
Eje de rotación impropio (eje de inversión rotatorio)	Rotación de $2\pi/n$ seguida por inversión a través de un punto en el eje	$\bar{1}, \bar{2}, \bar{3}, \bar{4}$

Grupo Puntual

El conjunto de elementos de simetría que posee una unidad cristalina se llama grupo puntual¹³. Un conjunto de elementos se llama grupo si existe una ley de combinación llamada multiplicación, tal que

1. Las operaciones bajo los elementos deben ser asociativas.
2. Debe existir un elemento de identidad en el conjunto.
3. El inverso de cualquier elemento del conjunto es también elemento del conjunto.
4. El producto de cualesquiera dos elementos es un elemento del conjunto.

Los grupos de puntos se designan por las combinaciones de los símbolos de los elementos de simetría de la siguiente forma:

1. Los ejes de simetría se denotan por números (1, 2,...), y los ejes de inversión con números rayados superiormente ($\bar{1}, \bar{2}, \dots$). Los planos de simetría se señalan con una m . Un

eje de simetría con un plano normal se representa además por un número racional ($2/m$, $4/m$).

2. En los sistemas hexagonal, tetragonal, cúbico y monoclínico, la primera parte del símbolo se refiere al eje de simetría principal.
3. En el sistema cúbico, la segunda y tercera parte del símbolo se refieren a los elementos de simetría ternaria y binaria respectivamente. El elemento binario puede ser un eje, como en el caso del grupo 432, o un plano, como en el caso del grupo $4\bar{3}m$, o la combinación de un eje y un plano, como en el grupo $4/m\bar{3}2/m$. En el sistema tetragonal, los símbolos segundo y tercero se refieren a los elementos de simetría axial y diagonal. Por ejemplo, en $42m$, el 2 es el eje binario que coincide con el eje cristalográfico a ; la m es un plano de simetría en la posición de $\pi/4$.
4. En el sistema hexagonal, los símbolos segundo y tercero se refieren a los elementos de simetría axial y axial alterna. Así en $\bar{6}m2$ existen planos de simetría verticales que comprenden los tres ejes cristalográficos, y ejes binarios que están a $\pi/6$ de estos.
5. En el sistema ortorrómbico, los símbolos se refieren a los elementos de simetría por el orden de a , b , c . Por ejemplo, en $mm2$, los a y b están sobre planos de simetría verticales, y el eje c es un eje binario.

Redes de Bravais

Toda estructura cristalina puede describirse a partir de traslaciones elementales de los ejes cristalográficos, y a partir de operaciones de simetría. O. Bravais dio tres condiciones para elegir a la que mejor describa un cristal determinado⁵:

1. La simetría de la celda debe coincidir al máximo con la simetría puntual del cristal.
2. El número de ángulos rectos y lados iguales deben ser máximo.
3. Al cumplirse 1 y 2, el volumen debe ser mínimo.

Siguiendo estas condiciones Bravais demostró la existencia de únicamente 14 tipos de redes de traslación diferentes (Tabla 4). Cualquier estructura cristalina puede representarse con alguna de estas redes.

Indices de Miller

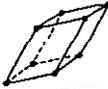
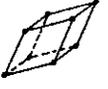
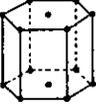
Se llaman *planos reticulares* a aquellos planos que pasan por los nodos de la red espacial. Un sistema de planos reticulares paralelos, situados a distancias d , iguales entre sí, forman una familia de planos, y toda red espacial puede representarse mediante estas familias.

Para caracterizar la posición de una familia de planos en el espacio hay que dar la orientación de uno de los planos respecto a un eje de coordenadas predeterminada¹⁴. Esta

orientación se especifica mediante tres números irreducibles y primos relativos, h , k y l llamados índices de Miller, y que se determinan de la siguiente forma:

1. Se elige como origen del sistema coordinado un átomo del cristal. Usando las direcciones de los vectores base a , b y c , se trazan tres ejes cartesianos x , y y z .
2. Se encuentra un plano perteneciente a la familia cuyas intersecciones al eje estén dadas por múltiplos enteros de los vectores base (Figura 8). Este plano puede ser descrito con la ecuación $Aa + Bb + Cc = 0$ donde A , B y C son los coeficientes enteros de los vectores base.
3. Se calculan los recíprocos de estos números y se reducen a la triada más pequeña de enteros h , k y l . Estos son los índices de Miller de los planos $\{hkl\}$ que forman a la familia $\{hkl\}$.

Tabla 4: Los siete sistemas cristalográficos y las 14 redes de Bravais

Sistema cristalino	Grupo puntuales	Restricciones en ejes o ángulos	Simple o Primitiva P	Centrada en las bases C	Centrada en el cuerpo I	Centrada en las caras F
Triclinico	$1, \bar{1}$	Ninguna				
Monoclinico	$2, m, m/2$	$\alpha = \gamma = 90^\circ$				
Ortorrombico	$222, mm2, mmm$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$				
Tetragonal	$4, \bar{4}, 4/m, 422, 4mm, 42m, 4/mmm$	$a = b$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$				
Trigonal	$3, \bar{3}, 32, 3m, \bar{3}m$	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma$ 6 $a = b$ $\alpha = \beta = 90^\circ; \gamma = 120^\circ$				
Hexagonal	$6, \bar{6}, 6/m, 622, 6mm, \bar{6}m2, 6/mmm$	$a = b$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$				
Cúbico	$23, m\bar{3}, 432, \bar{4}3m, m\bar{3}m$	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$				

La distancia perpendicular entre los planos (hkl) , d , se conoce como *distancia interplanar* y se calcula usando la fórmula geométrica para la distancia de un punto a un plano¹³.

Desarrollando esta se tiene

$$d = V[h^2b^2c^2\sin^2\alpha + k^2a^2c^2\sin^2\beta + l^2a^2c^2\sin^2\gamma + 2hlab^2c(\cos\alpha\cos\gamma - \cos\beta) + 2habc^2(\cos\alpha\cos\beta - \cos\gamma) + 2kla^2bc(\cos\beta\cos\gamma - \cos\alpha)]^{-1/2}$$

donde V es el volumen de la celda unitaria en la cual se encuentra el plano.

Cuando los ejes son mutuamente perpendiculares, $\alpha = \beta = \gamma = \pi/2$, por lo que

$$d = V[h^2b^2c^2 + k^2a^2c^2 + l^2a^2c^2]^{-1/2}$$

de donde

$$d^{-1} = [(h^2/a^2) + (k^2/b^2) + (l^2/c^2)]^{1/2}$$

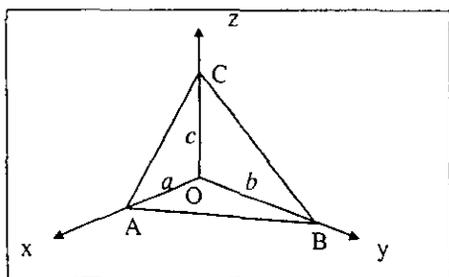


Figura 8. Esquema para determinar los índices de Miller de una familia de planos reticulares.

DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Los rayos X fueron descubiertos por W.C. Röntgen en 1895 mientras experimentaba en la producción de rayos catódicos. El dedujo que lo que había encontrado era un nuevo tipo de radiación electromagnética, pero no pudo medir su longitud de onda, hecho que llevó al posterior descubrimiento de la difracción de los rayos X por los cristales.

Difracción de Bragg

Bragg, en 1913, dio una interpretación a la difracción de rayos X producida por los cristales. En esta se supone la existencia de una familia de planos atómicos paralelos entre sí y a una distancia d (Figura 9). Al incidir un haz monocromático con longitud λ de rayos X, con una inclinación θ respecto al plano, se producen rayos paralelos (I y II) reflejados por los planos atómicos con un ángulo θ .

La diferencia de camino ondulatorio entre ellos es

$$\Delta = (AB+BC)$$

Si esta diferencia de camino ondulatorio es un número entero n de longitudes de onda λ , se observa un máximo de interferencia, por lo que

$$(AB+BC) = n\lambda$$

por geometría es fácil deducir que

$$\begin{aligned} d/AB &= \text{sen}\theta \\ BC/AB &= \cos\phi = \cos(\pi - 2\theta) \end{aligned}$$

de aquí que

$$\begin{aligned} n\lambda &= (d/\text{sen}\theta) + (d/\text{sen}\theta) \cos(\pi - 2\theta) \\ &= (d/\text{sen}\theta)[1 - \cos 2\theta] \\ &= (d/\text{sen}\theta)[1 - (\cos^2\theta - \text{sen}^2\theta)] \\ &= (d/\text{sen}\theta)[\text{sen}^2\theta + \text{sen}^2\theta] \\ &= (d/\text{sen}\theta)[2\text{sen}^2\theta] \\ &= 2d\text{sen}\theta \end{aligned}$$

Por lo tanto

$$2d\text{sen}\theta = n\lambda$$

Esta es justamente la condición para la difracción de Bragg, en donde conociendo el ángulo θ se puede calcular la distancia interplanar d , y por ella, los índices de Miller (hkl) ⁵.

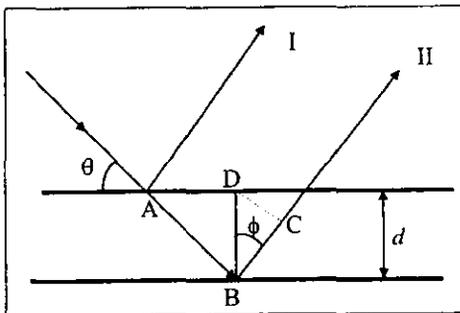


Figura 9. Esquema de la difracción de Bragg

Difractómetro de Polvos

El difractómetro de rayos X para polvos es un instrumento que utiliza radiación monocromática y una muestra finamente pulverizada. Este polvo se extiende uniformemente sobre la superficie de un portamuestras, si se requiere se usa un poco de adhesivo.

La muestra se coloca en una posición adecuada para que un haz colimado que gira en una circunferencia incida sobre ella, al mismo tiempo que un tubo contador lo hace para registrar los rayos X reflejados (Figura 10).

Cuando el instrumento se sitúa en posición cero, el haz de rayos X es paralelo al portamuestras y pasa directamente al tubo contador. El portamuestras y el tubo contador se mueven mediante engranajes distintos, de tal manera que mientras el porta muestras gira en un ángulo θ , el tubo contador gira en 2θ . El propósito de este montaje es mantener una relación tal entre la fuente de rayos X, la muestra y el tubo contador que evite que algún rayo sea desviado por el vidrio del portamuestras.

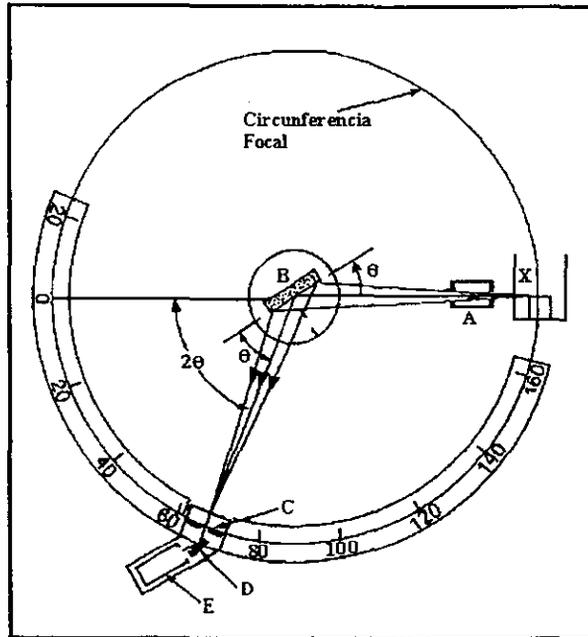


Figura 10. Difractómetro de polvos. El haz de rayos X (X) pasa a través del colimador (A) hasta que llega a la muestra en un ángulo θ . El rayo difractado pasa por una rendija colocada en 2θ (C), llega al monocromador (D) y finalmente al detector (E).

Puesto que hay miles de pequeñas partículas orientadas en todas direcciones ocurrirán todas las reflexiones posibles al mismo tiempo, las cuales se registran separadamente por el tubo contador.

Si, por ejemplo, para una distancia interplanar d se tiene que el ángulo θ es igual a 20° , no aparece evidencia de esta reflexión hasta que el tubo contador gira a 2θ igual a 40° . En este momento el rayo reflejado entra en el tubo contador y se genera un pulso dando lugar a un pico dentro de un diagrama Intensidad vs 2θ (Figura 11). Así, a medida que el tubo contador gira, se capturan todos los picos de reflexión. Las líneas de difracción se ensanchan dependiendo del tamaño promedio de los cristales que conforman la muestra, del ángulo θ y de la longitud de onda de la radiación λ . El ángulo 2θ de la reflexión se lee directamente, y las alturas de los picos son proporcionales a las intensidades de las reflexiones que los causaron.

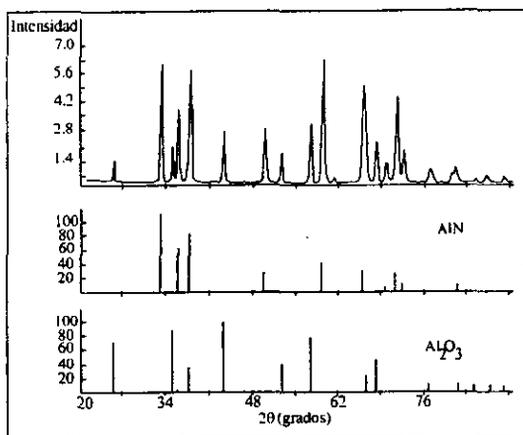


Figura 11. Gráfica de intensidad vs 2θ . Puede observarse que la muestra analizada está compuesta de una mezcla de AlN y Al_2O_3 . La identificación generalmente se hace comparando los picos característicos de cristales cuyo espectro de difracción y composición ya están determinados.

Por ser polvos cristalinos, las zeolitas presentan patrones de difracción de rayos X, que permiten caracterizar al material. Estos patrones pueden ser utilizados cualitativamente, para identificar la zeolita y detectar la existencia de formas cristalinas y cuantitativamente para determinar el grado de pureza y/o cristalinidad y los parámetros de celda unitaria.

A pesar de ser una de las técnicas más usadas tiene el inconveniente de que las determinaciones se hacen en forma relativa, por comparación de las intensidades de ciertos picos de difracción. Hay que tener mucho cuidado en la selección de los picos de difracción que se comparan, pues a ángulos bajos estos varían sensiblemente a los cambios de hidratación de la zeolita.

Esta técnica se usa durante la síntesis de zeolitas, donde pueden formarse varias fases cristalinas, ya sea simultáneamente o por transformación de una fase en otra.

MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE BARRIDO (MEB)

La microscopía electrónica de barrido¹⁵ se usa principalmente para el estudio de superficies de materiales sólidos. Esta permite observar el campo de la muestra con profundidad y con una resolución alrededor de 3 nm (30Å).

El haz de electrones que pasa por la columna al vacío se enfoca por unos lentes electromagnéticos a la superficie de la muestra (Figura 12). Los electrones originados en una fuente, tal como un filamento caliente de tungsteno, parten de ella con la misma velocidad pero siguiendo trayectorias diferentes. Al entrar a un campo magnético uniforme formado por un solenoide, siguen trayectorias helicoidales para, posteriormente, converger en un punto de la muestra observada. Este haz, que se sincroniza con el haz del tubo rayos catódicos de una pantalla, se rastrea fuera de la muestra.

La interacción entre los electrones emitidos, nombrados electrones primarios, con la muestra, producen electrones con diferentes propiedades:

1. Varios electrones primarios, dependiendo del voltaje que los acelere, penetran unos 10 μm en el sólido. Sus trayectorias cambian y van perdiendo su energía al entrar en la muestra. Si ésta es lo suficientemente delgada, algunos electrones logran atravesar el material.
2. Algunos otros interaccionan con los átomos de la superficie, por lo que hay una variación en el momento, pero no en la energía, de manera que son dispersados formando un ángulo grande con la superficie. Estos se denominan electrones elásticos retrodispersados.
3. Otros más interaccionan con los átomos de la muestra, de manera que se produce una cascada de electrones inelásticos secundarios a medida que van penetrando el material.

El barrido de electrones inelásticos secundarios, que se emite de la superficie de la muestra, se colecta por un detector de centelleo. Esta señal se usa para modular la brillantez del tubo de rayos catódicos. De esta manera, la emisión sirve para formar la imagen en la pantalla. Las diferencias en la emisión secundaria son las que permiten observar los cambios en la topografía de la superficie.

Por otro lado, si los electrones elásticos retrodispersados se colectan para formar la imagen, se observan contrastes que permiten la identificación de diferencias en la composición química dentro de un material, aunque se pierde la definición en la topografía.

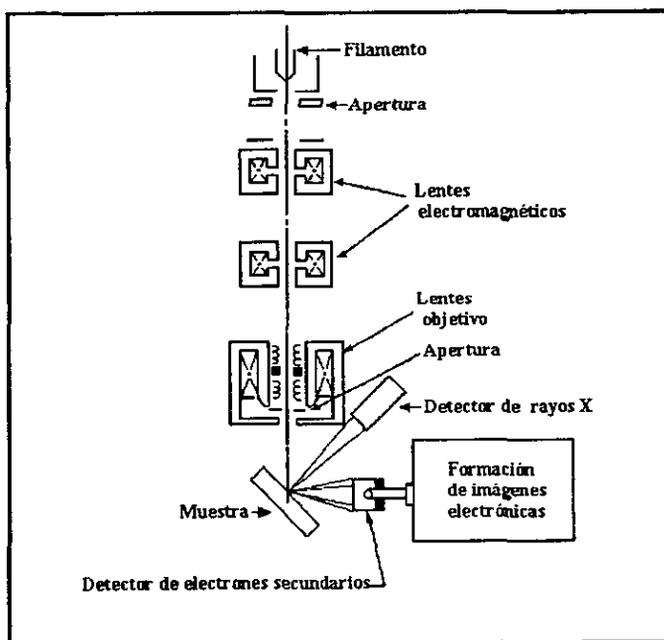


Figura 12. Diagrama del microscopio electrónico de barrido (MEB).

Además de observar microestructura y poder identificar diferencias en la composición, en el microscopio electrónico de barrido es posible hacer la llamada prueba electrónica de microanálisis. Esta prueba se usa para determinar los elementos que componen al material en una distribución microvolumétrica. Esta es la prueba más comúnmente usada conjuntamente al MEB, y se pueden analizar elementos más pesados que el boro y menos pesados que el uranio.

Cuando el material se bombardea por un haz electrónico de alta energía (10 keV-50keV), este produce radiación fluorescente de rayos X. Esta emisión se analiza dentro del instrumento, y es posible obtener el espectro de rayos X en forma directa sobre el área que ha sido bombardeada.

De esta forma es posible obtener datos cualitativos y cuantitativos de los elementos en volúmenes de $1\mu\text{m}^3$. Los datos pueden obtenerse por regiones aisladas (spot mode), a lo largo de una líneas (mode line profiling) o de un área (X-ray distribution mapping).

PICNÓMETRO Y DENSIDAD DE POLVOS

Cuando no se puede obtener un material con una masa homogénea lo suficientemente grande para encontrar de forma directa su densidad, como en el caso de polvos, se recurre al picnómetro¹⁶. Este es una pequeña botella (Figura 13) con tapón de vidrio esmerilado que termina en capilar.

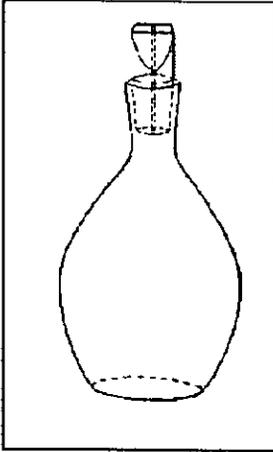


Figura 13. El picnómetro es un instrumento que permite medir densidades de materiales con masa inhomogénea, por medio de un método indirecto (comparando la densidad buscada con una ya conocida).

El método es el siguiente:

1. Se pesa la botella vacía con su tapón (M_P).
2. Se pesa la botella llena de tetracloruro de carbono, CCl_4 , (M_{CCl_4}) cuya densidad es conocida e igual a 1.584g/cm^3 .
3. La muestra se introduce a la botella y se pesa de nuevo (M_M).
4. La botella se llena parcialmente de CCl_4 y se introduce a un desecador conectado a una bomba mecánica. Se hace vacío para asegurar que no queda aire dentro de la muestra.
5. El picnómetro se saca del desecador y se llena completamente con CCl_4 y se pesa (M_T) de tal forma que el líquido llene el capilar por completo.

Definiendo

$$\begin{aligned}M_1 &= M_P + M_{CCl_4}, \\M_2 &= M_T - M_M,\end{aligned}$$

la diferencia de masa ΔM de la botella llena de CCl_4 , y la botella con CCl_4 y la muestra, que no es otra cosa que la masa de la muestra, puede escribirse como

$$\begin{aligned}\Delta M &= M_2 - M_1 \\ &= (M_P + M_{\text{CCl}_4}) - (M_T - M_M),\end{aligned}$$

pero

$$M_T = M_P + M^{\text{fr}}_{\text{CCl}_4} + M_M,$$

donde $M^{\text{fr}}_{\text{CCl}_4}$ es la masa de la fracción de tetracloruro que hay en la botella. De aquí

$$\begin{aligned}\Delta M &= (M_P + M_{\text{CCl}_4}) \\ &\quad - [(M_P + M^{\text{fr}}_{\text{CCl}_4} + M_M) - M_M] \\ \Delta M &= M_{\text{CCl}_4} - M^{\text{fr}}_{\text{CCl}_4}.\end{aligned}$$

De esta forma, el peso de la muestra queda en función del CCl_4 , por lo que el volumen de la muestra, V_M se puede escribir como

$$V_M = (M_{\text{CCl}_4} - M^{\text{fr}}_{\text{CCl}_4})/\rho_{\text{CCl}_4}.$$

y la densidad de la muestra es entonces

$$\begin{aligned}\rho_M &= M_M/V_M \\ &= \rho_{\text{CCl}_4} M_M (M_{\text{CCl}_4} - M^{\text{fr}}_{\text{CCl}_4}) \\ &= \rho_{\text{CCl}_4} M_M (M_2 - M_1).\end{aligned}$$

Por lo tanto

$$\rho_M = \rho_{\text{CCl}_4} M_M/(M_2 - M_1).$$

CAPÍTULO III. MÉTODO EXPERIMENTAL.

SÍNTESIS DE ZEOLITAS

A pesar de que las zeolitas se clasificaron en 1756, fue hasta mediados de nuestro siglo cuando comenzaron a usarse industrialmente como tamizadores moleculares, y fue entonces cuando los procesos de síntesis cobraron suma importancia. Hoy en día se conocen más de 10 000 patentes relacionadas con la síntesis de estos materiales.

Las zeolitas se sintetizan a partir de soluciones acuosas saturadas de composición apropiada, en un intervalo de temperatura que va desde 25° C a 300° C. Su naturaleza viene determinada básicamente por factores cinéticos (reacciones y orden en el que se llevan estas a cabo). Haciendo variar la composición de las soluciones y las condiciones operatorias, es posible sintetizar las zeolitas de diferentes estructuras o la misma zeolita con diferentes composiciones químicas.

Para la síntesis de la zeolita AIPO, enriquecida con Zn y Ca, se utiliza el siguiente procedimiento:

En 72 ml de agua desionizada se disuelven 18.55 g (0.182 moles) de alúmina (Al_2O_3). Por separado se disuelven 28.60 ml de ácido ortofosfórico (H_3PO_4) y 2.55g (0.016 moles) de sulfato de zinc hidratado ($ZnSO_4 \cdot H_2O$) en 72 ml de agua desionizada. Ambos se combinan y posteriormente se les agrega hidróxido de calcio ($Ca(OH)_2$). Se usa trietanolamina ($(HOCH_2CH_2)_3N$) para ajustar el pH entre los valores de 1.5 a 4.0. La solución se coloca en una mezcladora (Sybron modelo Nouva II) y se agita hasta homogeneizar. Una vez hecho esto, se mete a un autoclave (AES A modelo CV 250) para darle tratamiento hidrotérmico a 110° C en un lapso de 36 a 48 horas. Posteriormente, para deshidratarla, se mete a una mufla (Sola Basic Lindberg 847) a 80° C por 24 horas.

Factores que Intervienen en la Síntesis de Zeolitas

Existe un gran número de variables que pueden influir en la síntesis de una zeolita dada. Los principales factores son:

1. Naturaleza de los reactivos
 - a) agua, tanto para el proceso hidrotérmico como la que forma parte de la estructura,
 - b) naturaleza y fuente de los elementos utilizados como materia prima,
 - c) agregados usados para lograr la cristalización, no siempre necesarios.
2. Modo de preparación de la mezcla reaccionante.
3. Tiempo de maduración, necesaria sólo en algunas especies.
4. Sembrado si así se requiere.
5. Temperatura de cristalización entre 85° C y 300° C.
6. Presión, generalmente autógena de saturación de vapor de agua.

7. Agitación, necesaria en la mayoría de las especies.
8. Tiempo de reacción.

En resumen, puede decirse que la cristalización de zeolitas es debida a una alta reactividad de las materias primas, una elevada concentración cationes de compensación y una gran superficie de actividad dada por el diminuto tamaño de partícula de las fases sólidas involucradas.

VARIABLES EXPERIMENTALES

Este trabajo considera la variación de pH, agitación y tiempo de reacción, por lo que a continuación se habla en detalle de estos factores.

pH. El concepto de pH fue introducido en química para cuantificar el grado acidez o basicidad de las soluciones acuosas^{17, 18}.

Todas las soluciones acuosas contienen un número de iones libres H^+ y OH^- tales que el producto de estos números es una constante k_e (constante de Kohlraush) que es del orden de 10^{14} a $23^\circ C$

$$[H]^+ \times [OH]^- = k_e.$$

Puesto que en el agua hay una disolución equitativa de H^+ y OH^- (ambas del orden de 10^7) se toma como una solución neutra. Cuando existe una mayoría de OH^- la solución se llama básica y cuando los H^+ son mayoría, se denomina ácida.

Por convención el pH se toma como función de los iones H^+ y se define como

$$pH = -\log [H]^+ = \log(1/[H]^+).$$

Por lo que $[H]^+ = 10^{-pH}$.

Así que si el valor de pH es menor a 7 la solución es ácida, si es mayor a 7 es básica y si es igual a siete es neutra.

Para este trabajo se utilizó un medidor de pH digital ORION modelo 520 A, con electrodo de vidrio y buffer de referencia.

Agitación. En la síntesis de estas zeolitas la agitación es necesaria, ya sea para facilitar la reacción o para mantener una temperatura homogénea en el sistema. En este trabajo se varió el tiempo de agitación. La agitación de la solución se logró empleando una mezcladora con agitadores magnéticos (Sybron modelo Nouva II).

Proceso hidrotérmico. Se define como proceso hidrotérmico aquel en el cual la mezcla reaccionante se mantiene en un ambiente con condiciones de humedad y temperatura específicos. El proceso hidrotérmico puede determinarse por tres variables que son: el tiempo que se deja la mezcla en dicho ambiente, la temperatura y la presión que alcanza. Para este trabajo, las dos últimas variables se encuentran fijas, de modo que sólo se varía el tiempo.

El tiempo del proceso hidrotérmico que se le da a la solución está relacionado con el grado de cristalinidad. Dependiendo de la zeolita que se desee sintetizar este varía de algunos minutos a varios meses. Sin embargo, si el tiempo no es el adecuado, pueden aparecer fases cristalinas, desde las menos hasta las más estables. Esto constituye una dificultad suplementaria en la obtención de fases puras ya que una segunda o tercera fase puede formarse antes de que la primera pueda generarse.

Para este trabajo se escogieron los siguientes valores de dichos parámetros:

- A) *El grado de acidez de la solución (pH).* Este puede variarse agregando trietanolamina ($(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$) en la solución. Para este trabajo se tomaron valores de 1.50, 2.00, 2.50, 3.0, 3.50, 4.00, 5.00 y 6.00.
- B) *Tiempo de agitación de la solución.* La agitación se hace a través de una mezcladora con agitador magnético. Se tomaron tiempos de 5, 10, 15 y 20 minutos
- C) *Tiempo del proceso hidrotérmico.* Las soluciones se sintetizan el autoclave tomando tiempos de 24, 36, 48, 72 y 98 horas
- D) *Cantidad de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ agregada.* En este trabajo se enriqueció a la zeolita agregando sulfato de zinc hidratado ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) e hidróxido de calcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$). Se mantuvo la cantidad de sulfato de zinc constante y se varió la cantidad de ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) en 0.50, 0.60, 0.90, 1.10, 1.50 y 1.70 gramos.

Cabe mencionar que para cada uno de los experimentos el resto de los parámetros se mantuvo constante (Capítulo IV).

MÉTODOS PARA LA CARACTERIZACIÓN FÍSICO QUÍMICA DE LAS ZEOLITAS AIPO

Puesto que en la formación de zeolitas intervienen una gran cantidad de factores, es posible notar cambios de cristalinidad al hacer alguna modificación en estos. Para este trabajo se hicieron variaciones en pH, tiempo de agitación, tiempo de reacción y concentración de hidróxido de calcio. *En total se sintetizaron 23 zeolitas diferentes.* Cabe señalar que todas estas muestras fueron pulverizadas en un mortero de cerámica antes de ser analizadas.

Para la caracterización de estas muestras se emplearon diferentes métodos:

● Difracción de rayos X

Se obtuvieron los espectros de difracción por rayos X (difractómetro de polvos Siemens D5000) para determinar los elementos constitutivos de cada una de las zeolitas obtenidas.

A partir de los espectros de difracción se puede medir la cristalinidad relativa de cada una de las muestras utilizando un paquete computacional llamado DIFRACCT, que pertenece al software del difractómetro. Esto se logra de la siguiente forma:

1. Se mide el área bajo la curva de los espectros.
2. Después, el software permite eliminar una parte de esta área, midiendo sólo el área bajo los picos del espectro. Esto proporciona la contribución de la parte cristalina en la muestra.
3. Se hace la diferencia entre el valor del área completa y el área bajo los picos, esta es la cantidad de material amorfo dentro de la muestra, por lo que es fácil encontrar la razón entre la cantidad de materia cristalina y amorfa dentro de cada uno de los especímenes.

● Microscopía electrónica de barrido

Se usó un microscopio electrónico de barrido (LEICA Cambridge stereoscan 440) para determinar la microestructura de los polvos obtenidos. De las fotos obtenidas se midió tamaño de partícula y se determinó su forma.

● Densidad

Se determinó la densidad de polvos con un picnómetro empleando tetracloruro de carbono.

CAPÍTULO IV RESULTADOS

A) VARIACIÓN EN EL GRADO DE ACIDEZ DE LA SOLUCIÓN (pH).

Se varió el grado de alcalinidad de la solución en un rango de 1.50 hasta 6.00. El tiempo de agitación se fijó en 15 minutos, el tiempo de reacción (proceso hidrotérmico) en 48 horas y son zeolitas no enriquecidas con calcio.

La Tabla 5 muestra los valores de cristalinidad obtenidos para cada muestra. La Figura 14 muestra los espectros de difracción de algunas de estas zeolitas: a) p H de 1.50 b) p H de 3.00, c) pH de 4.00 y d) pH de 6.00

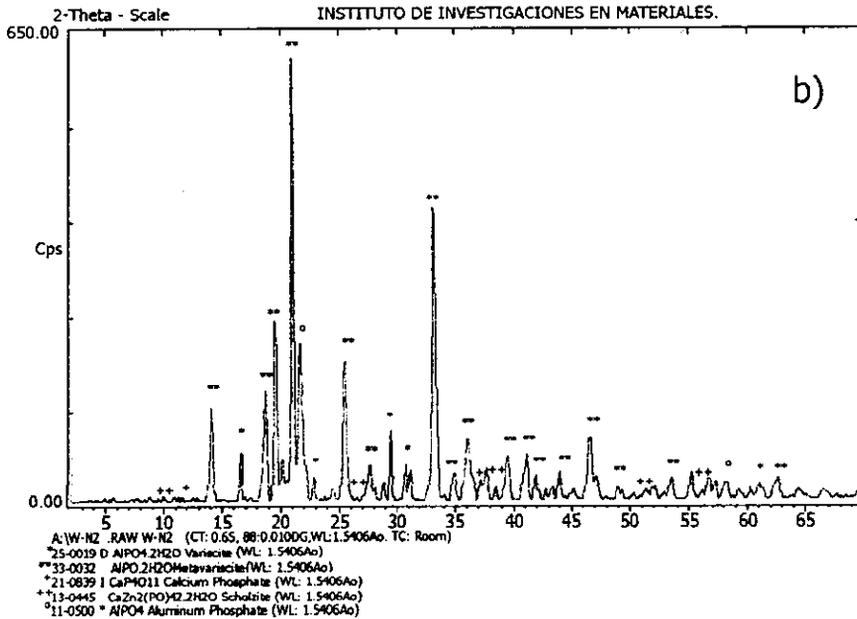
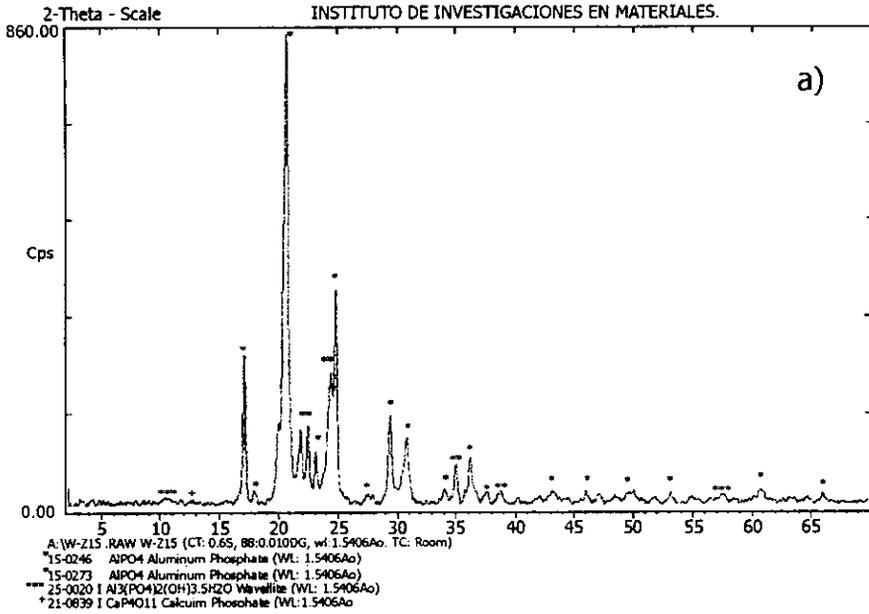
Tabla 5. Datos de cristalinidad relativa de las muestras en donde se hizo variación de la concentración de hidróxido de calcio.

pH	Contribución de material amorfo y cristalino	Contribución de material cristalino	Contribución de material amorfo	Relación cristalino/amorfo
1.50	1418.72	512.15	906.57	0.57
2.00	1500.04	548.28	998.96	0.55
2.50	1412.74	501.08	911.66	0.56
3.00	2335.53	1280.18	1055.35	1.21
3.50	1511.37	292.01	1219.36	0.24
4.00	1225.52	888.65	366.87	0.41
5.00	643.49	191.88	451.61	0.30
6.00	1278.08	205.64	1072.44	0.19

La Tabla 6 muestra los valores calculados para la densidad de polvo de cada una de estas muestras.

Tabla 6. Medida de la densidad para las diferentes zeolitas.

pH	Densidad de la zeolita (g/cm ³)	pH	Densidad de la zeolita (g/cm ³)
1.50	2.25±0.02	3.50	2.53±0.05
2.00	2.48±0.02	4.00	2.50±0.03
2.50	2.50±0.03	5.00	2.51±0.03
3.00	2.18±0.05	6.001	2.80±0.05



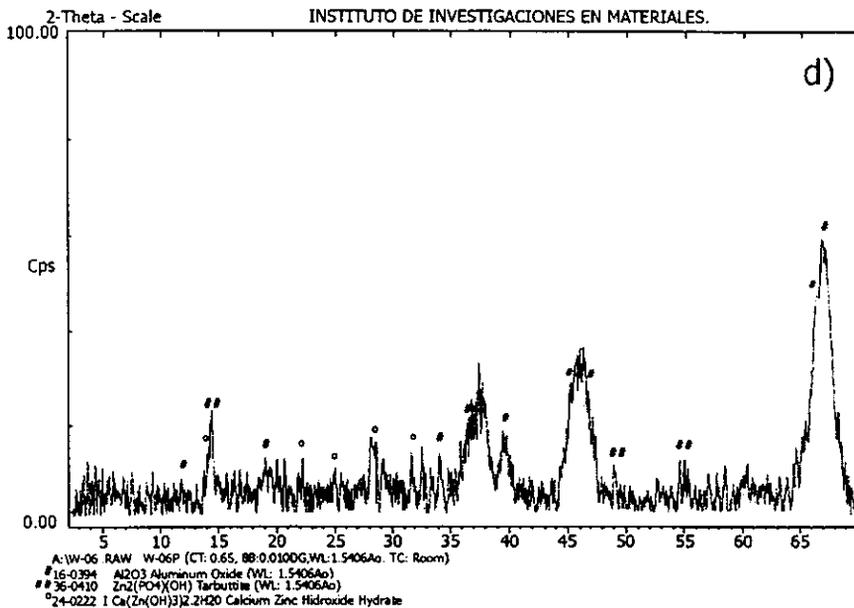
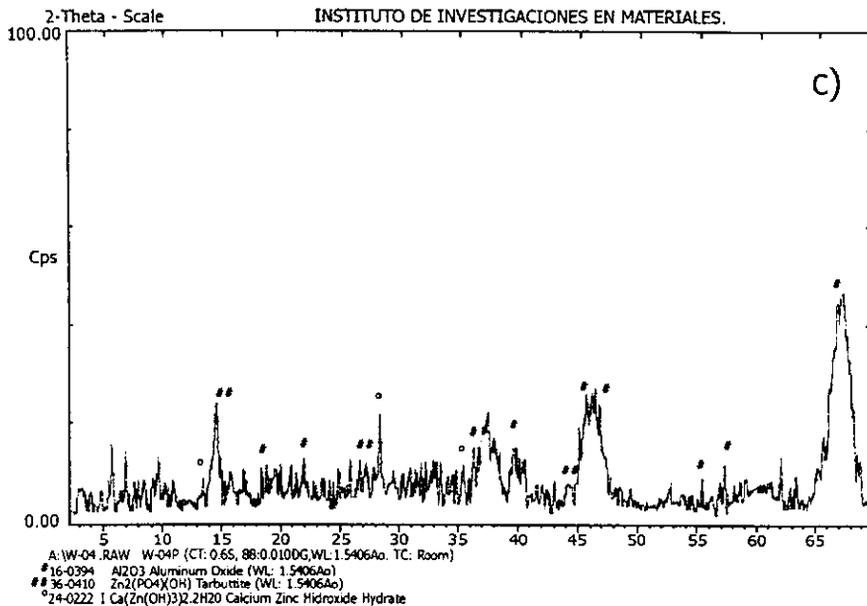
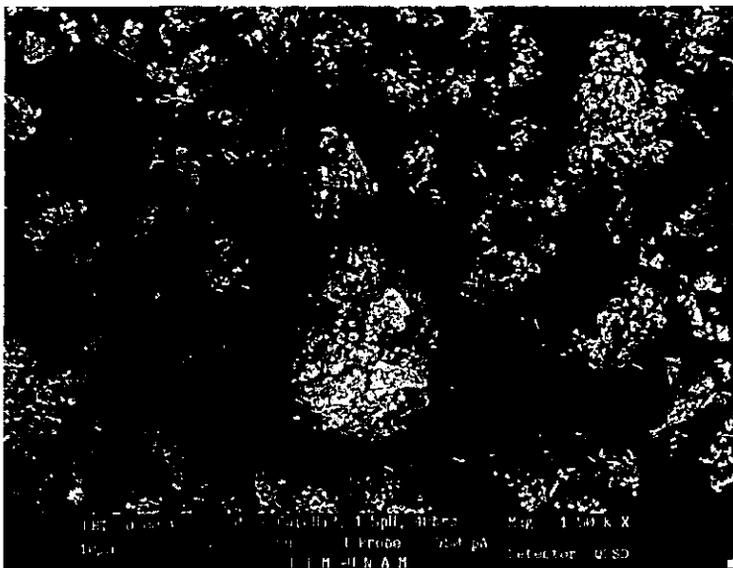
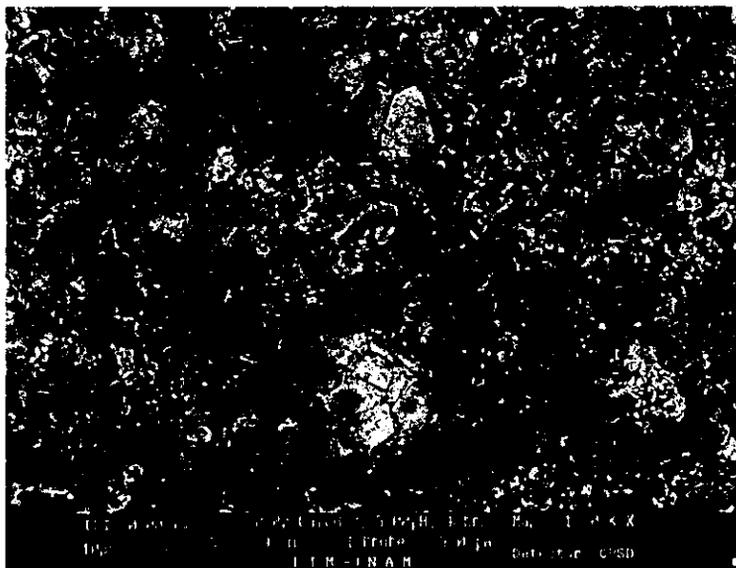


Figura 14. Espectros de difracción de las zeolitas con soluciones a: a) pH de 1.50 b) pH de 3.00, c) pH de 4.00 y d) pH de 6.

Las Fotografías 1 y 2 muestran la microestructura de las muestras sintetizadas en un medio con pH de 1.50 y 3.00 respectivamente.



Fotografía 1. Microestructura de la muestra sintetizada en un medio de 1.50 pH



Fotografía 2. Microestructura de la muestra sintetizada en un medio de 3.00 pH

En la Tabla 7 se muestran los tamaños de las partículas y de los cúmulos formados.

Tabla 7. Tamaños de partícula y de cúmulos de las muestras con variación de alcalinidad.

pH	Intervalo de tamaño de partícula (μm)	Intervalo de tamaños de cúmulos (μm)
1.50	(10, 14) \pm 1	(25, 660) \pm 1
2.00	(10, 15) \pm 1	(18, 560) \pm 1
2.50	(8.5, 15.3) \pm 0.1	(15.3, 320.5) \pm 0.1
3.00	(12.61, 18.25)\pm0.01	(20.59, 183.27)0.01
3.50	(9.0, 13.3) \pm 0.9	(10.0, 31.1) \pm 0.9
4.00	(10.6, 21.3) \pm 0.9	(19.3, 49.3) \pm 0.9
5.00	(12.5, 25.0) \pm 0.5	(17.5, 53.5) \pm 0.5
6.00	(13.3, 24.9) \pm 0.13	(12.5, 59.9) \pm 0.13

B) VARIACIÓN EN EL TIEMPO DE AGITACIÓN DE LA SOLUCIÓN

Las soluciones se agitaron con un agitador magnético. Se varió el tiempo de agitación en un rango de 5 a 20 minutos. El pH se fijó en 3.00, el tiempo de reacción (proceso hidrotérmico) en 48 horas y son zeolitas no enriquecidas con Ca.

La Tabla 8 muestra los valores de cristalinidad obtenidos para cada muestra. En la Figura 15 se presentan los espectros de difracción de algunas muestras: a) 15 minutos y b) 20 minutos.

Tabla 8. Datos de cristalinidad relativa de las muestras en donde se hizo variación en el tiempo de agitación.

Tiempo de agitación (minutos)	Contribución de material amorfo y cristalino	Contribución de material cristalino	Contribución de material amorfo	Relación cristalino/amorfo
5.0	1292.05	324.30	967.75	0.33
10.0	1480.56	494.46	986.10	0.50
15.0	2335.53	1280.18	1055.35	1.21
20.0	2335.53	1280.18	1055.35	1.01

La Tabla 9 muestra los valores calculados para la densidad de polvo de cada una de estas muestras.

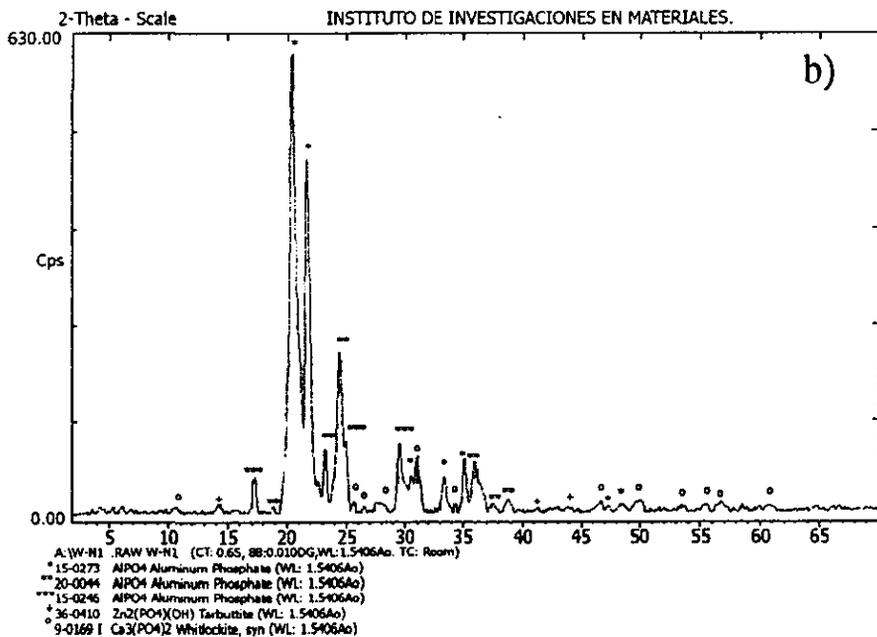
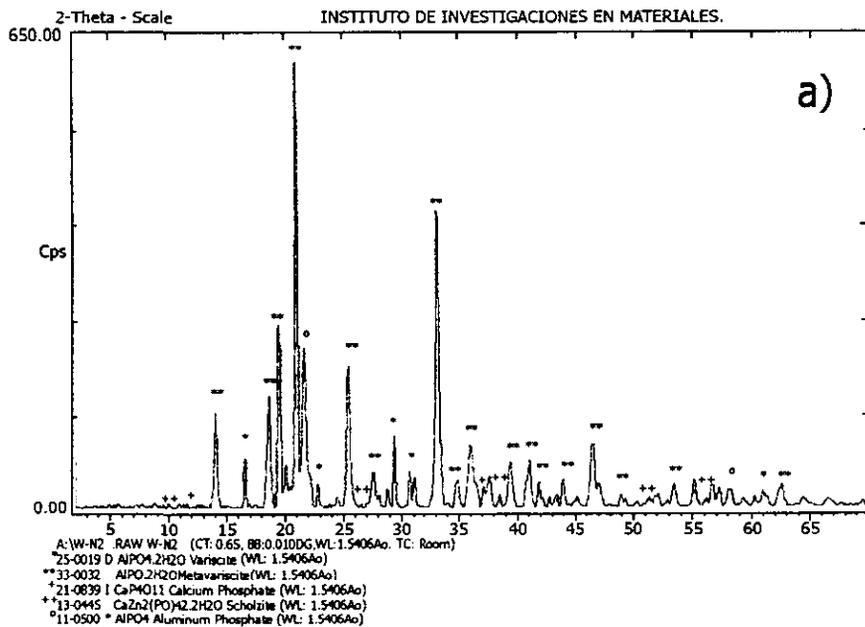
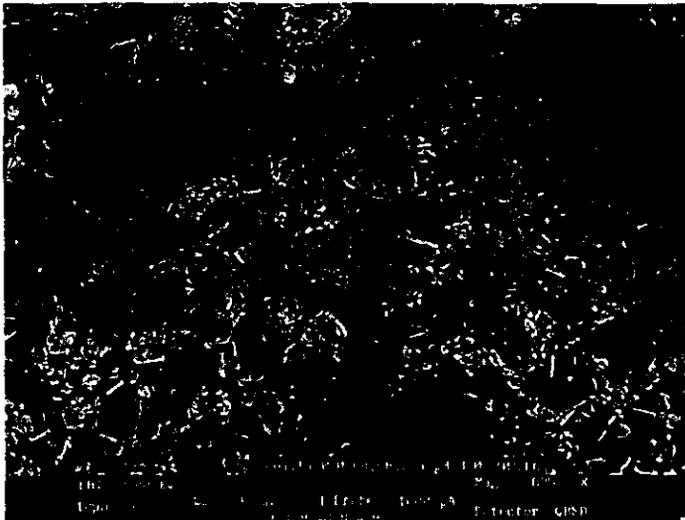


Figura 15. Espectros de difracción de las zeolitas con tiempo de agitación de sus soluciones: a) 15 minutos y b) 20 minutos.

Tabla 9. Medida de la densidad para las diferentes zeolitas.

Tiempo de agitación (minutos)	Densidad de la zeolita (g/cm^3)
5.0	2.52 ± 0.03
10.0	2.45 ± 0.05
15.0	2.18 ± 0.03
20.0	2.20 ± 0.03

La Fotografía 3 muestra la microestructura de las muestras sintetizadas en un medio con 20 minutos de agitación.



Fotografía 3. Microestructura de la muestra sintetizada en un medio con 20 minutos de agitación.

En la Tabla 10 se muestran los tamaños de las partículas y de los cúmulos formados.

Tabla 10. Tamaños de partícula y de cúmulos de las muestras con variación de alcalinidad.

Tiempo de agitación (min)	Intervalo de tamaño de partícula (μm)	Intervalo de tamaños de cúmulos (μm)
5.0	(20.2, 35.5) ± 0.2	(21.5, 52.3) ± 0.2
10.0	(28, 40) ± 2	(30, 60) ± 2
15.0	(12.61, 18.25) ± 0.01	(20.59, 183.27) ± 0.01
20.0	(18.88, 63.28) ± 0.01	(37.19, 94.49) ± 0.01

C) VARIACIÓN EN EL TIEMPO DE PROCESO HIDROTÉRMICO

Las soluciones se colocaron en un autoclave. Se varió el tiempo de proceso hidrotérmico en un rango de 24 a 98 horas. El pH se fijó en 3.00, el tiempo de agitación fue de 15 minutos y son zeolitas no enriquecidas con Ca.

La Tabla 11 muestra los valores de cristalinidad obtenidos para cada muestra. En la Figura 16 se presentan los espectros de difracción de algunas muestras: a) 24 horas, b) 48 horas c) 72 horas y d) 98 horas.

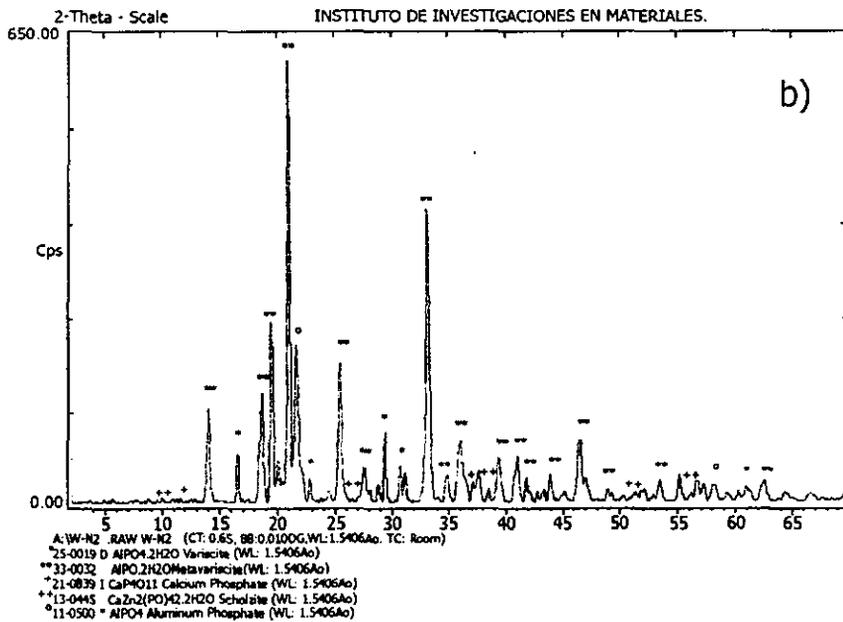
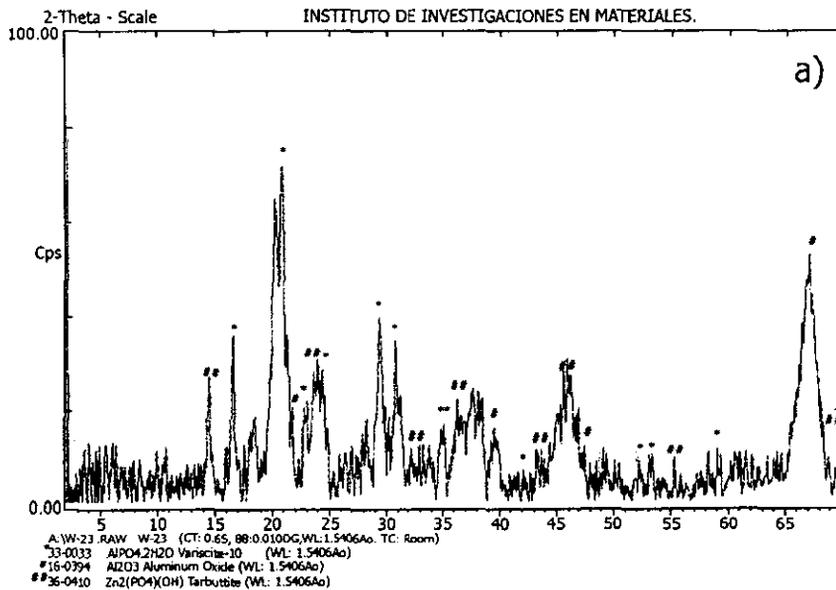
Tabla 11. Datos de cristalinidad relativa de las muestras en donde se hizo variación del tiempo de proceso hidrotérmico.

Tiempo de proceso hidrotérmico (hrs)	Contribución de material amorfo y cristalino	Contribución de material cristalino	Contribución de material amorfo	Relación cristalino/amorfo
24	1271.53	446.24	825.29	0.54
36	1330.59	442.32	888.27	0.50
48	2335.53	1280.18	1055.35	1.21
72	1343.56	379.97	963.59	0.39
98	1299.61	504.90	794.71	0.64

La Tabla 12 muestra los valores calculados para la densidad de polvo de cada una de estas muestras.

Tabla 12. Medida de la densidad para las diferentes zeolitas.

Tiempo de proceso hidrotérmico (hrs)	Densidad de la zeolita (g/cm ³)
24	2.53±0.05
36	2.50±0.03
48	2.18±0.05
72	2.48±0.02
98	2.50±0.02



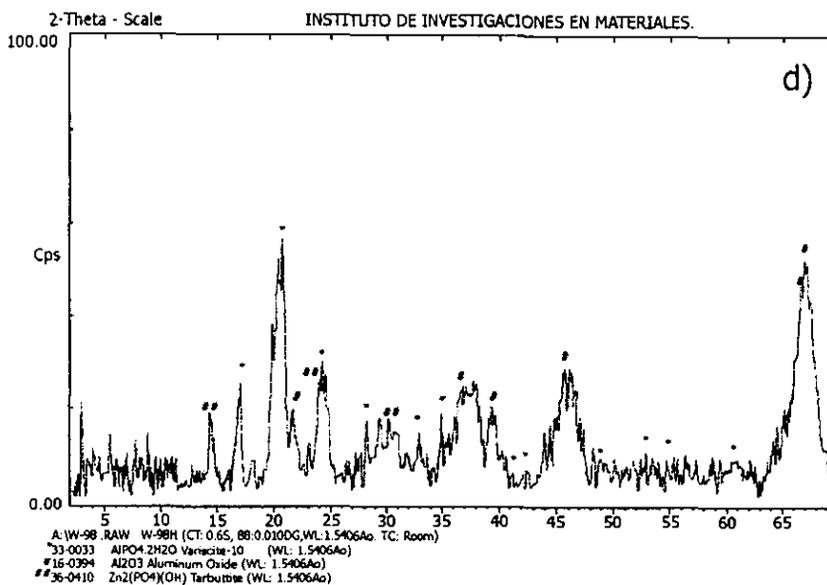
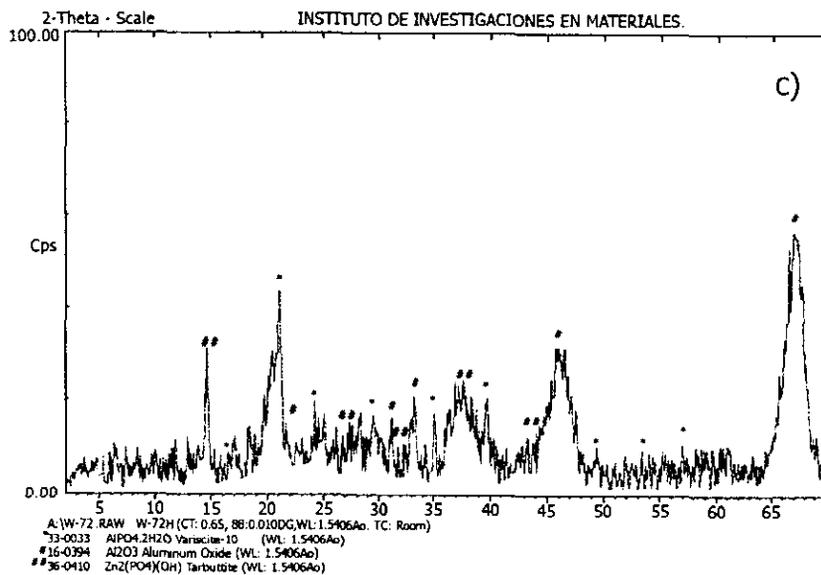
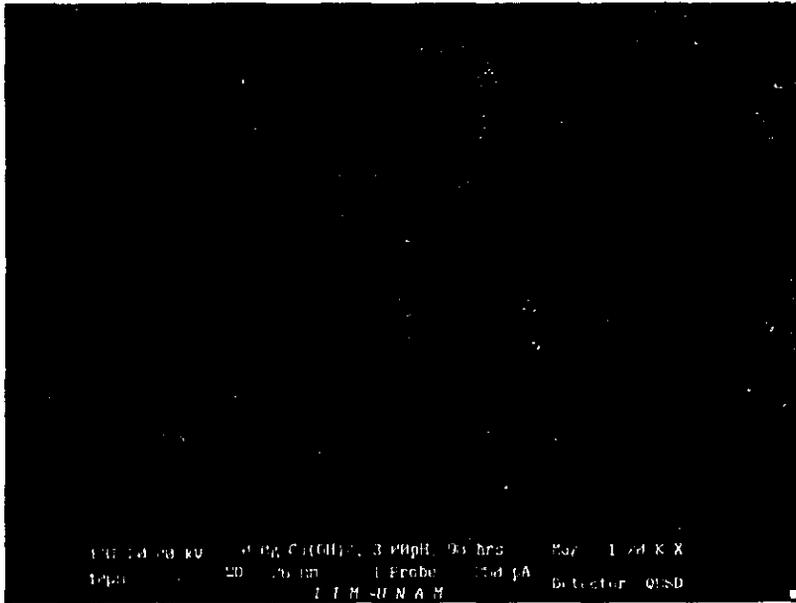


Figura 16. Espectros de difracción de las zeolitas con soluciones a: a) 24 horas, b) 48 horas, c) 72 horas d) 98 horas

La Fotografía 4 muestra la microestructura de la muestra con un proceso hidrotérmico de 98 horas.



Fotografía 4. Microestructura de la muestra con 98 horas de tratamiento hidrotérmico

En la Tabla 13 se muestran los tamaños de las partículas y de los cúmulos formados.

Tabla 13. Tamaños de partícula y de cúmulos de las muestras con variación en el tiempo de proceso hidrotérmico

Tiempo de proceso hidrotérmico (hrs)	Intervalo del tamaño de partícula (μm)	Intervalo del tamaño de cúmulos (μm)
24	(7.94, 19.78) ± 0.13	(38.52, 50.1) ± 0.13
36	(9.41, 63.28) ± 0.13	(31.15, 47.45) ± 0.13
48	(12.61, 18.25)± 0.01	(20.59, 183.27)± 0.01
72	(10.5, 28.0) ± 0.5	(14.0, 50.0) ± 0.5
98	(12.5, 25.0) ± 0.13	(12.5, 48.9) ± 0.13

D) VARIACIÓN EN LA CONCENTRACIÓN DE HIDRÓXIDO DE CALCIO (Ca(OH)₂)

Se varió la concentración de hidróxido de calcio en un rango de 0.50g hasta 1.70g. El pH se fijó en 3.00, el tiempo de agitación en 15 minutos y el tiempo de reacción (proceso hidrotérmico) en 48 horas.

La Tabla 14 muestra los valores de cristalinidad obtenidos para cada muestra. En la Figura 17 se presentan los espectros de difracción para concentraciones de: a) 0.5g, 1.1g, 1.5g, 1.7g de hidróxido de calcio.

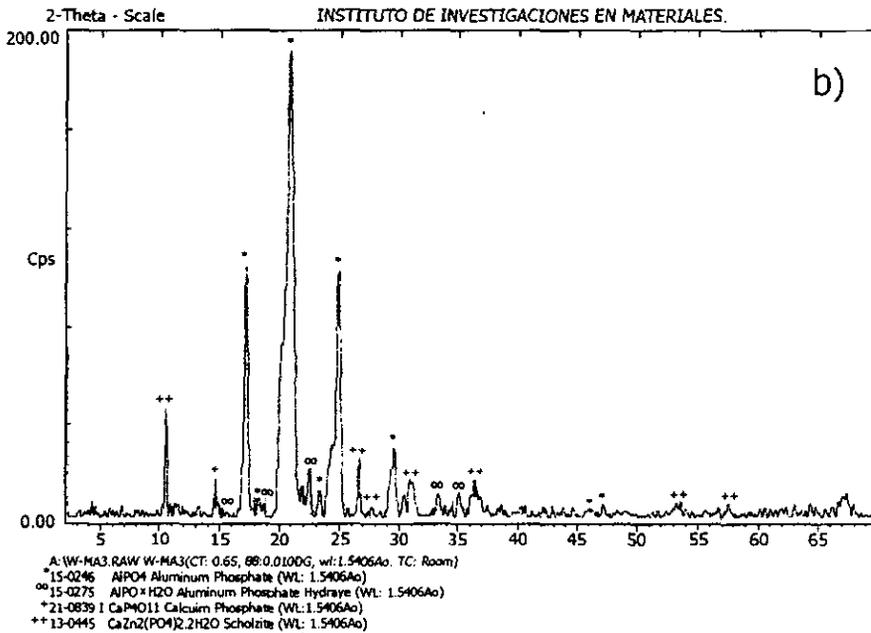
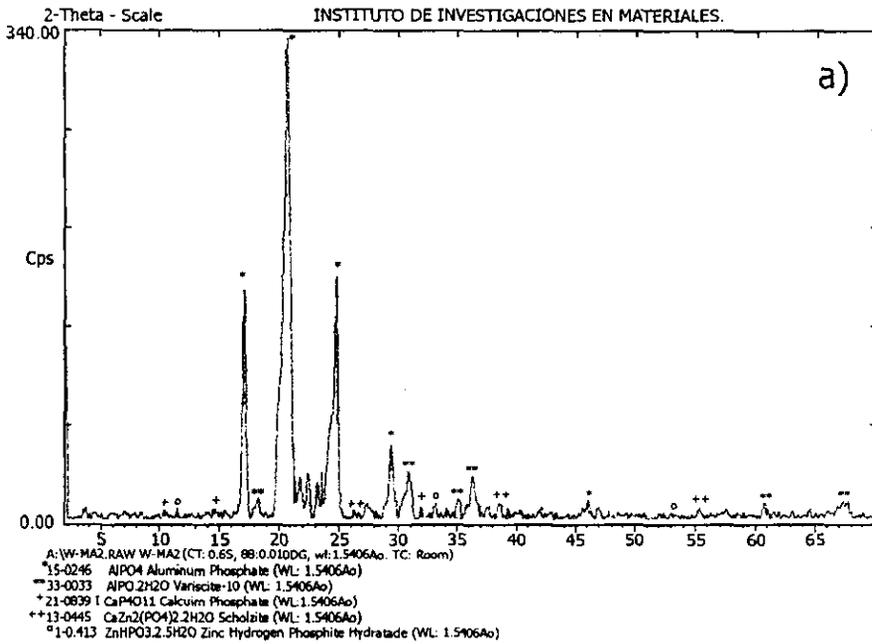
La Tabla 15 muestra los valores calculados para la densidad de polvo de cada una de estas muestras.

Tabla 14. Datos de cristalinidad relativa de las muestras en donde se hizo variación de la concentración de hidróxido de calcio.

Ca(OH) ₂ agregada a la solución (g)	Contribución de material amorfo y cristalino	Contribución de material cristalino	Contribución de material amorfo	Relación cristalino/amorfo
0.50	1625.95	895.27	730.68	1.22
0.75	1907.86	1173.29	734.57	1.60
0.90	936.88	464.27	472.61	1.48
1.10	1761.91	1139.22	622.69	1.83
1.50	1571.58	1033.80	537.78	1.92
1.70	1817.96	1087.72	730.24	1.67

Tabla 15. Medida de la densidad para las diferentes zeolitas.

Ca(OH) ₂ agregada a la solución (g)	Densidad de la zeolita (g/cm ³)
0.50	2.16±0.06
0.75	2.18±0.02
0.90	2.18±0.06
1.10	2.22±0.03
1.50	1.70±0.005
2.26	2.24±0.02



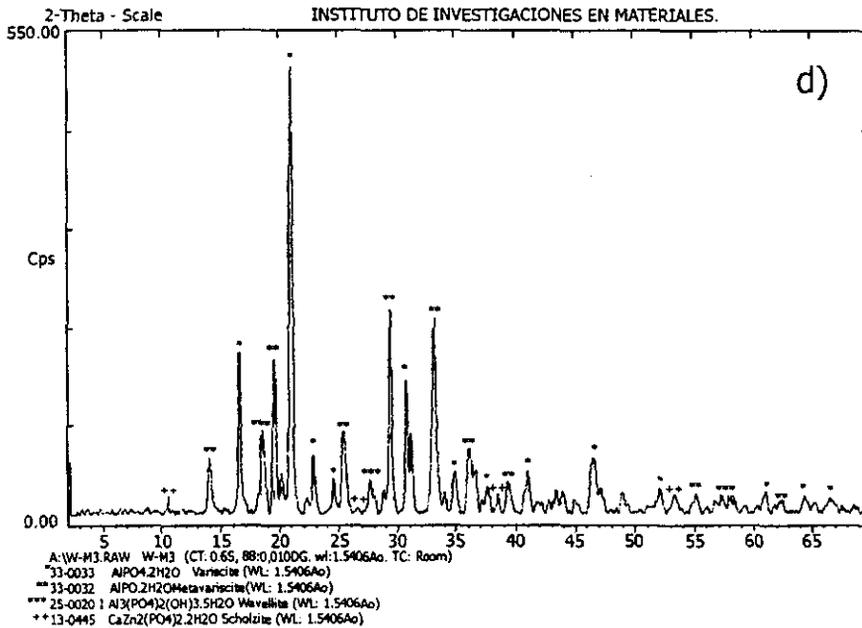
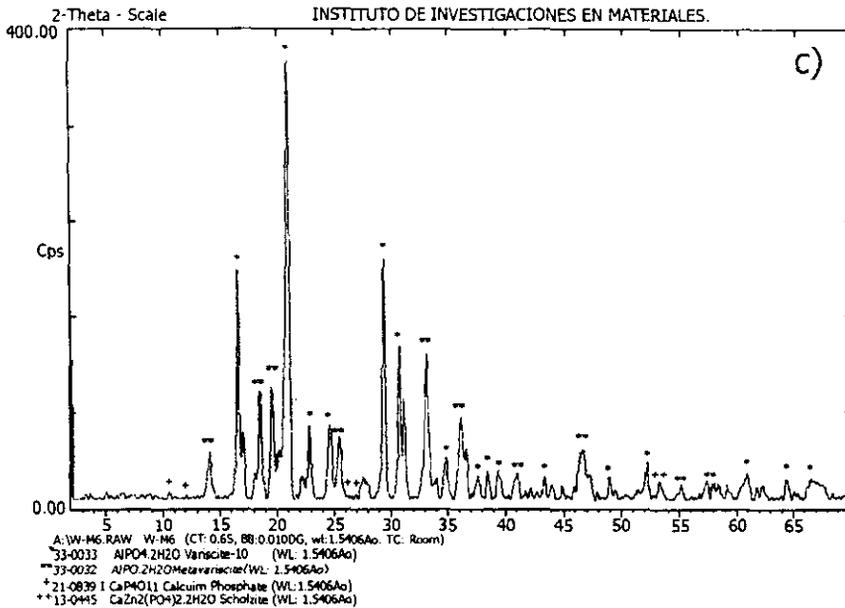


Figura 17. Espectros de difracción de las zeolitas con: a) 0.50g b) 1.1, c) 1.50 y d) 1.70 de $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

En la Tabla 16 se muestran los tamaños de las partículas y de los cúmulos formados.

Tabla 16. Tamaños de partícula y de cúmulos de las muestras con variación en la concentración de hidróxido de calcio

Concentración de (Ca(OH) ₂) (g)	Intervalo de tamaño de partícula (μm)	Intervalo de tamaño de cúmulos (μm)
0.50	(11.7, 20.3) \pm 0.05	(22.9, 47.9) \pm 0.05
0.75	(16.3, 22.9) \pm 0.03	(23.6, 53.3) \pm 0.03
0.90	(18.4, 34.2) \pm 0.2	(30.8, 50.2) \pm 0.2
1.10	(15.60, 20.25) \pm 0.05	(20.70, 120.25) \pm 0.05
1.50	(19.0, 24.2) \pm 0.05	(20.2, 145.9) \pm 0.05
1.70	(18.2, 22.2) \pm 0.05	(21.4, 118.6) \pm 0.05

CAPÍTULO V DISCUSIÓN Y ANÁLISIS

A) VARIACIÓN EN EL GRADO DE ACIDEZ DE LA SOLUCIÓN (pH)

De la Tabla 5 se puede observar que la cristalinidad relativa varía en un intervalo amplio, de hecho, se obtiene que la variación máxima es de aproximadamente un 84%. Sin embargo, para valores fijos de los otros parámetros, se encuentra que a un pH de 3.00 hay un valor máximo de cristalinidad, que es de alrededor del 55%. Para pH menores a 3.00 el grado de cristalinidad es relativamente alto comparado con los presentados en las muestras cuyo pH es mayor o igual a 3.5, en donde la mayor parte del material es amorfo.

En los difractogramas a), b), c) y d) de la Figura 14 se observa que, en todos los casos, se presentan varias fases cristalinas de los AlPO, como es el caso de la variscita, metavariscita y la wavelita (Apéndice II), además de algunos fosfatos de zinc y de calcio (tarbutita, scholzita, whitloqkita).

Cabe señalar, que aunque estas muestras no fueron enriquecidas con calcio, este existe en pequeñas cantidades debido a que en el proceso hidrotérmico se utiliza agua corriente, que no está libre de elementos minerales, entre ellos algunos óxidos de calcio.

Las intensidades de todos los espectros son variables, pues mientras que para pH menor o igual a 3.00 los picos más grandes tienen alturas de hasta 850 cuentas por segundo, en los espectros de las muestras con pH mayores a 3.00 las intensidades no superan las 100 cuentas por segundo, lo que es otro indicativo de su condición amorfa. Es claro, además, que para las muestras con pH menor o igual a 3.00, los picos dominantes son de fases AlPO, mientras que para las otras, son los de óxido de aluminio.

De la Tabla 6 se obtiene que la muestra con pH 3.00 tiene un valor mínimo de densidad, lo que implica que es la más porosa de estas muestras.

Con el microscopio electrónico de barrido es posible observar las formas cristalinas de las muestras obtenidas. En ellas existen varios tipos de cristales, pero, en la gran mayoría de las muestras pueden encontrarse los poliedros y los cúmulos de poliedros característicos de los AlPO-CHA (Fotografías 1 y 2). El resto del material presenta formas granulares de menor tamaño (debido a la presencia del calcio), y en algunos casos, se encuentran grandes placas de óxido de aluminio.

El tamaño de partícula es muy semejante para todos los valores de pH variados, mientras que el tamaño de los cúmulos formados comienza a crecer en pH 3.00, alcanzando sus mayores tamaños a grados más ácidos (Tabla 7).

Debido a todos estos resultados, se eligió un pH de 3.00 fijo para el resto de las muestras.

B) VARIACIÓN EN EL TIEMPO DE AGITACIÓN DE LA SOLUCIÓN.

La variación máxima de los datos de la Tabla 8 es del 67%, lo que implica una gran diferencia entre los valores mínimo y máximo. Sin embargo se observa, para valores fijos de los otros parámetros, que a 15 minutos se obtiene la mayor cantidad de polvo cristalino, cuyo porcentaje es de alrededor del 68%. Para tiempos muy cortos, como es el caso de 5 y 10 minutos, el material es casi en su totalidad amorfo.

En las muestras de 15 y 20 minutos pueden encontrarse aluminofosfatos y fases variscita y metavariscita además de algunos fosfatos de zinc y de calcio, mientras que para las muestras con 5 y 10 minutos de agitación se encuentra predominantemente óxido de aluminio, que es uno de los reactivos utilizados. Las intensidades varían drásticamente: los incisos a) y b) de la Figura 15 muestra los espectros de las muestras a 15 y 20 minutos, cuyos picos tienen alturas máximas hasta de 640 cuentas por segundo, pero para los otros tiempos las intensidades no superan las 100 cuentas por segundo, lo que implica que son materiales amorfos. Para las muestras de 15 y 20 minutos los picos dominantes son de fases AlPO, mientras que para las otras dos son los de óxido de aluminio. Nuevamente, en todas las muestras, se encuentran rastros de algunos fosfatos de calcio.

De la Tabla 9 puede verse fácilmente que existe un valor mínimo de la densidad, que corresponde a 15 minutos de agitación y a un pH de 3.00, al igual que en la variación de pH.

El estudio de la microestructura de las muestras arroja que el menor tamaño de partícula y el mayor tamaño de cúmulo es para un tiempo de agitación de 15 minutos (Tabla 10). Sin embargo, tanto para 15 como para 20 minutos el tipo de estructura es el mismo: partículas y cúmulos característicos del AlPO-CHA, gránulos de fosfato de calcio y alguna placas de óxido de aluminio (Fotografías 2 y 3).

De todo lo anterior se decidió usar un tiempo de agitación de 15 minutos, fijo, para muestras sucesivas.

C) VARIACIÓN EN EL TIEMPO DE PROCESO HIDROTÉRMICO

De la Tabla 11 y del análisis de los espectros de difracción (Figura 16) se puede ver que para valores fijos de los otros parámetros, el mayor grado de cristalinidad se obtiene para 48 horas y es de alrededor de 55%. Aquí la variación máxima es del 67%, por lo que nuevamente el intervalo de cristalinidad es muy amplio. Sin embargo, en este caso el valor más cercano al máximo es un poco mayor a la mitad de este, y el resto no supera al 50% del máximo, por lo que puede decirse que estas muestras son en su mayoría amorfas.

Los difractogramas a), b) c) y d) de la Figura 16 revelan la presencia de aluminofosfatos y fases variscita y metavariscita además de algunos fosfatos de zinc y de calcio. Sin embargo, es clara la presencia de óxido de aluminio para las muestras con tiempos menores y mayores a 48 horas, como en el caso de a) y b), lo que implica la precipitación del reactivo, impidiendo la formación de los cristales.

En cuanto a las intensidades, el espectro b) (48 horas), es el único que presenta picos con altura máxima de alrededor de 640 cuentas por segundo, mientras que para el resto de espectros los picos máximos no supera las 100 cuentas por segundo, así que son un material bastante amorfo. Nuevamente, los picos dominantes para 48 horas son de fases AIPO, mientras que para el resto de las muestras son los de óxido de aluminio.

De la Tabla 12 se puede observar que para 48 horas el valor de densidad es menor que para las otras muestras, lo que evidentemente implica que es mucho más porosa que el resto.

De nuevo, de la Tabla 13 se obtiene que los cúmulos de mayor tamaño corresponden a la muestra obtenida a 48 horas de proceso hidrotérmico. El tamaño de partícula es muy parecido en todos los casos, pero la forma no, pues sólo en la muestra a 48 horas se observan las formas características AIPO-CHA, mientras que en el resto dominan las placas de gran tamaño de óxido de aluminio (Fotografías 2 y 4).

D) VARIACIÓN EN LA CONCENTRACIÓN DE HIDRÓXIDO DE CALCIO

De la Tabla 14 se obtiene que para la muestra con 1.5 gramos de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, agregado, el valor de la cristalinidad es mayor. Si embargo, todos estos valores son muy superiores a los anteriormente obtenidos. La variación máxima es del 36%, muy inferior a las anteriores, lo que implica que el óxido de calcio permite una mayor cristalización en las muestras. Cabe mencionar, que para estas muestras se eligieron los parámetros de acidez, tiempo de agitación y tiempo de proceso hidrotérmico que anteriormente habían arrojado un mayor grado en la cristalinidad, por lo que era de suponerse que las muestras fueran altamente cristalinas.

Todos los espectros de la Figura 17 presentan intensidades diferentes, cuyas alturas máximas van desde 200 (inciso b) hasta casi 550 cuentas por segundo (inciso d). Sin embargo, los picos dominantes en todas las muestras son de AIPO-CHA, y en ninguna de ellas existe contribución de óxido de aluminio.

La mayor densidad de $2.26\text{g}/\text{cm}^3$ se obtiene para 1.5g de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, mientras que para 0.5g de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ la densidad es de $2.16\text{g}/\text{cm}^3$ (Tabla 15). Sin embargo, dado el valor de las incertidumbres, puede decirse que todas las muestras presentan densidades parecidas, y no hay alguna que sobresalga de las otras, como en casos anteriores, así que todas son igualmente porosas.

De acuerdo al análisis de las microfotografías (Fotografías 5 y 6), se observa que las estructuras de las diferentes zeolitas obtenidas son muy parecidas entre sí, pues las formas de las

partículas y de los cúmulos son similares en todos los casos, los característicos de las AlPO-CHA. Sin embargo, aunque no es notable una variación en el tamaño de partícula, en el de los cúmulos sí, ya que, al parecer, el tamaño de cúmulo crece a mayor concentración de hidróxido de calcio (Tabla 16). Los mayores cúmulos obtenidos corresponden a una concentración de 1.5 g de Ca(OH)₂ mientras que los más pequeños corresponden a 0.5g de Ca(OH)₂.

**ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA**

CONCLUSIONES

Utilizando la metodología aplicada en la síntesis de estas muestras, efectivamente se obtuvieron zeolitas AIPO del tipo CHA. No sólo eso, además, dadas ciertas condiciones de presión y temperatura en el sistema, se lograron encontrar valores óptimos para los parámetros de grado de acidez de la solución (pH 3.00), tiempo de agitación de la solución (15 minutos) y tiempo en el proceso hidrotérmico (48 horas).

La variación de estos parámetros juega un papel muy importante en la formación de las zeolitas, lo cual fue evidente en todos los casos:

- ❖ El pH de la solución debe ser ácido, pero dentro de este intervalo, el mejor es pH 3.00, pues a valores menores a éste la cristalinidad no es mayor al 50% y para valores mayores y próximos al neutro, se obtienen muestras prácticamente amorfas.
- ❖ El tiempo de agitación de las soluciones es el que permite a los componentes reaccionar favorablemente, así que tiempos cortos (menores a 10 minutos) hacen que los componentes se precipiten y tiempos muy largos pueden romper las uniones hechas por los reactivos.
- ❖ El tiempo de proceso hidrotérmico es el que permite a la solución evolucionar para formar los cristales. Procesos menores a dos días no son suficientes para el reacomodamiento de las unidades tetraédricas, y procesos de más de 3 días hacen que estas unidades se reacomoden aleatoriamente formando sustancias amorfas.

En cuanto al hidróxido de calcio agregado, también puede hablarse de un valor, pero este no resulta tan evidente. Lo que sí es evidente, es que el agregar hidróxido de calcio a la solución da por resultado un mayor grado de cristalinidad en las zeolitas, cosa que es muy clara al observar los espectros de difracción y la microestructura.

APÉNDICE I.

CONDICIONES TERMODINÁMICAS PARA EL EQUILIBRIO

En sus inicios termodinámica estaba relacionada de manera directa en la transformación de energía térmica en energía mecánica y viceversa ¹⁹. Actualmente la termodinámica se refiere al estudio y descripción de los intercambios energéticos de los sistemas existentes en la naturaleza.

Un sistema está en equilibrio termodinámico si no hay fuerza resultante que actúe sobre el sistema y si la temperatura de este es la misma a sus alrededores. De esta forma el sistema tiene una energía interna definida U y su estado termodinámico puede describirse a través de variables macroscópicas como por ejemplo la presión, la temperatura y el volumen.

Cuando un sistema absorba o libere energía alcanzará un nuevo estado de equilibrio donde la energía debe conservarse. De esta forma, para cualquier estado de equilibrio se debe cumplir

$$f(P, V, T) = 0$$

La primer ley de la termodinámica es un replanteamiento del principio de conservación de energía y establece que el calor neto ΔQ introducido en un sistema es igual al trabajo ΔW hecho por el sistema, más el cambio neto de energía interna ΔU del sistema

$$\Delta Q = \Delta W + \Delta U$$

en forma diferencial puede reescribirse como

$$\delta Q = dE + PdV$$

La segunda ley es una restricción de la primera, pues señala que en todo proceso hay una pérdida de energía debido a fuerzas disipativas. Esta puede escribirse como

$$TdS \geq dE + PdV$$

donde PdV representa el trabajo hecho por el sistema. Si el trabajo es de tipo mecánico P y V se refieren a presión y volumen, pero para otro tipo de trabajo representan diferentes cantidades físicas. La variable dS es conocida como la entropía del sistema y esta relacionada con la estabilidad energética del sistema y se define como $dS = \delta Q/T$.

De estas leyes, y manteniendo algunas cantidades físicas constantes, pueden derivarse las condiciones de equilibrio del sistema ²⁰:

$$(a) \delta Q = 0$$

Esto quiere decir que el sistema está aislado del resto del universo, por lo que no existe intercambio de calor, así que

$$TdS \geq 0$$

Esto quiere decir que para un sistema aislado la entropía puede únicamente incrementarse o mantenerse constante, es decir, en el estado de equilibrio la entropía toma un valor máximo

(b) Manteniendo V y T constantes

Bajo estas condiciones se concluye que

$$TdS - dE \geq 0 \quad 0 \geq dF = d(E-TS)$$

Donde F es la llamada energía libre de Hemholtz. En este caso F debe tener un valor mínimo cuando se llega al equilibrio.

(c) Manteniendo P y T constantes

Este es el fenómeno que más frecuentemente ocurre en sólidos. De las condiciones se deriva que

$$0 \geq dG = d(E + PdV - TS)$$

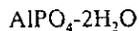
Donde G es conocida como la energía libre de Gibbs o el potencial termodinámico. La razón de que en muchos problemas de estado sólido la energía libre de Hemholtz se minimice a la energía libre de Gibbs, es que cuando P es la presión atmosférica el término PdV es despreciable comparado con dE y TdS, lo que significa que la presión es lo suficientemente baja para no influir en las propiedades del cristal. De hecho para P = 0 ambas energías son iguales.

APÉNDICE II.

DATOS CRISTALOGRÁFICOS²¹⁻²⁴

A continuación se presentan los datos cristalográficos, así como algunas características físicas, de los elementos encontrados en las muestras analizadas.

VARISCITA



(Fosfato de aluminio hidratado)

Clase: Fosfatos

Grupo: Variscita

Características físicas

Color: verde brillante o esmeralda

Transparencia: Translúcidos

Sistema cristalográfico: ortorrómbico;

$2/m \ 2/m \ 2/m$

Dureza: de 3.5-5

Peso específico: aproximadamente 2.57

(en promedio)

Características cristalográficas

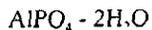
Sistema: ortorrómbico

a: 9.8216(7); b: 8.5583(5); c: 9.6222(8)

A: 1.1476; C: 1.1243

Z: 8

METAVARISCITA



(Fosfato de aluminio hidratado)

Clase: Fosfatos

Características físicas

Color: Verde brillante.

Transparencia: Son de translúcidos a opacos

Sistema cristalográfico: monoclinico $2/m$

Dureza: es alrededor de 3.5

Peso específico: 2.53 (promedio)

Características cristalográficas

Sistema: Monoclinico

a: 5.1820(5); b: 9.5115(7); c: 8.4516(3)

β : 90.40

A: 0.5448; C: 0.8886

Z: 4

ALUMINOFOSFATO



(Aluminofosfato)

Clase: Fosfatos

Características físicas

Color: gris o rosado

Transparencia: de transparente a translúcido

Sistema cristalográfico: trrigoal 3 2

Dureza: 6.5

Peso específico: aproximadamente 2.6

(promedio para los minerales translúcidos)

Características cristalográficas

Sistema: trigonal

SCHOLZITA

$\text{CaZn}_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
(Fosfato de zinc calcio hidratado).
Clase: Fosfatos

Características físicas

Color: Blanco, gris o amarillo pálido
Transparencia: Son de transparentes a translúcidos

TARBUTITA

$\text{Zn}_2(\text{PO}_4)(\text{OH})$
(Fosfato de zinc hidróxido)
Clase: Fosfatos

Características físicas

Color: Blanco y amarillo, rojo y verde, pálido
Transparencia: Son de transparentes a translúcidos

WAVELITA

$\text{Al}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_5$ (Fosfato de aluminio hidróxido hidratado)
Clase: Fosfatos

Características físicas

Color: verde, blanco, amarillo y café
Transparencia: de transparente a translúcido

WHITLOCKITA

$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (Fosfato de calcio)
Clase: Fosfatos

Sistema cristalográfico: ortorrómbico
Dureza: de 3 a 4
Peso específico: 3.1 (ligeramente arriba del promedio de los minerales translúcidos)

Características cristalográficas

Sistema: ortorrómbico
a: 17.14; b: 22.19; c: 6.61
A: 0.7724; C: 0.2979
Z: 12

Sistema cristalográfico: triclinico

Dureza: de 3.5-3.7
Peso específico: aproximadamente 4.2 (pesado para ser mineral translúcido)

Características cristalográficas

Sistema: triclinico
a: 5.5572(7); b: 5.7019(4); c: 6.4734(3)
 α : 102.68(1); β : 102.81(1); γ : 86.88(1)
A: 0.9746; C: 1.1353
Z: 2

Sistema cristalográfico: ortorrómbico;
 $2/m\ 2/m\ 2/m$
Dureza: de 3.5-5
Peso específico: aproximadamente 2.3 (más ligero a los minerales translúcidos)

Características cristalográficas

Sistema: ortorrómbico
a: 9.624; b: 17.336; c: 6.986
A: 0.5551; C: 0.4029
Z: 4

Características cristalográficas

Sistema: ortorrómbico
a: 10.429; c: 37.38
C: 3.5842

Z: 21

CHABAZITA

$\text{CaAl}_2\text{Si}_4\text{O}_{12} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Alumino silicato de calcio hidratado)

Clase: Silicatos

Características físicas

Color: blanco, rosa amarillo y rojo opaco

Transparencia: De transparentes a translúcidos

Sistema cristalográfico: es trigonal; $3 2/m$

Dureza: de de 4 a 5

Peso específico: aproximadamente de 2 a 2.2 (muy ligero)

GLOSARIO^{6, 7, 8, 15}

Agregados. Conglomerados o grupos de iones o átomos, tal como se encuentran en sólidos cristalinos.

Catálisis. Modificación de la velocidad de una reacción química motivada por la presencia de agentes que, al finalizar la reacción, aparecen inalterados.

Copolimerización. Polimerización de dos o más monómeros distintos en combinación, que dan por resultado un compuesto de alto peso molecular.

Coprecipitación. Separación de un precipitado dentro de una solución.

Estequiometría. La relación entre el total de los reactivos y los productos en una reacción química.

Gel. Tipo de solución en el cual las partículas suspendidas están organizadas en un arreglo tridimensional organizado pero disperso, que le brinda cierta rigidez y elasticidad.

Hidratación. Unión química del agua molecular con las moléculas o las unidades de otras especies químicas formando moléculas complejas.

Homogéneo. En relación a una mezcla, que se compone de partes similares o idénticas y tienen una distribución uniforme en la mezcla.

Mezcla. Agregación de varias sustancias que no tienen entre sí acción química.

Precipitado. Sustancia que por resultado de reacciones químicas se separa del líquido en que estaba disuelta y se deposita en el fondo del contenedor.

Presión de vapor. La presión que ejerce un vapor cuando las fases líquida y de vapor están en equilibrio entre sí.

Reactivos. Moléculas que actúan entre sí para producir un nuevo conjunto de moléculas (productos).

Saturada. Solución que contiene el suficiente sólido, líquido o gas disuelto de tal modo que ya no puede disolver una cantidad adicional a la temperatura y presión dadas.

Sol. Estado coloidal en movimiento libre que consiste en un medio de dispersión adecuado que puede ser gaseoso, líquido o sólido, y en la sustancia coloidal (la fase dispersa) que se encuentra distribuida a lo largo del medio de dispersión.

Solución. Una mezcla de un solvente y un soluto donde la concentración del soluto en el solvente es constante en toda la solución (homogénea).

Suspensión coloidal. Mezcla de dos sustancias una de las cuales, llamada fase dispersa o coloide, se distribuye uniformemente como partículas muy divididas en la segunda sustancia, llamada medio de dispersión (sol o gel).

REFERENCIAS

1. Hench L. BIOCERAMICS : FROM CONCEPT CLINIC. Journal from J. Am Ceram. Soc. [7] , 1991, 1487-1510.
2. Barrer R.M. ZEOLITES: SYNTHESIS, STRUCTURE. TECHNOLOGY AND APPLICATION. H.Drzaj et al, Elsevier Sc Publishers, 1985.
3. Natasa Novak Tusar and Venceslav Kaucic. A ZINC-RICH CHA-TYPE ALUMINOPHOSPHATE. Zeolites [15], 1995, 708-713.
4. Giannetto P. G. ZEOLITAS : CARACTERÍSTICAS, PROPIEDADES Y APLICACIONES INDUSTRIALES. Inovación Tecnológica, Caracas, Venezuela, 1989.
5. Pávlov P. V. y A. F. Jójlov. FÍSICA DEL ESTADO SÓLIDO. MIR. Moscú, URSS, 1985.
6. Choppin R. Gregory. QUÍMICA. Publicaciones Culturales. Octava reimpresión, México, 1988.
7. Thornton P. A. CIENCIA DE MATERIALES PARA INGENIERÍA. Prentice - Hall hispanoamericana, México, 1992.
8. W.F Smith. FUNDAMENTOS DE LA CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES. Mc Graw Hill, Madrid, España, 1993.
9. Caillet. DOCTORAL THESIS. Haute Alsace University, Mulhouse, 1983.
10. Guth y P. Caillet. Journal Chemical Phys. [3] , 1986, 155.
11. Chambers E. Janice and Patricia E. Levi. ORGANOPHOSPHATES: CHEMISTRY, FATE, AND EFFECTS. Academic Press, U.K., 1992.
12. Krauz-Hunt-Ramsdell. MINERALOGÍA. Mc Graw Hill, México, 1965.
13. Sands E. Donald. INTRODUCCIÓN A LA CRISTALOGRAFÍA. Reverté, Barcelona, España, 1960.
14. J.P. Mc Kelvin. SOLID STATE AND SEMICONDUCTORS PHYSICS. Harper International, USA, 1966.
15. John P. Sibilía. A GUIDE TO MATERIALS CHARACTERIZATION AND CHEMICAL ANALYSIS. VCH Publishers, New York, USA, 1988.
16. Dana-Hurlbot. MANUAL DE MINERALOGÍA. 2ª Ed. Reverté, Madrid, España, 1960.
17. L. A. Jounne. CERAMIQUE GÉNÉRALE: NOTIONS DE PHISICO- CHIMIE, TOME II. Ed. Gauthier-Villas, Paris, France, 1960.
18. M. Dole. PRINCIPLES OF EXPERIMENTAL AND THEORICAL ELECTROCHEMISTRY. Mc Graw-Hill, USA, 1935.
19. Fermi Enrico. THERMODYNAMICS. Dover Publications, New York, USA, 1936.
20. Dekker A. J. SOLID STATE PHYSICS. Prentice-Hall, USA. 1968.
21. Blackburn, William H. et al, ENCYCLOPEDIA OF MINERAL NAMES, Mineralogical Association of Canada, Canada., 1997.
22. Willard L. R. et al. ENCYCLOPEDIA OF MINERALS. Van Nostrand Reinhold, USA, 1990.
23. Palache, Berman and Frondel. DANA'S SYSTEM OF MINERALOGY: THE NONPAQUE MINERALS. Wiley & sons, 1962.
24. Bayliss Peter, Erd Dick D. et al. MINERAL POWDER DIFFRACTION FILE, DATA BOOK. International Center for Diffraction Data, 1986.