

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO.

---

FACULTAD DE QUÍMICA



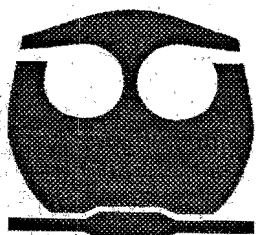
“INTERCAMBIO IÓNICO DE PLOMO, ZINC Y NÍQUEL EN UNA  
TOBA RIOLÍTICA ALTERADA A ZEOLITAS”.

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE QUÍMICO

P R E S E N T A

OSCAR BARRÓN MATEO.



EXAMENES PROFESIONALES  
FACULTAD DE QUÍMICA

MÉXICO, D.F., 2003.

**Jurado Asignado:**

**Presidente** Prof. Pedro Villanueva González

**Vocal** Profa. Laura Maria Gasque Silva

**Secretario** Prof. Misael Eduardo Cruz Sánchez


**Primer Suplente** Prof. José Alejandro Baeza Reyes


**Segundo Suplente** Profa. Silvia Elena Castillo Blum

**Sitios donde se desarrolló el tema:**

Cetro de Investigaciones en Ciencias de la Tierra (CICT). Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo (UAEH).

Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación (USAI). Facultad de Química. Universidad Autónoma de México (UNAM).

**Asesor** M. en C. Misael Eduardo Cruz Sánchez 

**Supervisor Técnico** Q.I. María Cecilia Salcedo Luna 

**Sustentante** Oscar Barrón Mateo 

## Agradecimientos

- ❖ *A Dios por darme vida y salud en todos estos años.*
- ❖ *A la Universidad Nacional Autónoma de México y en particular a la Facultad de Química, por permitir mi formación académica así como por brindarme la oportunidad de ser parte de ella.*
- ❖ *Al M. en C. Misael Eduardo Cruz Sánchez, por la enorme paciencia y confianza que me brindó durante la realización de esta tesis.*
- ❖ *Al Centro de Investigaciones en Ciencias de la Tierra de la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo por brindarme su equipo e infraestructura, en especial a su director Dr. Otilio Arturo Acevedo Sandoval y al Biol. Enrique Cruz Chávez.*
- ❖ *A Q.I. Cecilia Salcedo Luna por su apoyo técnico en el análisis de difracción de rayos X y por sus valiosos consejos en la realización de la presente investigación.*
- ❖ *A la Q. Patricia Girón García por su valiosa colaboración en la realización de los análisis de fluorescencia de rayos X.*
- ❖ *A la Q. Verónica García Hernández, del laboratorio central de la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, por su apoyo en los análisis en el espectrómetro de plasma de inducción acoplada.*
- ❖ *Al I.M.M. Julio Juárez Tapia por su apoyo en la realización de los análisis de microscopía electrónica de barrido.*
- ❖ *Y a todas aquellas personas que de alguna manera colaboraron en la realización de esta Tesis, GRACIAS.*

## Dedicatorias:

*A mi Madre por su gran calidad humana, sus ejemplos y sus consejos.*

*A mi Padre por su apoyo moral y económico otorgado durante mi formación académica.*

*A mis hermanos que en todo momento me apoyaron sin pedir nada a cambio; Juan Antonio, Leonila, Irma, Arturo, Olivia y Patricia.*

*A mis amigos que siempre estuvieron cuando más los necesité; Miguel Ángel, José, Eduardo, Saúl, Efraín y Ernesto.*

*A todos ellos les dedicó este trabajo con mucho cariño.*

## ÍNDICE

	Página
Resumen.....	I
Introducción .....	II
Objetivos .....	III

### Capítulo 1 Generalidades

1.1 Planteamiento del problema .....	1
1.2 Ubicación geográfica de la región en estudio.....	3
1.3 Características de las zeolitas .....	5
1.4. Estructuras de las zeolitas en estudio .....	7
1.4.1 Mordenita .....	7
1.4.2 Heulandita .....	9
1.5 Formación de las zeolitas en la naturaleza .....	11
1.6 Aplicaciones de las zeolitas .....	14
1.7 Intercambio catiónico en las zeolitas .....	15
1.8 Toxicidad de los elementos en estudio .....	17

### Capítulo 2 Técnicas Analíticas

2.1 Difracción de rayos X (método de polvos) .....	20
2.1.2 Ley de Bragg .....	21
2.2 Fluorescencia de rayos X .....	23
2.3 Microscopio electrónico de barrido .....	26
2.4 Espectroscopia de emisión en plasma acoplado inductivamente.....	29

## **Capítulo 3            Desarrollo    Experimental**

3.1 Equipo empleado .....	31
3.2 Reactivos .....	31
3.3 Recolección de muestras.....	32
3.4 Preparación de las muestras para los análisis cualitativos .....	32
3.4.1 Difracción de rayos X .....	32
3.4.2 Fluorescencia de rayos X .....	34
3.4.3 Microscopio electrónico de barrido .....	34
3.5 Determinación de la capacidad total de intercambio catiónico .....	35
3.6 Modificación de las zeolitas a la forma sódica .....	35
3.7 Obtención de las isotermas de intercambio catiónico .....	36
3.8 Regeneración de las zeolitas .....	37

## **Capítulo 4            Resultados y discusión**

4.1 Caracterización de la toba riolítica por difracción de rayos X .....	38
4.2 Análisis por microscopía electrónica de barrido .....	38
4.3 Análisis semicuantitativo de las fases cristalinas en la toba riolítica..	40
4.3 Composición química de la toba riolítica por fluorescencia de rayos X	42
4.5 Determinación de la capacidad total de intercambio catiónico .....	43
4.6 Isotermas de intercambio catiónico .....	44
4.7 Conclusiones .....	53
4.8 Anexos .....	54
4.8 Bibliografía .....	58

---

## Introducción

El tratamiento de las aguas residuales es una de las principales tareas a las que se enfrenta la sociedad ya que constituye un recurso que cada día es más escaso y de constante demanda.

En la mayor parte de las aguas residuales la concentración de iones metálicos y en particular de metales pesados permanecen en el nivel traza, sin que sean potencialmente peligrosos. Sin embargo la acumulación debida a las aportaciones incontroladas de residuos industriales, agrícolas, entre otros, producen una contaminación muy severa. Es por ello que se ha impulsado la investigación en métodos de tratamiento adecuado para las aguas residuales, entre los que se ha considerado el uso de resinas sintéticas y otros materiales poliméricos. Así como técnicas de precipitación de metales en forma de hidróxidos empleando cal o sosa. Sin embargo, se crea el problema de generar grandes cantidades de sedimentos, altos niveles de metales residuales y aumento del pH en las aguas de desecho.

El presente trabajo tiene como finalidad la evaluación de una toba riolítica alterada a zeolitas como intercambiador iónico frente a soluciones acuosas de níquel, plomo y zinc, esperando contribuir con la información útil en la remoción de estos elementos de efluentes industriales.

Se realizan pruebas de intercambio en condiciones dinámicas con disoluciones de níquel, plomo y zinc para conocer la efectividad de las zeolitas encontrándose una mayor preferencia en el intercambio de plomo. Lo que permitirá atrapar este metal, que es sumamente tóxico para el ser humano.

---

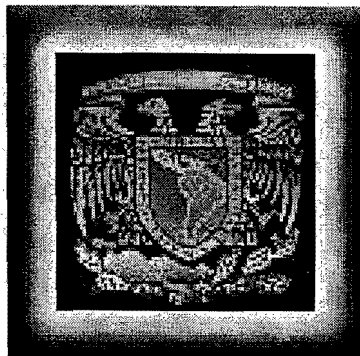
## Objetivos Generales

- ✓ Caracterizar una toba riolítica alterada a zeolitas, localizada en San Juan Tezoantla, Municipio de Mineral del Monte, Hidalgo
- ✓ Evaluar la capacidad de retención de plomo, níquel y zinc mediante intercambio catiónico en la toba riolítica alterada a zeolitas en condiciones dinámicas

## Objetivos Particulares

- ✓ Determinar la capacidad total de intercambio catiónico de la toba riolítica alterada a zeolitas
- ✓ Optimizar el intercambio catiónico, mediante la modificación de la toba riolítica a la forma homoiónica sódica
- ✓ Establecer las isotermas de intercambio catiónico zeolita Na – ( $Pb^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  y  $Zn^{2+}$ ) en disoluciones acuosas, condiciones dinámicas y temperatura ambiente
- ✓ Estudiar la regeneración de las zeolitas contenidas en la toba riolítica con soluciones de cloruro de sodio a temperatura ambiente





# Capítulo 1

## Generalidades

---

## 1.1 Planteamiento del problema.

El agua constituye el elemento vital sobre el cual está basada cualquier forma de vida de este planeta. Desde el punto de vista ambiental el agua es una sustancia con propiedades fisicoquímicas propias y excepcionales que la hacen única en la biosfera y que coexiste con un conjunto de sustancias.

Las características del agua, historia geológica, ciclo hidrológico y concepto cultural esta dada por los elementos que nos permiten observar el agua como un recurso global en el porvenir de la humanidad, que aparentemente es inagotable. Sin embargo la disponibilidad de agua potable es limitada y hay lugares donde se presentan serias deficiencias.

La escasez y el uso indebido del agua amenaza cada vez más el desarrollo sostenible, la protección del ambiente, salud, seguridad alimentaria, y desarrollo industrial de los que estos dependen y corren peligro al no poder controlar la contaminación que generamos. Un ejemplo claro de este problema se refleja fuertemente en la calidad del agua del río Tula, día con día diversas variables inciden directamente en esta zona geográfica, las más importantes son el drenaje profundo de la ciudad de México y la zona industrial del Valle del Mezquital que comprende cementeras, termoeléctricas, alfarerías y la refinería Miguel Hidalgo.

Por otra parte la contaminación de metales pesados en el ambiente se presenta en municipios aledaños a la ciudad de Pachuca, ya que estos tiene una larga historia de actividad minera, que en la actualidad no tiene el mismo auge como en el pasado, pero existen grandes cantidades de desechos mineros denominados jales, sobre los cuales se están desarrollando asentamientos humanos debido al crecimiento poblacional de esta ciudad. Esta contaminación provoca que la gente se exponga a grandes cantidades de metales pesados, principalmente plomo, zinc, cobre y plata, que se diseminan contaminando mantos acuíferos y al aire.

Ante el reto de tratar el agua residual, existe todo un proceso complejo en coordinación con las autoridades gubernamentales, sector productivo y la sociedad. Este proceso inicia con la caracterización de los contaminantes del agua residual, aplicándose para ello técnicas precisas y exactas.

En nuestro país el límite permisible de contaminantes en agua potable es regulado bajo la Norma Oficial Mexicana NOM – 127 – SSA1 - 2001, *Salud ambiental. Agua para uso y consumo humano. Límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización.*

Tabla 1.1 Límites permisibles de metales en agua de consumo humano (Diario Oficial, 2000)

Metal	Límite permisible (ppm)
Cadmio	0.005
Cobre	2.0
Cromo	0.05
Mercurio	0.001
Níquel	4.0
Plomo	0.01
Zinc	5.0

Dentro de los tratamientos sugeridos para remover y estabilizar metales pesados en aguas de desecho están reportados la precipitación, adsorción por carbón activado, osmosis inversa, evaporación, cementación, intercambio iónico y recuperación electrolítica. De todas estas técnicas, precipitación e intercambio iónico son las más utilizadas por su bajo costo, además la reacción es rápida, específica y obedece una estequiometría clara.

## 1.2 Ubicación geográfica de la región en estudio.

El estado de Hidalgo se encuentra situado en la parte central de México, al oeste de la sierra Madre Oriental, al noroeste del sector meridional de la altiplanicie Mexicana y al sur de la Costera nororiental. Encuadrado en la región centro, limita al norte con San Luis Potosí, al este con Veracruz y Puebla, al sureste con Tlaxcala, al sur con el estado de México y al oeste con Querétaro (figura 1).

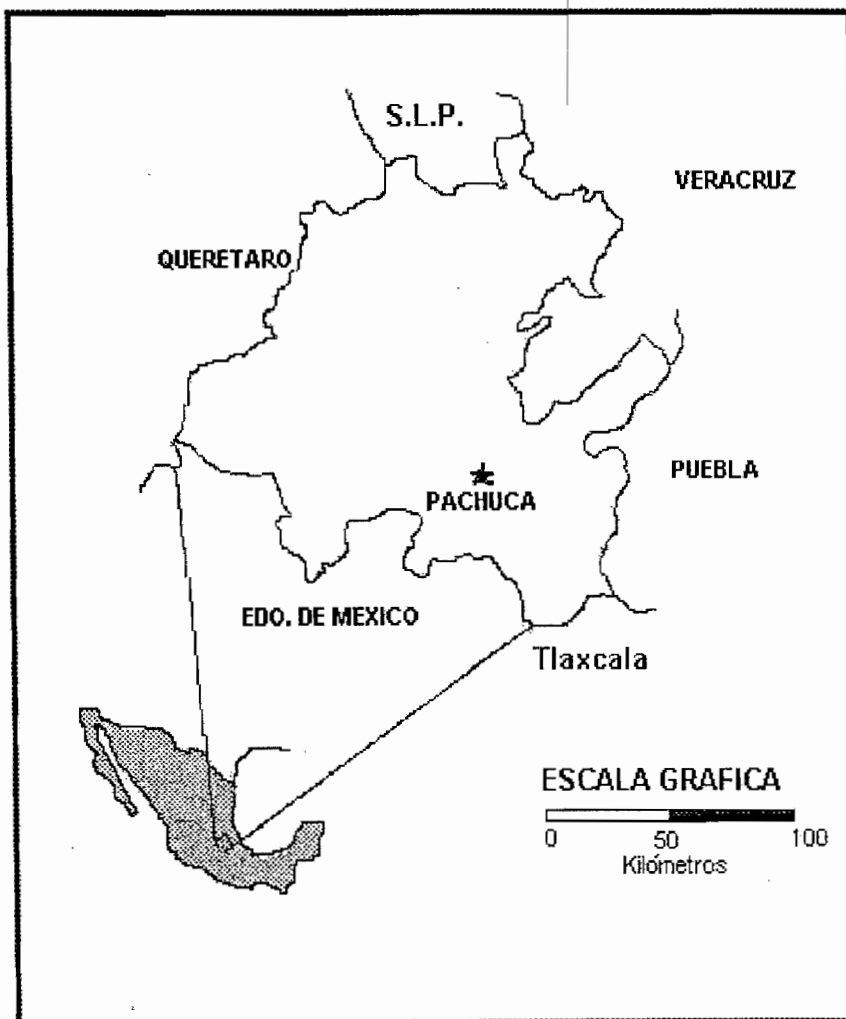


Figura 1.1 Ubicación geográfica del estado de Hidalgo (Hernández, 2000).

El estado de Hidalgo es considerado como uno de los centros mineros más importantes del país, su industria extractiva se basa en la explotación de oro, plata, cobre, zinc y manganeso. Las operaciones mineras están distribuidas en todo el distrito, encontrando casi sin excepción todas las minas comunicadas entre sí por niveles. La producción actual es de 80,000 a 90,000 toneladas métricas de minerales al mes (Hernández, 2000).

En San Juan Tezoantla, municipio de Mineral del Monte, cuyas coordenadas geográficas son  $20^{\circ}07'04''$  latitud norte,  $98^{\circ}38'04''$  longitud oeste y altitud de 2970 metros, sobre el nivel del mar (figura 1.2) se encontró con una toba riolítica que es explotada como piedra para construcción (cantera), desde aproximadamente 50 años, desafortunadamente, la explotación inadecuada ha producido una gran cantidad de partículas finas que son acumuladas y abandonadas a la intemperie, constituyendo un foco de contaminación por partículas sólidas y desperdicio de los recursos naturales no renovables, sin embargo, a consecuencias de alteración por intemperismo, parte de la toba riolítica se ha alterado a zeolitas, un mineral de gran aplicación industrial.

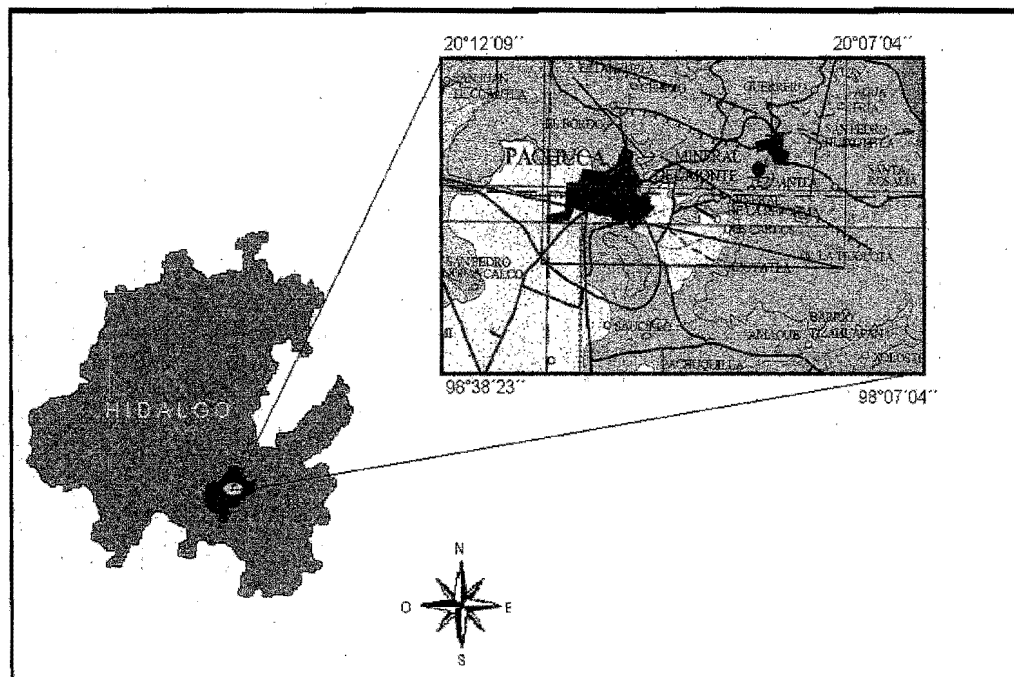
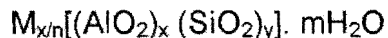


Figura 1.2 Ubicación de la zona en estudio (Geyne, 1956).

### 1.3 Características de las zeolitas.

La historia de las zeolitas comienza con el descubrimiento de la silbita en 1756 por el mineralogista sueco barón Axel Cronsted. El término "zeolita" fue utilizado inicialmente para designar a una familia de minerales naturales que presentaban como propiedades particulares el intercambio de iones y la desorción reversible de moléculas de agua. Esta última propiedad dio origen al nombre genérico de zeolita, el cual deriva de dos palabras griegas, Zeos = hervir y lithos = piedra, es decir "piedra hirviente" (Barrer, 1982).

La fórmula química de una zeolita por celda unitaria se representa como:



Donde M es un catión de valencia n, m el número de moléculas de agua y la suma de x e y indica el número de tetraedros por celda unitaria.

Las unidades de construcción primaria de las zeolitas son los tetraedros de  $[SiO_4]^{4-}$  y  $[AlO_4]^{5-}$ , los cuales están unidos por los vértices de los átomos de oxígeno. La sustitución de  $Si^{4+}$  por  $Al^{3+}$  en tal estructura crea un desequilibrio eléctrico y para preservar la neutralidad total es necesario equilibrar cada tetraedro de  $[AlO_4]^{5-}$  con una carga positiva. Esta es proporcionada principalmente por un catión de un metal alcalino o alcalinotérreo como puede ser sodio, potasio, calcio o magnesio, que sostiene electrostáticamente la zeolita (Breck, 1974).

El encadenamiento de estos tetraedros forma poliedros que se ordenan según una simetría determinada para formar el cristal de zeolita. La característica estructural importante de las zeolitas es el retículo de cavidades o poros vinculados para formar un sistema de canales por toda la estructura que permite la transferencia de materia entre el espacio intracrystalino y el medio que lo rodea. Esta transferencia es limitada por el diámetro de los poros de la zeolita ya que sólo podrán ingresar o salir del espacio intracrystalino aquellas moléculas cuyas dimensiones sean inferiores a un valor crítico, el cual varía de una zeolita a otra.

La relación Si/Al es el factor principal que da la composición y la estructura de una zeolita, de manera que, si cambia la relación Si/Al de una zeolita también cambiará su contenido catiónico. Cuanto menos átomos de aluminio haya, habrá menos cationes intercambiables.

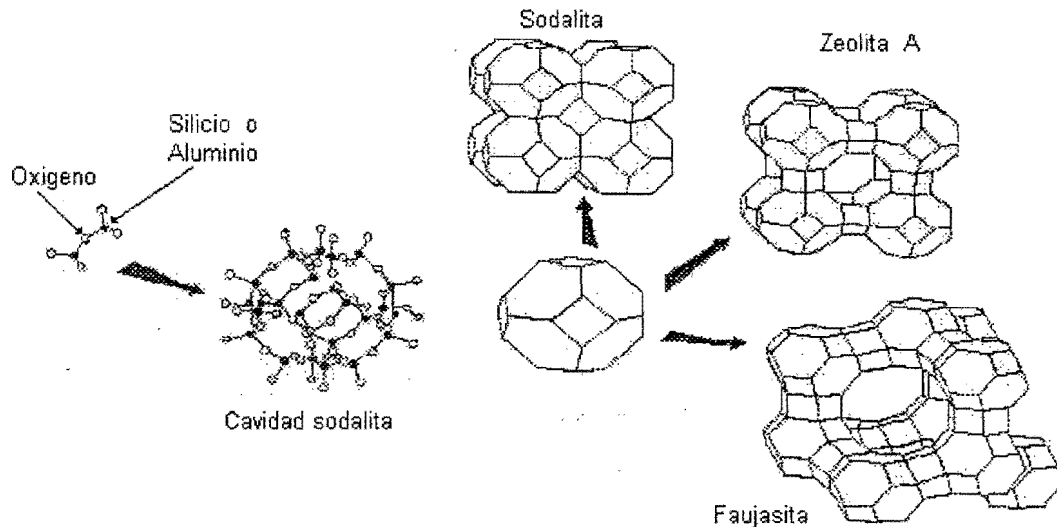


Figura 1.3 Procesos de formación de zeolitas a partir de tetraedros de silicio y aluminio (Bosch, 1995)

La gran mayoría de las zeolitas se basan en la unidad de sodalita, este mineral está compuesto por unidades con anillos de 4 compartido por dos jaulas  $\beta$  en una red primitiva, en la que cada cavidad está circundada por ocho unidades de sodalita y las cuales se vinculan para formar canales que corren paralelos a los tres ejes del cristal cúbico.

La proliferación de materiales zeolíticos es impresionante, actualmente se destaca en artículos científicos y revistas cerca de 60 especies naturales y más de 150 sintéticas; sin embargo su aplicación industrial es limitada de manera significativa a sólo algunas de ellas, tales como clinoptilolita, chabazita, mordenita, heulandita, silbita y herionita, algunas de ellas se ilustran en la siguiente tabla.

Tabla 1.2 Algunas zeolitas de interés económico y sus propiedades importantes.

Zeolita	Tamaño de poro (Å)	Estabilidad térmica	Capacidad de intercambio catiónico (meq/g)
Analcima	2.6	Alta	4.54
Chabasita	3.7 X 4.2	Alta	3.81
Clinoptilolita	3.9 X 5.4	Alta	2.54
Erionita	3.6 X 5.2	Alta	3.12
Ferrierita	4.3 X 5.5 3.4 x 4.8	Alta	2.33
Heulandita	4.0 X 5.5 4.4 X 7.2 4.1 X 4.7	Baja	2.19
Laumontita	4.6 X 6.3	Baja	4.25
Mordenita	2.9 X 5.7	Alta	2.29
Silbita	4.2 X 4.4 2.8 X 4.8 3.3	Baja	3.87
Linde A*	4.2	Alta	5.48
Linde X*	7.4	Alta	4.73

(\* Zeolitas sintéticas)

#### 1.4. Estructuras de las zeolitas en estudio.

##### 1.4.1 Mordenita $(\text{Na}_2, \text{Ca}, \text{K}_2)(\text{Al}_2\text{Si}_{10}\text{O}_{24}) \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . [JCPDS 6 - 239]

El nombre de mordenita fue introducido en 1864, en un mineral encontrado en la localidad de Morden, Nueva Escocia. Su estructura fue inicialmente resuelta por Meier, en 1961 y refinada posteriormente por Graemlich en 1971.

##### **Estructura:**

Sistema cristalino: ortorrómbico.

Grupo espacial:  $\text{Cmc}2_1$



Ejes cristalinos:

$$a = 18.09 - 18.17 \text{ \AA}$$

$$b = 20.40 - 20.58 \text{ \AA}$$

$$c = 7.50 - 7.54 \text{ \AA}$$

### ***Propiedades físicas***

Densidad: 2.12 a 2.15 g/cm<sup>3</sup>

Dureza: 4 a 5

### ***Índices de refracción:***

$$\alpha = 1.47 - 1.48$$

$$\beta = 1.475 - 1.485$$

$$\gamma = 1.476 - 1.487$$

En 1974, Breck describió la estructura de mordenita como cadenas de cinco anillos de tetraedros complejos de  $\text{SiO}_4^{4-}$  y tetraedros sencillos de  $\text{AlO}_4^{5-}$  que se enlazan mediante cuatro anillos, para formar anillos de doce miembros, los cuales giran alrededor de canales casi cilíndricos, paralelos al eje C.

La relación Si/Al de la mordenita esta entre 5 y 10, los cationes que están presentes en mayor cantidad son calcio y sodio, aunque puede tener potasio y magnesio. Su relación Si/Al la hace ser una de las zeolitas más estables a los tratamientos térmico y ácido.

Existen dos tipos de mordenita, las de abertura pequeña y las de abertura grande, las primeras adsorben ligeras cantidades de benceno o ciclohexano y la segunda adsorbe estas moléculas entre 6 y 7% en peso, todas las mordenitas naturales son abertura pequeña, las mordenitas sintéticas pueden poseer los dos tipos de abertura dependiendo de las condiciones de síntesis y de los procedimientos de lavado, gran parte de las mordenitas con abertura pequeña puede transformarse a la forma de poro grande mediante tratamiento ácido o intercambio con amonio.

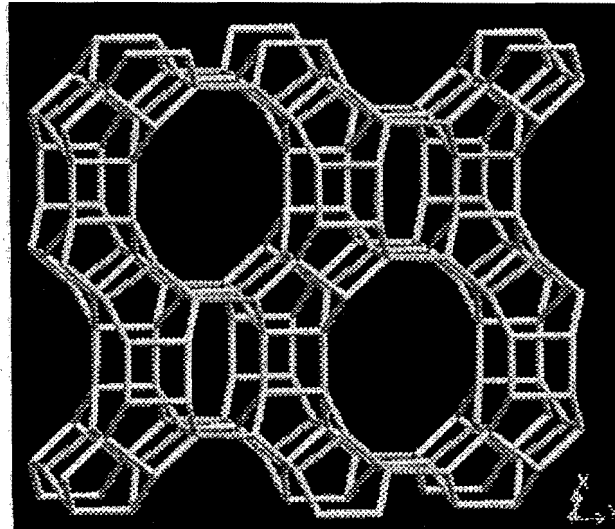


Figura 1.4 Proyección de canales de la estructura de mordenita (Galli y Gottardi, 1984)

**1.4.2 Heulandita:**  $(Ca, Na_2, K_2, Sr, Ba, Mg)_8 [Al_8Si_{28}O_{72}] \cdot 20 - 24 H_2O$ .  
[JCPDS 21 – 131].

El nombre de heulandita fue propuesto por Brooke, en honor al geólogo y mineralogista inglés John Henry Héulan (1777-1856).

***Estructura:***

Sistema cristalino: Monoclínico

Grupo espacial: Cm

Ejes cristalinos:

$a = 17.7 \text{ \AA}$

$b = 17.9 \text{ \AA}$

$c = 7.4 \text{ \AA}$ ,

$\beta = 116^\circ 19' \text{ a } 37'$

**Propiedades físicas:**

Densidad: 2.1 a 2.29 g /cm<sup>3</sup>

Dureza: 3.5 a 4

**Índices de refracción:**

$\alpha = 1.476 - 1.506$

$\beta = 1.479 - 1.510$

$\gamma = 1.479 - 1.517$

La estructura de heulandita consiste de unidades 4 - 4 - 1 - 1 que forman cadenas enlazadas por translación, para formar láminas.

Todos los cationes intercambiables se localizan en dos lugares, dentro de los canales paralelos al eje - c y un tercer canal, paralelo al eje - a (Gottardi y Galli, 1985).

Los cationes de calcio en heulandita se localizan en los anillos de 8 y 10 miembros que forman canales, especialmente en la región donde la sustitución de Al<sup>3+</sup> es alta.

Para heulandita, los sitios que se emplean en el intercambio se localizan en la entrada del canal, esto significa que el volumen libre de la zeolita se tiene que referir al volumen del catión intercambiado, lo cual hace que sea predominante la forma que posee al catión monovalente, serie de litio a cesio, teniendo además mucho mayor capacidad de retener moléculas de agua, que la forma con cationes divalentes.

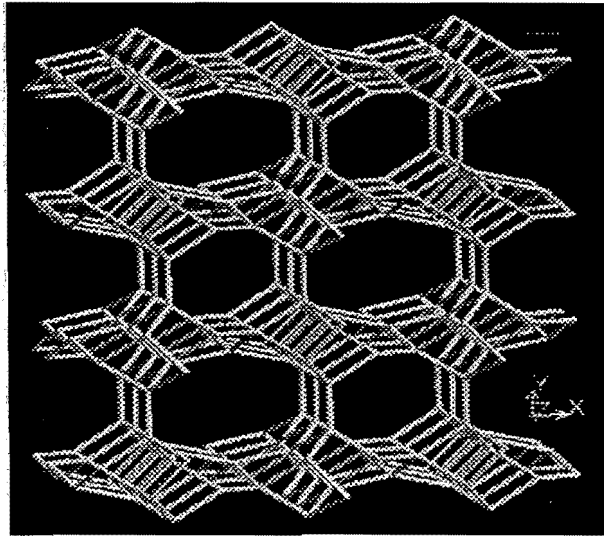


Figura 1.5 Proyección de canales en la dirección z de heulandita (Galli y Gottardi, 1984)

### 1.5 Formación de las zeolitas en la naturaleza.

Las zeolitas se forman de manera natural en lacustres marinos, generalmente entre 4 y 200°C. La formación de cristales diminutos de zeolita, que se forman de 4 a 40°C requieren de millones de años para cristalizar (Barrer, 1982).

La formación de zeolitas se realiza por los eventos volcánicos que producen grandes cantidades de ceniza volcánica, que se transporta y se deposita por el viento en gruesas capas de materiales piroclásticos, y éstos a su vez forman tobas sueltas o consolidadas, sobre los siguientes ambientes:

- ✦ Cristalización, resultado de reacciones hidrotermales entre soluciones y flujos de lava basáltica.
- ✦ Depósitos formados de sedimentos volcánicos en sistemas alcalinos y salinos.
- ✦ Formación de zeolitas sobre sedimentos volcánicos en lagos de agua dulce o subterránea.
- ✦ Depósitos formados de material volcánico en suelos alcalinos.

- \* Depósitos formados por reacciones hidrotermales a bajas temperaturas o alteraciones de sedimentos marinos.
- \* Depósitos formados por un bajo grado de metamorfismo.

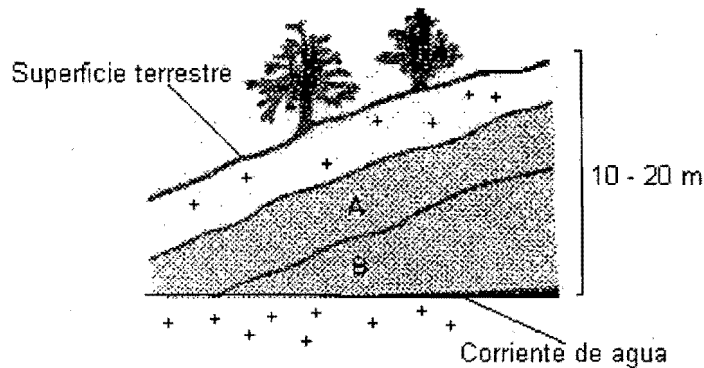


Figura 1.6 Formación de zeolitas en sistemas salinos y alcalinos (Barrer, 1982)

Formación de zeolitas en temperatura de 40 a 250°C.

Cuando se incrementa la temperatura debida a cuerpos magmáticos o rocas volcánicas fundidas sobre la superficie terrestre, se acelera la lixiviación de iones de las rocas preexistentes y como consecuencia las zeolitas cristalizan a mayor velocidad.

El agua necesaria para la cristalización, se origina del agua que fluye hacia adentro de las rocas y se calientan a profundidad por el calor de las rocas circundantes (Mumpton, 1973).

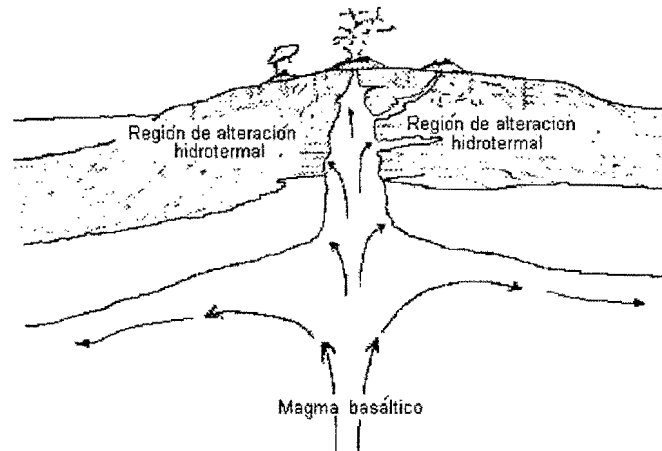


Figura 1.7 Formación de zeolitas por alteraciones hidrotermales en cuerpos magmáticos (Gottardi y Galli, 1994).

Especies finas de zeolitas pueden cristalizar, cuando el flujo volcánico se enfría por el agua de ríos, lagos o superficies húmedas. La base del flujo se reprime para formar vidrio, burbujas de gas y vesículas congeladas.

La formación de zeolitas en la naturaleza depende básicamente de factores fisicoquímicos como son la composición inicial de vidrio volcánico, presión, temperatura y tiempo de cristalización (Barrer, 1982).

Muchas zeolitas en rocas sedimentarias son formadas por cenizas volcánicas u otros materiales piroclásticos en reacciones de material amorfo con otros minerales originados por la alteración de feldespatos, sílice y minerales de arcilla pobremente cristalizados (Mumpton, 1973)

En cuanto a las zeolitas sintéticas, en 1948 Barrer sintetizó la primer zeolita que no tenía contraparte natural y Milton a finales de los años 40 introdujo el método de síntesis hidrotérmica para obtener zeolitas a gran escala, usando como reactivos geles de aluminio - silicato a temperaturas y presiones bajas.

En 1961, Barrer y Edenny reportaron la síntesis de zeolitas usando cationes alquilamonio, ellos notaron que la adición de estos iones a los geles de aluminio - silicato incrementaba la proporción estructural Si/Al, a partir de este momento se expandió rápidamente el uso de materiales orgánicos, pues se obtuvieron nuevos materiales zeolíticos entre 100 y 200°C.

### **1.6 Aplicaciones de las zeolitas.**

En general las aplicaciones de las zeolitas se basan en el diámetro de los poros, estructura de la zeolita y composición cationica de cada especie, que generalmente incluye el intercambio de iones, adsorción, deshidratación y rehidratación.

Las zeolitas sintéticas se emplean principalmente en los procesos de purificación y separación de:

- \*Hidrocarburos lineales de ramificados
- \*Xilenos de olefinas
- \*Purificación de gases industriales, adsorción de CO<sub>2</sub> y agua
- \*Purificación del gas natural, adsorción de azufre.

#### ***Intercambiadores iónicos:***

Los silicoaluminatos ricos en aluminio tales como las zeolitas A y X son usadas como intercambiadores iónicos para disminuir la dureza de las aguas domésticas e industriales, remoción de Ca<sup>2+</sup> y Mg<sup>2+</sup>. Esta capacidad de intercambio en los últimos años se ha aprovechado para:

- \*Eliminar metales pesados y iones NH<sub>4</sub><sup>+</sup> de las aguas
- \* Soporte de fertilizantes y drogas medicinales
- \* Almacenamiento de desechos radiactivos.

### Catalizadores o soportes de catalizadores

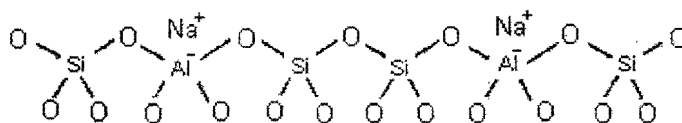
Numerosos procesos industriales de refinación, petroquímica y química fina utilizan catalizadores basados en zeolitas. El reemplazo de catalizadores convencionales por zeolitas en numerosos procesos es debido a las mejoras en la actividad y selectividad, estas mejoras están relacionadas con la acidez y las estructuras cristalinas, puesto que el tamaño de sus poros ejercen una selectividad geométrica o de forma tanto en los reactivos y productos, como en los estados de transición (Smart, 1992), como ejemplos tenemos:

- \* Craqueo catalítico
- \* Hidroisomerización
- \* Transformación de metanol en gasolina
- \* Alquilación
- \* Isomerización de aromáticos  $C_a$
- \* Polimerización

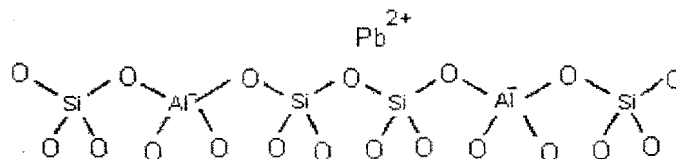
#### 1.7 Intercambio catiónico en zeolitas

La capacidad de intercambio catiónico es la propiedad que tienen las zeolitas para retener y sustituir cationes, la unidad de medida son miliequivalentes por gramo de la toba zeolítica.

De manera esquemática se puede representar la superficie de las zeolitas en forma sodica.



Que al sustituir el  $Na^+$  por  $Pb^{2+}$ , la estructura de la zeolita se transforma en:





El proceso de intercambio catiónico, en zeolitas se representa a través de la siguiente ecuación:



Donde  $Z_A$  y  $Z_B$ , son las cargas de los cationes intercambiados A y B, los subíndices (z) y (s) se refieren a la zeolita y a la solución respectivamente.

El intercambio catiónico en zeolitas depende de los siguientes factores:

- 1) La naturaleza de las especies catiónicas, es decir del tamaño, carga, etc.
- 2) La temperatura.
- 3) La concentración de las especies catiónicas en solución.
- 4) Las especies aniónicas asociadas al catión en solución.
- 5) El disolvente, aunque la mayor parte de los intercambios se efectúan en soluciones acuosas, también se trabaja con disolventes orgánicos
- 6) Las características estructurales de las zeolitas, en particular su topología de red y densidad de carga (Breck, 1974).

El intercambio catiónico en zeolitas no sigue las reglas típicas de otros intercambiadores inorgánicos u orgánicos. En zeolitas, el intercambio catiónico es controlado por la difusión de los iones en la estructura cristalina.

El tipo de sitio varía, según se trate de faujasita, mordenita o zeolita L, por ejemplo el número total de estos sitios puede exceder y a menudo excede por mucho el número de cationes necesarios para neutralizar la carga aniónica y como consecuencia los cationes y las vacancias de los cationes se distribuyen en la red.

Con el intercambio iónico es posible alterar el tamaño de los canales por los que circulan las moléculas; también gracias al intercambio iónico se pueden anclar metales con propiedades químicas peculiares, en algunas de sus posiciones (Figoli, 1995).

## 1.8 Toxicidad de los elementos en estudio.

### Níquel

El níquel ocupa el lugar 22 en abundancia entre los elementos de la corteza terrestre, es un metal duro y maleable. Se encuentra en combinación con otros elementos, en minerales como la garnierita, milerita, niquelita, pentlandita y pirrotina.

Estudios realizados en ratas muestran evidencias de que el níquel es un elemento esencial a nivel traza, sobre todo en mujeres embarazadas. Además demostraron, que cuando existían serias deficiencias de este elemento alteraba el metabolismo de la glucosa y decrecía su tolerancia (Casarett y Doull's, 1996). La identificación del níquel como cancerígeno humano, está basada en su gran variedad de formas físicas y químicas. Estudios experimentales demuestran que el carbonilo, carbonato, óxido e hidróxido de níquel producen tumores en pulmón y cavidad nasal, por la exposición a las formas solubles o insolubles del níquel depositados en el pulmón.

La absorción de níquel por vía intestinal es transportada por el plasma unido a seroalúmina y a múltiples ligantes orgánicos como aminoácidos o polipéptidos.

### Plomo

El plomo ocupa el lugar 36 en abundancia. La cerusita y la anglesita son sus menas más importantes después de la galena, es un metal blando sumamente tóxico, que desde los comienzos de la civilización ha sido usado como un aditivo en la manufactura de numerosos productos comerciales como pinturas, tintas, soldaduras para envases metálicos de comestibles, algunos tipos de gasolina, pero principalmente en la formación de la capa vidriosa de objetos de loza, barro y en la industria de las baterías.

Este elemento tiende a acumularse en el hombre y en organismos vivos como moluscos, crustáceos, peces, aves y mamíferos. Una vez absorbido, fluye a través del sistema sanguíneo y es llevado cerca del 95% a los eritrocitos, lo cual ocasiona que las células incrementen su fragilidad y que reduzcan su tiempo de vida.

El plomo puede ser absorbido a través del tracto respiratorio o estómago, aunque también puede penetrar en la piel como es el caso del tetraetilo de plomo. El plomo ingerido en cualquiera de sus formas es altamente tóxico, sus efectos suelen sentirse después de haberse acumulado en el organismo durante un periodo de tiempo.

Estudios realizados por la American Academy of Neurology (AAN) demostraron que la exposición al plomo causa retraso en el desarrollo motor, deterioro en la memoria, problemas de audición, anemia, debilidad, estreñimiento y parálisis en muñecas y tobillos.

Las escamas de pinturas con base de plomo y los juguetes fabricados con compuestos de plomo están considerados peligrosos para los niños, puesto que los daños causados por el plomo en los niños son permanentes, debido a que el metal se acumula lentamente, impidiendo el crecimiento y deteriorando el cerebro. Si el nivel es lo suficientemente alto, el niño puede morir (Hernández, 1999).

En adultos, el plomo puede aumentar la presión sanguínea, produciendo impedimentos en la visión y audición, alteraciones progresivas en la memoria, en las habilidades de aprendizaje, además de problemas reproductivos, aun mucho tiempo después de concluida la ingesta (Casarett y Doull's, 1996).

## Zinc

El zinc ocupa el lugar 24 en abundancia entre los elementos de la corteza terrestre. No existe libre en la naturaleza, por el contrario se encuentra como óxido de zinc y carbonato de zinc, en el mineral esmitsonita, como óxido mixto de hierro y zinc y como sulfuro de zinc.

El zinc es un elemento traza esencial en la nutrición de los microorganismos, plantas y animales, pues forma complejos con la insulina e interviene en su almacenamiento, liberación y acción (Hambidge et al, 1972).

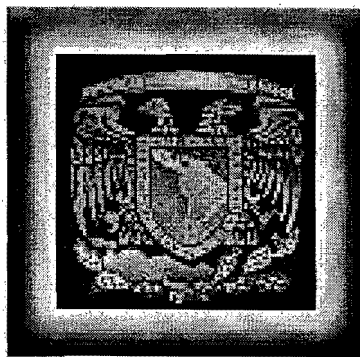
En el cuerpo humano adulto hay de 2 a 3 g de zinc, comparados con 4 a 6 g de hierro y aproximadamente 250 mg de cobre.

En 1940 se demostró que la anhidrasa carbónica era una enzima de zinc y en 1955 la carboxipeptidasa se convirtió en la segunda enzima reconocida de zinc, desde entonces se conocen más de 200 enzimas que contienen zinc, las cuales aceleran una gran diversidad de procesos bioquímicos. En la mayor parte de estas enzimas la función catalítica se basa en las propiedades de ácido de Lewis del metal (Vilar, 2002).

Sin embargo como en todos los excesos, el zinc no es la excepción para inducir daño en el organismo. Aunque se considera relativamente no tóxico, particularmente si se toma por vía oral, se conocen casos de intoxicación con zinc atribuidos al consumo de los alimentos conservados en latas galvanizadas. Esto puede ocasionar náuseas, vómito y dolor estomacal (Fosmire, 1990).

La ingesta considerada excesiva por la FDA (Food and Drugs Administration) son del orden de 100 a 300 mg/día, que se emplean usualmente como dosis terapéuticas.

Otro de los aspectos de la toxicidad del zinc se refiere a la alteración del perfil lipídico sanguíneo. A la que se ha asociado una ingesta excesiva de zinc con un aumento de colesterol sérico, así como un aumento en las lipoproteínas.



## **Capítulo 2**

### **Técnicas Analíticas**

---

En este capítulo se hace una descripción de las técnicas analíticas que se emplean para caracterizar las zeolitas y los minerales asociados a la toba riolítica, así como la técnica para determinar las isothermas de intercambio catiónico.

## 2.1 Difracción de rayos X (método de polvos).

Los rayos X fueron descubiertos de forma accidental en 1895 por el físico alemán Wilhelm Conrad Röntgen mientras estudiaba los rayos catódicos en un tubo de descarga gaseosa de alto voltaje. Tras realizar experimentos adicionales, determinó que la fluorescencia se debía a una radiación invisible más penetrante que la radiación ultravioleta.

Los rayos X son radiaciones electromagnéticas cuya longitud de onda va de 0.03 a 100 Å y son producidas por la desaceleración de electrones de elevada energía o por transiciones electrónicas, que implican electrones de orbitales internos en los átomos (Castellanos, 1993).

Cuando un haz de rayos X choca con un ordenamiento cristalino hace que los electrones entren en su trayectoria y vibren con una frecuencia de la radiación X incidente. Estos electrones vibrantes absorben parte de la energía de los rayos X y actúan como frentes de onda que dispersan esta energía como radiación X de la misma frecuencia y longitud de onda. En general las ondas dispersas interfieren destructivamente, pero en algunas direcciones específicas se refuerzan entre sí para producir un efecto de dispersión cooperativo que recibe el nombre de difracción

Los requisitos de la difracción de rayos X son:

Que el espacio entre capas de átomos sea aproximadamente el mismo que la longitud de onda de la radiación y que los centros de dispersión estén distribuidos en el espacio de manera regular (Skoog, 1990).

Históricamente, la difracción de rayos X en cristales se ha tratado de dos maneras diferentes. La primera se debe a Von Laue, quien diseñó el primer experimento de difracción de rayos X y desarrolló el tratamiento matemático para explicar la difracción por cristales en una forma compleja y difícil de aplicar. La segunda basada en la ley de Bragg, es mucho más simple y universalmente usada, se representa a los cristales contruidos por una familia de planos que actúan como espejos semitransparentes donde al incidir un haz monocromático de rayos X, ocurre el proceso de difracción, el cual se representa muy apropiadamente por uno de "reflexión".

### 2.1.2 Ley de Bragg.

En 1912, William Lawrence Bragg, estudió la difracción de rayos X por cristales como se muestra en la figura 2.1, en donde un haz estrecho de radiación choca con la superficie del cristal con un ángulo de incidencia. La dispersión tiene lugar como consecuencia de la interacción de la radiación con los átomos localizados en O, B y d (Thomas, 1990).

La condición para lograr un máximo de intensidad reflejada es que la contribución de los planos sucesivos debe estar en fase. Si el espaciamento interplanar se denomina  $d$  esta condición se expresa por:

$$n\lambda = 2d\sin \theta$$

Donde  $n$  = número entero, la diferencia en la trayectoria:

$$\Delta = ABC = 2AB; \text{ pero } AB = d_{hkl}\sin \theta$$

Finalmente  $\Delta = 2d_{hkl} \sin \theta$ . Si los planos dispersan el haz de rayos X en fase,  $\Delta$  debe ser un entero de longitudes de onda, es decir  $n\lambda$ , donde  $n$  es un número entero y por lo tanto, la condición para la dispersión en fase es  $n\lambda = \Delta$ ,

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta$$

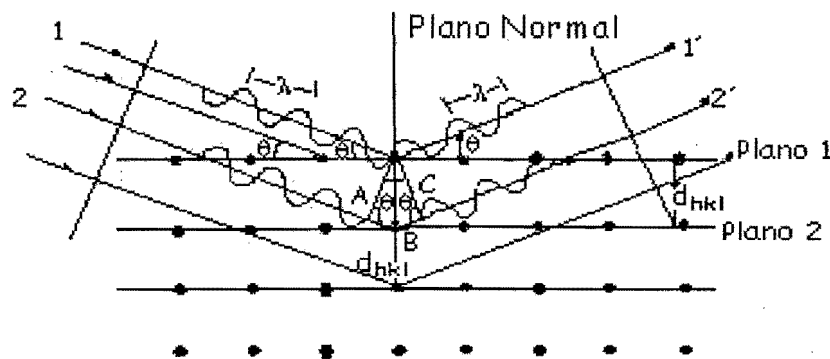


Figura 2.1 Derivación de la ley de Bragg para rayos X (Castellanos, 1993).

Este método es de gran utilidad en la identificación de materiales sólidos cristalinos y en el estudio de su comportamiento frente a diferentes agentes como temperatura y composición. Aunque presenta limitaciones en el análisis estructural, es una poderosa herramienta cuando no se puede disponer de monocristales lo suficientemente grandes para estudiarlos aisladamente.

El difractómetro está constituido por un goniómetro para medir los ángulos de difracción, el cual está acoplado a un sistema de "conteo" y circuitos electrónicos para determinar la intensidad de la difracción a cualquier ángulo. En el goniómetro se utiliza un portamuestras plano situado tangencialmente en el círculo de enfoque que contiene la fuente de rayos X monocromáticos y el contador, casi siempre un detector proporcional.

Cuando el instrumento se sitúa en posición cero, el haz de rayos X es paralelo al portamuestras y pasa directamente al detector. El portamuestras y el tubo contador se mueven mediante engranes distintos, de tal manera que mientras el portamuestras gira un ángulo  $2\theta$ , el detector gira un ángulo  $\theta$ .



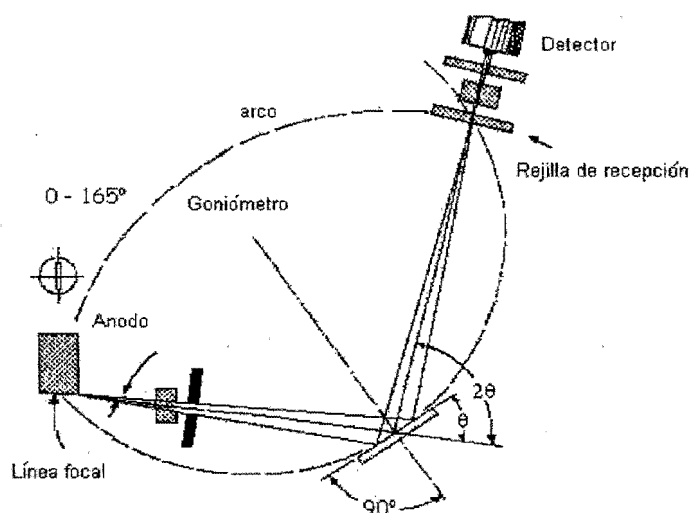


Figura 2.2 Geometría transversal del difractómetro de rayos X para polvos (Castellanos, 1993).

Para la identificación de un compuesto mediante el análisis de su patrón de difracción, se procede por comparación con patrones conocidos y se verifica que el patrón obtenido coincida con el reportado. Para facilitar este trabajo el *American Society for Testing Materials (ASTM)*, edita tarjetas de identificación de los compuestos conocidos.

En cada tarjeta las líneas de difracción observadas están caracterizadas por dos magnitudes. La distancia Interplanar correspondiente, ordenadas en valores decrecientes y la intensidad relativa expresada en porcentaje respecto a la línea más intensa del patrón.

## 2.2 Fluorescencia de rayos X.

La fluorescencia de rayos X es una técnica instrumental, empleada normalmente, cuando se quiere conocer con rapidez la composición elemental de una sustancia. Mediante esta técnica es posible determinar la mayoría de los elementos del sistema periódico, desde flúor hasta uranio, en muestras sólidas, polvos y líquidos. Así mismo mediante la utilización de los patrones adecuados es posible realizar el análisis cuantitativo de los elementos presentes.

La energía de rayos X que se emite en la muestra genera un espectro de emisión de rayos X característico de cada elemento de la muestra. En el proceso de emisión de la energía de rayos X, los electrones de los átomos de la muestra se desalojan de las capas más internas, por ejemplo un electrón que es expulsado de la capa K debe remplazarse por un electrón procedente de la capa L. Este proceso crea una nueva vacante que es cubierta por otro electrón de la capa siguiente y así sucesivamente. Estos electrones que pasan a capas internas se desplazan de altos a bajos niveles energéticos y como resultado de ello emiten en forma de radiación X (Anselmo, 1987).

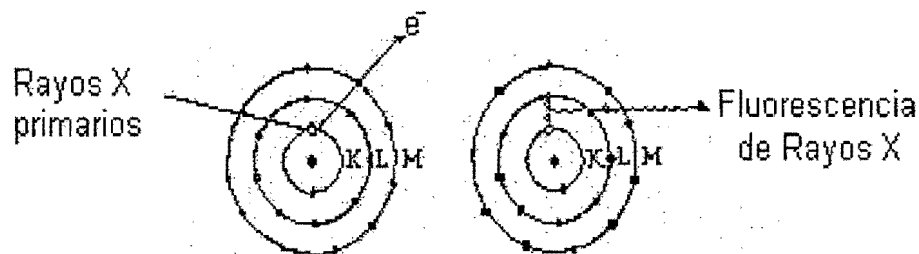


Figura 2.3 Ionización fotoeléctrica de un electrón de la capa interna principal produciendo fluorescencia de rayos x (Skoog, 1990).

La fluorescencia de rayos X es destacada en el campo del análisis químico instrumental, difícilmente sustituible en muchos casos; por ejemplo en la determinación cuantitativa de elementos refractarios tales como Si, Ti, V, Ge, Ba, W, Y, Zr, Hf, U, Th, Nb, Sr, Cr y metales del grupo platino Pt, Pd, Rh, Os, Ir. El análisis cualitativo por fluorescencia de rayos X, se limita a identificar las diversas líneas espectrales observadas con los elementos responsables de su generación. Los análisis cuantitativos son más laboriosos, pues cada intensidad debe compararse cuantitativamente con los de una muestra estándar de la misma estructura elemental.

El método de fluorescencia de rayos X requiere de tubos de rayos X de alta intensidad, detectores muy sensibles y sistemas ópticos de rayos X adecuados. La intensidad es importante, pues afecta el tiempo que necesitará para medir el espectro.

La sensibilidad del análisis, esto es la concentración detectable más baja de un determinado elemento en el espécimen, dependerá de la relación pico – radiación de fondo para las líneas espectrales (Willard, 1981).

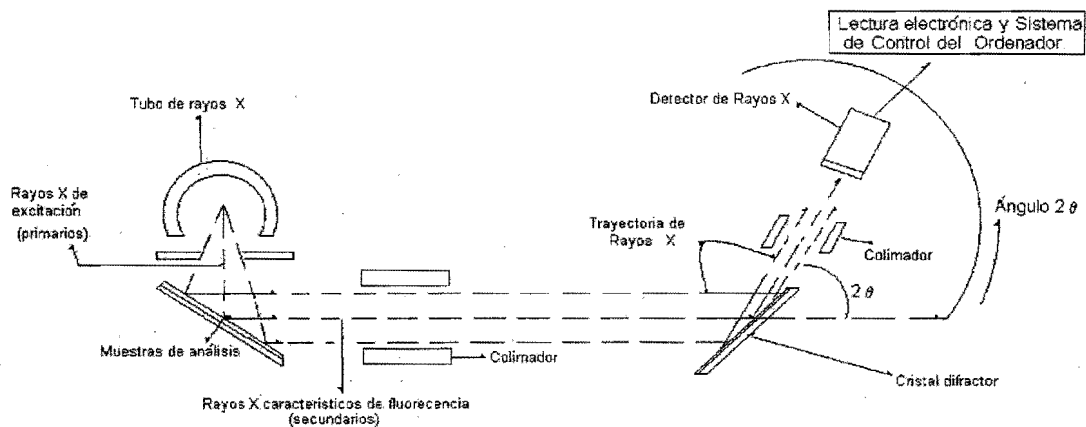


Figura 2.4 Diagrama de los componentes principales de un analizador de fluorescencia de rayos X.

De las técnicas disponibles en la actualidad de fluorescencia de rayos X, la dispersión de la longitud de onda o dispersión espectral es el método clásico y siempre utilizan tubos como fuentes debido a las grandes pérdidas de energía sufridas cuando el haz de rayos X, es colimado y dispersado dando sus longitudes de onda componentes. Las fuentes radiactivas producen fotones de rayos X en una proporción inferior a  $10^{-4}$  de la de un tubo de rayos X.

La radiación de rayos X que surge del tubo excita a un elemento que emite líneas características. Esta radiación característica surge en todas las direcciones y se limita a un haz paralelo por el uso de un colimador.

El haz policromático choca con el cristal analizador, el cual difracta para longitudes de onda que cumplen con la *Ley de Bragg* para un conjunto angular particular,  $\theta$ , del cristal. Como el cristal es rotado, cada longitud de onda en turno es difractada y la intensidad es medida por el detector mientras rota al doble de la velocidad angular del cristal (Anselmo, 1974).

### 2.3 Microscopio electrónico de barrido.

La potencia amplificadora de un microscopio óptico está limitada por la longitud de onda de la luz visible. El microscopio electrónico utiliza electrones para iluminar un objeto. Dado que los electrones tienen una longitud de onda mucho menor que la de la luz, pueden mostrar estructuras mucho más pequeñas. La longitud de onda más corta de la luz visible es de aproximadamente 4.000 Å. La longitud de onda de los electrones que se utilizan en los microscopios electrónicos es de 0.5 Å (Springer, 1976).

Existen varios tipos de diseños de microscopios electrónicos, que dependen de la información que se quiera extraer de la muestra observada. Es decir, de los procesos de interacción entre los electrones y el sólido. A continuación se muestran dichos procesos en la siguiente figura.

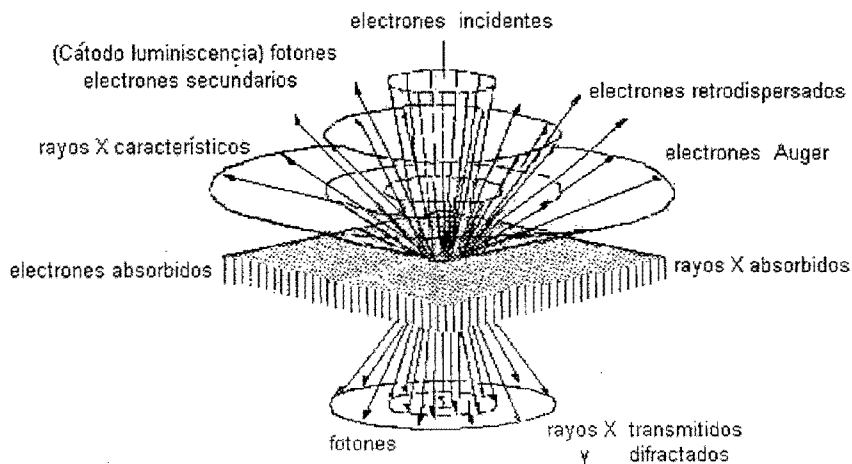


Figura 2.5 Interacciones de un haz electrónico incidiendo en un sólido (Barrio, 1982).

Sin embargo no suele ser habitual que un mismo microscopio esté equipado con los detectores necesarios para analizar e interpretar todas las señales.

En el caso del microscopio electrónico de barrido dispone de tres detectores que analizan e interpretan las siguientes señales:

a) **Electrones retrodispersos:** Son aquellos que se desvían del haz hacia atrás debido a la dispersión elástica de los átomos de la red; por lo tanto su energía está muy cercana a la del haz incidente. Estos eventos se llevan a cabo muy cerca de la superficie de incidencia, por lo que el número de electrones dispersados en un ángulo dado dependerá de la sección del área donde incide el haz (ángulo de incidencia). Si barreos distintas zonas de la muestra tendremos variaciones en la intensidad de los electrones retrodispersados a un ángulo dado (ángulo de observación) y el resultado será una fotografía superficial de la muestra.

b) **Electrones secundarios:** Son los electrones arrancados a los átomos de la muestra por la acción del bombardeo de los electrones del haz primario. Nos proporcionan información acerca de la topografía superficial.

c) **Rayos X:** son los rayos característicos del átomo que los ha producido. Nos proporcionan información de la composición química de la zona de la muestra de la que procede. Con esta señal se obtienen análisis cualitativos y cuantitativos de la composición de la muestra (Hall, 1953).

Todos los microscopios electrónicos cuentan con varios elementos básicos y la parte principal del microscopio electrónico de barrido es la columna de electrones la cual lleva alojados en su interior los siguientes elementos:

- ✦ Un cañón de electrones con un filamento que actúa como emisor o fuente de iluminación, por analogía con un sistema óptico.
- ✦ Un sistema de lentes electromagnéticas encargado de focalizar y reducir a un diámetro muy pequeño el haz de electrones producido por el filamento.

- ✦ Un sistema de barrido que hace recorrer el haz de electrones ya focalizado por la superficie de la muestra.
- ✦ Uno o varios sistemas de detección que permiten captar el resultado de la interacción del haz de electrones con la muestra y transformarlo en una señal eléctrica.
- ✦ El sistema de vacío, es una parte relevante del microscopio electrónico, puesto que los electrones pueden ser desviados por las moléculas del aire, es necesario hacer un vacío casi total en el interior del microscopio.
- ✦ Se utilizan lentes magnéticas para crear campos que dirigen y enfocan el haz de electrones, ya que las lentes convencionales utilizadas en los microscopios ópticos no funcionan con los electrones.

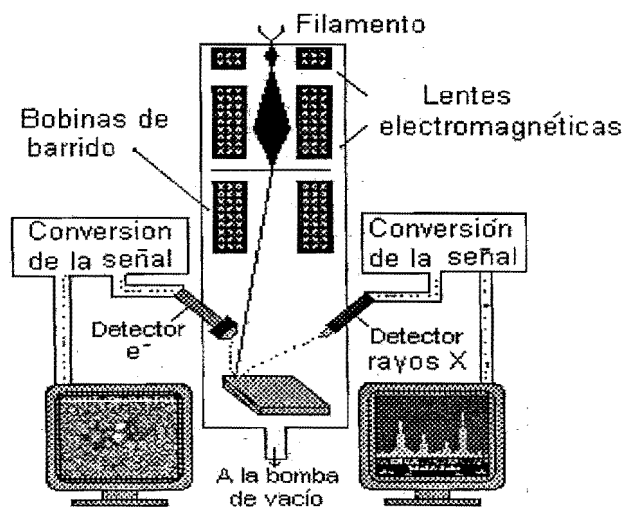


Figura 2.6 Diagrama del sistema de formación de imágenes en un microscopio electrónico de barrido (Anónimo, 2002).

## 2.4 Espectroscopia de emisión en plasma acoplado inductivamente.

La mayoría de las sustancias se descomponen en átomos en fase gaseosa cuando se calientan a temperaturas suficientemente altas. En la espectroscopia atómica, las muestras se vaporizan a muy altas temperaturas y las concentraciones de los átomos seleccionados se determinan midiendo la absorción o la emisión en sus longitudes de onda características.

La temperatura es un factor determinante crítico del grado, al que una muestra dada se divide en átomos. Además, la temperatura determina la magnitud en que un átomo dado, se halla en su estado basal, excitado o ionizado. A continuación se muestran los métodos empleados en espectroscopia atómica.

Tabla 2.1 Métodos primarios que se utilizan en espectroscopia atómica. (Willard, 1981)

Método	Fuente de Energía	Cantidad Medida
<b>Emisión</b>		
Espectroscopia de emisión de flama.	Flama (1 700 – 3200°C)	Intensidad de radiación
Espectroscopia de fluorescencia atómica	Flama (1700 –3200°C)	Intensidad de la radiación dispersada.
Arco eléctrico	Plasma de arco de CD (4000-6500°C)	Intensidad de radiación
Chispa eléctrica	Plasma de chispa de CA (4500°C)	Intensidad de radiación
Plasma acoplado inductivamente (ICP)	Inducción a partir de un campo de alta frecuencia (6000 – 10000°C)	Intensidad de la radiación dispersada.
Plasma de argón de CD	Plasma de argón producido por arco de CD (6000 – 10500°C)	Intensidad de radiación.
<b>Absorción</b>		
Espectroscopia de absorción atómica de flama	Flama (1700 –3200 °C)	Absorción de la radiación
Espectroscopia de absorción electotérmica	Horno eléctrico (1200 – 3000°C)	Absorción de radiación

La técnica más energética que alcanza temperaturas de 10,000 K es el plasma acoplado inductivamente, debido a estas características deseables, esta técnica empieza a sustituir a las flamas de antorchas ordinarias. Debido a su alta temperatura y gran estabilidad eliminan muchas interferencias y fuentes de error que se tienen con flamas ordinarias (Harris, 1992).

El plasma de argón acoplado inductivamente, es un tipo especial de plasma que basa su potencia operativa en la inducción de un campo magnético de alta frecuencia. El problema de encender y mantener activa la antorcha cuyo combustible es el gas argón, resulta muy interesante. Inicialmente el argón pasa a través de un tubo de cuarzo de 25 mm y al salir por la punta, se encuentra rodeado por una bobina de inducción de radiofrecuencia con dos espiras que se colocan alrededor de la parte superior de la antorcha de cuarzo. La chispa de una bobina de Tesla se utiliza para ionizar el gas Ar. El campo de radiofrecuencia de gran potencia (27MHz) que oscila alrededor de la bobina de carga acelera inmediatamente los iones  $Ar^+$ . Los iones acelerados transfieren energía a todo el gas mediante colisiones entre los átomos. Una vez que el proceso ha iniciado, los iones absorben del campo eléctrico la energía suficiente para mantener el plasma a una temperatura de 6 000 a 10 000 K. (Jarrell, 2000).

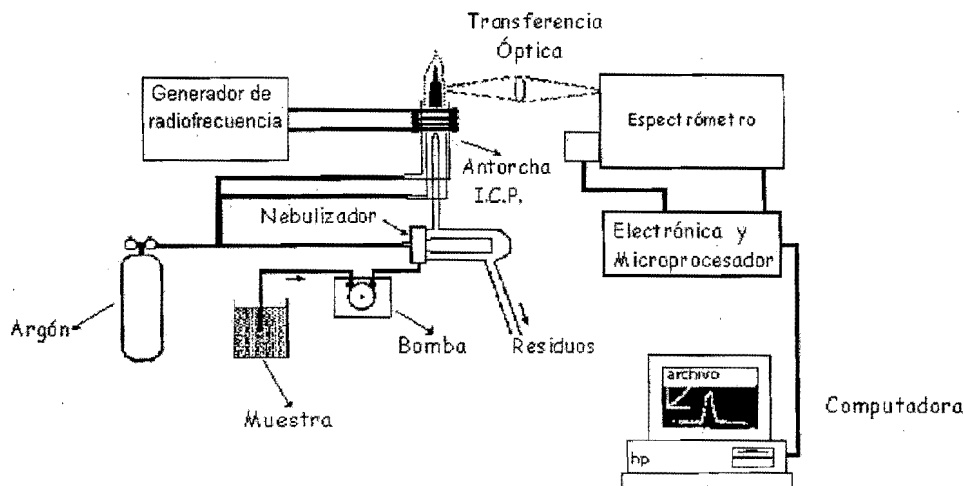
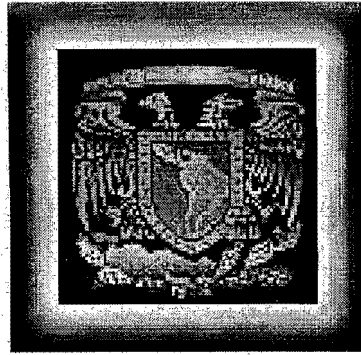


Figura 2.7 Componentes principales del equipo de plasma de inducción acoplada (Perkin Elmer, 2000).





## Capítulo 3

### Parte Experimental

---

### 3.1 Equipo empleado

Los difractogramas se obtuvieron en un difractómetro SIEMENS D5000 usando radiación de  $\text{Cu K}\alpha$ ,  $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ , filtro de níquel, rejilla de incidencia 2mm, rejilla de recepción 2mm y rendija del detector 0.2mm. Intervalo de análisis  $2 < 2\theta < 70^\circ$ .

Las micrografías se obtuvieron en un microscopio electrónico de barrido JEOL Modelo ISM 6300.

Los análisis por fluorescencia de rayos X se realizaron en un espectrómetro SIEMENS SRS 3000, tubo de rodio y ventana de berilio.

La concentración de los cationes se determinó en un espectrómetro de plasma de inducción acoplada PERKIN ELMER Modelo 3000 XL.

### 3.2 Reactivos

Los reactivos que se emplearon son grado analítico, marca J.T. Baker

Acetato de Plomo Trihidratado ( $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ )

Acetato de Zinc Trihidratado ( $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ )

Cloruro de Níquel Hexahidratado ( $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )

Cloruro de Sodio ( $\text{NaCl}$ )

Ácido Clorhídrico 37.5 % ( $\text{HCl}$ )

Ácido Acético Glacial 99.8 % ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ )

Hidróxido de Amonio 28 – 30 % ( $\text{NH}_4\text{OH}$ )

En todos los experimentos se empleo agua desionizada, (Millipore).

### 3.3 Recolección de muestras:

El muestreo se realizó en forma aleatoria recabando 20 muestras en San Juan Tezoantla, municipio de Mineral del Monte, lugar descrito en la sección 1.2. Apoyados de un geoposicionador electrónico (GPS), que nos permitió conocer las coordenadas geográficas y la altitud, en las que se tomaron cada una de las muestras para su posterior análisis.

Las muestras colectadas se trituran y tamizan en un tamaño de malla que oscila entre 30 y 20, corresponden a un tamaño de partícula de 0.5 y 0.33 mm, respectivamente.

### 3.4 Preparación de muestras para los análisis cualitativos y cuantitativos:

#### 3.4.1 Difracción de rayos X.

Las muestras se pulverizan empleando un mortero de ágata, posteriormente se tamizan usando malla 200, se colocan y distribuyen uniformemente en un portamuestras de vidrio, se fija a éste presionando con otro vidrio, cuidando que no se produzca fricción entre ambos vidrios, para evitar la orientación preferencial.

Se realiza el análisis semicuantitativo de fases cristalinas, mediante difracción de rayos X, basándose en los siguientes hechos:

- ⊕ La posición de los máximos y su intensidad relativa en el difractograma, es una característica para cada compuesto y son independientes de las  $n$  fases cristalinas presentes en la muestra.
  
- ⊕ El área de los máximos de difracción es proporcional a la concentración de las fases cristalinas contenidas en la mezcla.

Decimos que el análisis es semicuantitativo, por la naturaleza de la toba riolítica, esta contiene vidrio volcánico que no difracta, además de otros minerales que por su baja concentración no se detectan en el equipo de difracción de rayos X, en polvos.

Para corregir la orientación preferencial de cuarzo, se utiliza como estándar interno fluorita ( $\text{CaF}_2$ ) y como diluyente alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

A partir de los patrones de difracción a diferentes concentraciones de sílice, (tabla 3.1) y utilizando el software Difracct - AT V 3.3 del difractómetro SIEMENS D 5000.

- 1.- Se mide el área bajo la curva en los difractogramas.
- 2.- Se construye una gráfica de calibración de la concentración de cuarzo Vs. área de cuarzo / área de fluorita.
- 3.- Para las muestras que se desea conocer su contenido de sílice, se interpola en la gráfica de calibración el área de cuarzo / área de fluorita, obtenida.

Tabla 3.1 Preparación de la gráfica de calibración.

% de $\text{SiO}_2$	% de $\text{Al}_2\text{O}_3$	% de $\text{CaF}_2$
5	90	5
10	85	5
15	80	5
20	75	5
25	70	5

### 3.4.2 Fluorescencia de rayos X.

Para realizar el análisis químico cuantitativo por fluorescencia de rayos X, en la toba riolítica antes y después de su modificación con NaCl, se preparan perlas de vidrio, mediante la fusión de 0.8 gramos de muestra y 7.2 gramos de fundente constituido por  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  y  $\text{LiBO}_2$ , en una relación 1 : 1.

### 3.4.3 Microscopio electrónico de barrido.

Las muestras que se observan en el microscopio electrónico de barrido no son conductoras de la electricidad, de modo que es necesario depositar una capa de un conductor eléctrico en su superficie para que la muestra se cargue eléctricamente cuando es irradiada por el haz electrónico, esto se logra mediante el siguiente tratamiento.

Las muestras tamizadas, en mallas de diámetro 0.935 mm, se recubren de oro y platino, por pulverización catódica, lo que se conoce como "dispersión catódica". Proceso en el cual los átomos de la superficie de un material son expulsados por el bombardeo de iones cargados, en una cámara de vacío.

El espesor del recubrimiento depende del tiempo de exposición, por lo que se toma en cuenta que este recubrimiento debe ser suficientemente grueso para que circule la corriente eléctrica que se deposita en la muestra y suficientemente delgado para que no enmascare o cubra las características de interés en las muestras. En este caso las muestras se someten a 5 minutos de deposición.

### 3.5 Determinación de la capacidad total de intercambio catiónico.

Uno de los métodos más sencillos para determinar la capacidad total de intercambio catiónico en zeolitas, consiste en desplazar los cationes de sodio, magnesio, calcio y potasio, que se encuentran débilmente unidos a la estructura de la zeolita. La totalidad de los cationes intercambiables por el ion amonio, equivale a la capacidad total de intercambio catiónico de las zeolitas contenidas en la toba riolítica, la técnica se describe a continuación.

A 5 gramos de muestra se agregan 25 mL de acetato de amonio, concentración 1N y pH 7, se agita vigorosamente durante 1 minuto, posteriormente se deja reposar durante 4 horas y se toman alícuotas de las soluciones sobrenadantes, para finalmente cuantificar los cationes sodio, potasio, calcio y magnesio, en el equipo de plasma acoplado inductivamente.

### 3.6 Modificación de las zeolitas a la forma sódica.

Dada la naturaleza de la toba riolítica, es posible que los canales de mordenita y heulandita se encuentren bloqueados parcial o totalmente, por impurezas tales como sílice, óxidos de hierro u otro tipo de material que pudo quedar ocluido en la cristalización de las zeolitas. Mediante el siguiente tratamiento se pretende optimizar el intercambio, de manera que una mayor cantidad de cationes participen en el intercambio catiónico, además permite monitorear un solo catión, tomando en cuenta que los cationes potasio, calcio y magnesio, se intercambian por sodio.

La modificación se realizó usando una relación 1 : 25 sólido - solución de cloruro de sodio 1N, pH 8.5 manteniendo constante la agitación y temperatura en 75°C, durante 6 horas. Al final se lava con agua desionizada en varios ciclos, se filtra y se seca en una mufla a 80°C, durante 12 horas.

### 3.7 Obtención de las isotermas de intercambio catiónico.

La metodología que se sigue para intercambiar los cationes de níquel, plomo y zinc por sodio, se describe a continuación.

Se pesan 5 gramos de la toba riolítica modificada y se deja hidratar por espacio de 2 horas, posteriormente eliminamos las burbujas que se forman con el equipo de ultrasonido y proseguimos a montarlo en la columna, de tal manera que permanezca perfectamente empacada y libre de burbujas, de acuerdo con el dispositivo que se ilustra en la figura 3.2.

Una vez montada la columna se regula la velocidad de flujo con agua desionizada, hasta que ésta permanece constante en 3 mL/min. De esta manera, es posible obtener 30 mL por cada 10 minutos, el volumen total que se deja pasar a través de la columna es de 500 mL.

De los volúmenes colectados se hacen diluciones 1 : 10 y 1 : 100, de tal manera que las concentraciones correspondan en el gráfico de calibración. Finalmente se cuantifican en el equipo de plasma acoplado inductivamente, para ello previamente se preparan estándares de los cationes en estudio y se determina su concentración simultáneamente los cationes sodio, plomo, níquel y zinc. Para ello se preparan estándares de 5, 10, 15 y 20 ppm.

Tabla 3.3 Longitud de onda seleccionada para determinar la concentración de los cationes, en el equipo de plasma de acoplamiento inductivo.

Elemento	Longitud de Onda (nm)
Calcio	317.93
Magnesio	279.67
Níquel	232.00
Plomo	216.99
Potasio	766.49
Zinc	213.85

Al finalizar se calcula la concentración de los elementos en estudio tomando en cuenta el factor de dilución.

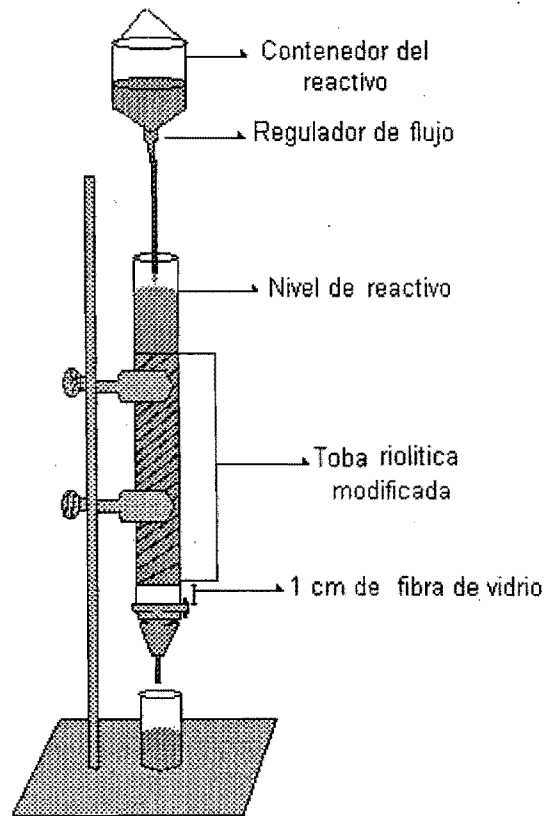
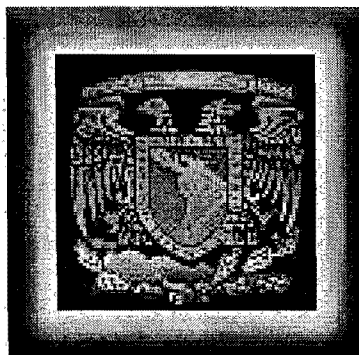


Figura 3.2 Dispositivo para establecer las isotermas de intercambio catiónico.

### 3.8 Regeneración de las zeolitas a la forma sódica.

Para llevar a cabo la posible regeneración de las zeolitas, una vez concluido el flujo de las soluciones de níquel, plomo y zinc se hace pasar 500 mL de una solución de cloruro de sodio, 0.05 N y pH 6.8, a una velocidad de flujo de 3.0 mL/min y temperatura 23°C. Finalmente los volúmenes colectados se analizan en el equipo de plasma de acoplamiento inductivo y se establecen las isotermas de intercambio catiónico que corresponde a su regeneración.





## Capítulo 4

### Resultados y Discusión

---

---



#### 4.1 Caracterización de la toba riolítica por difracción de rayos x

La identificación de las zeolitas y los minerales asociados a la toba riolítica se llevó a cabo tomando en cuenta las posiciones más intensas, como función angular  $2\theta$ , referida con los valores de la distancia interplanar  $d(\text{Å})$  y se compararon con las que se reportan en el archivo JCPDS.

En el patrón de difracción se identificaron mordenita, cuarzo y esmectita. Sin embargo, es posible que algunas reflexiones de los minerales identificados, se traslapen con las reflexiones de otros minerales.

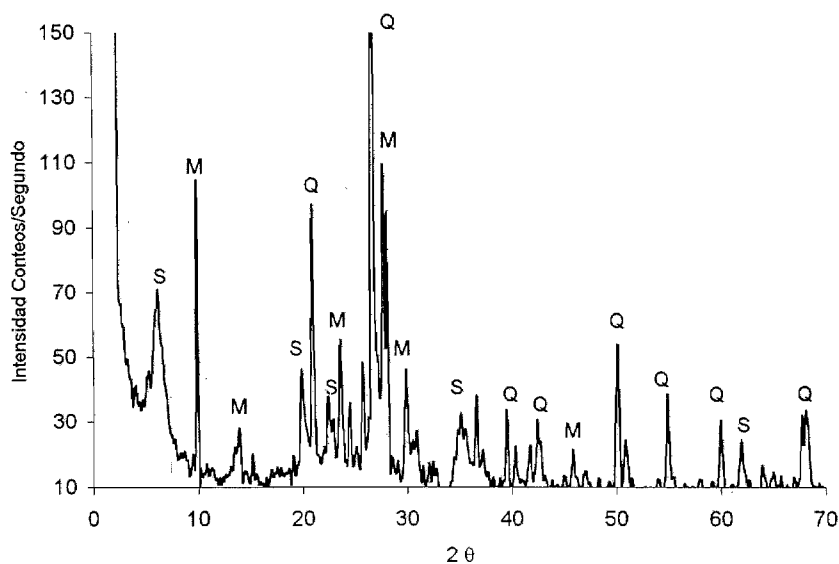
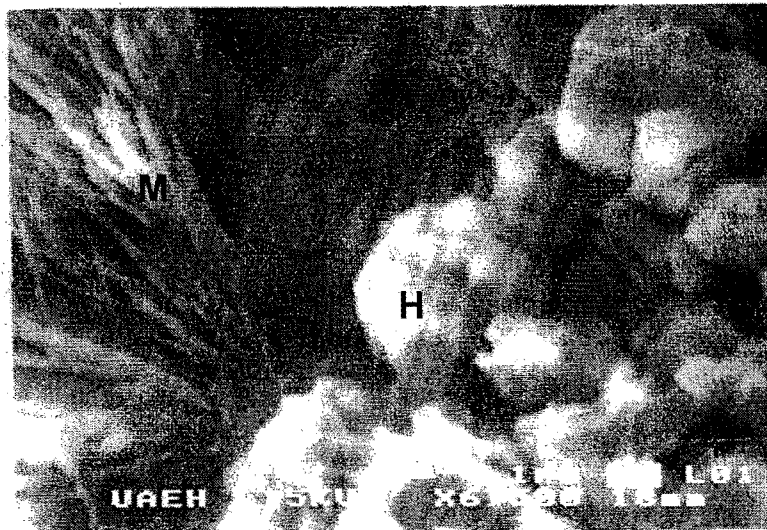


Gráfico 4.1 El patrón de difracción indica la presencia de mordenita (M), cuarzo (Q) y esmectita (S).

#### 4.2 Análisis por microscopía electrónica de barrido.

El microscopio electrónico de barrido permite conocer la topología, morfología y tamaño de partícula. Con esta técnica fue posible identificar en la toba riolítica las zeolitas heulandita y mordenita. Heulandita presenta un hábito de cristales prismáticos y mordenita de fibras radiales.

A demás se observan fases piroclásticas como vidrio volcánico no alterado y parcialmente alterado en zeolitas.



Micrografía 1. Cristales prismáticos de heulandita (H) que coexisten con fibras de mordenita (M) (6500X).



Micrografía 2 Fibras de mordenita que se desarrollan a partir de vidrio volcánico.

### 4.3 Análisis semicuantitativo de las fases cristalinas en la toba riolítica.

Para hacer una estimación cuantitativa de las zeolitas, se realiza el análisis semicuantitativo de cuarzo por difracción de rayos X, en polvos.

El área de  $\text{SiO}_2/\text{CaF}_2$  en la toba riolítica es de 3.203 y la concentración de cuarzo de 27.08%.

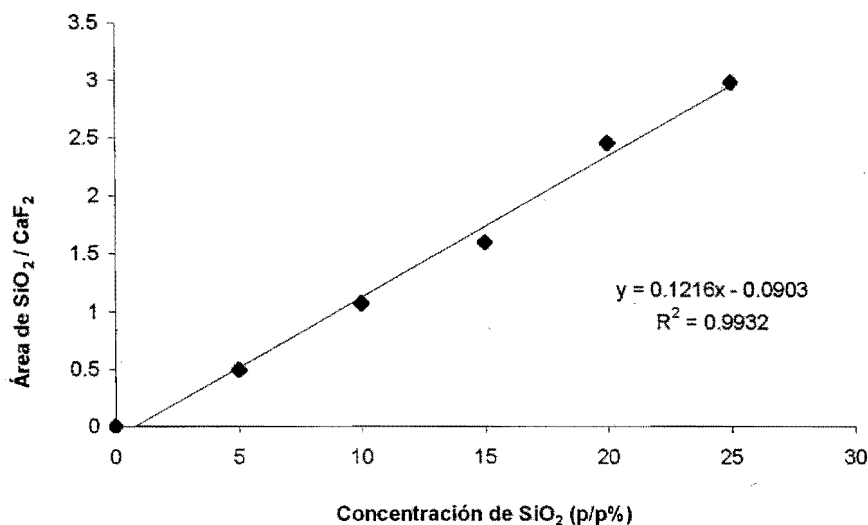


Gráfico 4.2 Gráfico de calibración para determinar el porcentaje cuarzo en la toba riolítica.

La estimación semicuantitativa de las fases cristalinas asociadas a cuarzo, se realiza considerando los siguientes hechos:

La suma total de las áreas bajo la curva, para la reflexión principal de cada fase cristalina es:

$$\sum_{j=1}^n A_j = 100 \%$$

Entonces la concentración de la fase zeolítica es:

$$\sum_{j=1}^{n-1} A_j = 100 \% - 27.08 \% = 72.92 \%$$

$$\sum_{j=1}^{n-1} A_j = 72.92 \%$$

El área de cada especie mineralógica es directamente proporcional a la concentración de cada especie cristalina.

De este modo, el área de cada especie cristalina es:

$$\text{área de esmectita} = 0.725 \text{ cm}^2$$

$$\text{área de mordenita} = 0.995 \text{ cm}^2$$

$$\Sigma_{i=1}^{n-1} A_i = \text{área de esmectita} + \text{área de mordenita} = 72.92 \%$$

$$\Sigma_{i=1}^{n-1} A = 0.725 \text{ cm}^2 + 0.995 \text{ cm}^2$$

$$\Sigma_{i=1}^{n-1} A = 1.72 \text{ cm}^2$$

$$\begin{array}{l} 1.72 \text{ cm}^2 \longrightarrow 72.92 \% \\ 0.995 \text{ cm}^2 \longrightarrow X \end{array}$$

$$X = 42.18 \% \text{ de mordenita}$$

Finalmente la composición semicuantitativa de las fases cristalinas en la toba se indica en la siguiente tabla.

Tabla 4.1 Composición semicuantitativa de la toba riolítica mediante difracción de rayos x

Especie mineralógica	Porcentaje de cada mineral
Cuarzo.	27.08%
Mordenita y heulandita.	42.18%
Esmectita	30.74%

#### 4.4 Composición química de la toba riolítica por fluorescencia de rayos x.

El análisis cuantitativo por fluorescencia de rayos X, en la toba riolítica natural y modificada se indica en la siguiente tabla.

Tabla 4.2 Composición química de la toba riolítica natural y la toba riolítica modificada.

Oxido	Composición química de la toba riolítica natural (%)	Composición química de la toba riolítica modificada (%)
SiO <sub>2</sub>	70.622	74.687
TiO <sub>2</sub>	0.116	0.127
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14.551	13.181
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.320	1.107
MnO	0.024	0.040
MgO	0.440	0.081
CaO	1.479	0.458
Na <sub>2</sub> O	1.507	2.844
K <sub>2</sub> O	2.986	2.854
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.025	0.030
PxC	7.6	2.96
Total	100%	96.37

La composición química de la toba riolítica natural indica que el principal componente es cuarzo (70.66%), lo que permite clasificarla como toba riolítica. Así mismo comparando las columnas de la composición química de la toba riolítica modificada con respecto a la toba riolítica natural, se observa que la concentración de Na<sub>2</sub>O aumenta, y de CaO y MgO disminuye, después de la modificación con cloruro de sodio, esto indica que efectivamente se está llevando a cabo la modificación y optimización de la toba riolítica.

#### 4.5 Determinación de la capacidad total de intercambio catiónico.

En la siguiente tabla se indican las capacidades de intercambio catiónico de la toba natural y modificada, en ella se observa que la concentración de sodio aumenta en la toba riolítica modificada de 0.3300 a 0.7791 meq/g, mientras que la concentración de calcio disminuye de 0.3959 a 0.0991 meq/g y la concentración de magnesio y potasio no se detectan después de la modificación, esto se debe posiblemente, a que los iones calcio y magnesio han sido remplazados por el ion sodio, de este modo la capacidad de intercambio catiónico incremento 17.31%, al modificarla con NaCl.

Tabla 4.3 Concentraciones determinadas por plasma acoplado inductivamente en el composito natural y modificado (meq/g).

Elemento	Na	K	Ca	Mg	C.T.I.
<b>Composito Natural</b>	0.3300	0.0226	0.3959	N.D.	0.7486
<b>Composito Modificado</b>	0.7791	N.D.	0.0991	N.D.	0.8782

- N.D. Elementos no detectados.

La capacidad total de intercambio catiónico en mordenita y heulandita pura es de 2.23 meq/g, la capacidad de intercambio catiónico en la toba es 0.8782 meq/g, equivalente a 34.93 % de la fracción zeolítica.

Además el análisis por difracción de rayos x en la toba riolítica modificada confirma que, después de modificar la toba natural, esmectita fue removida de esta.



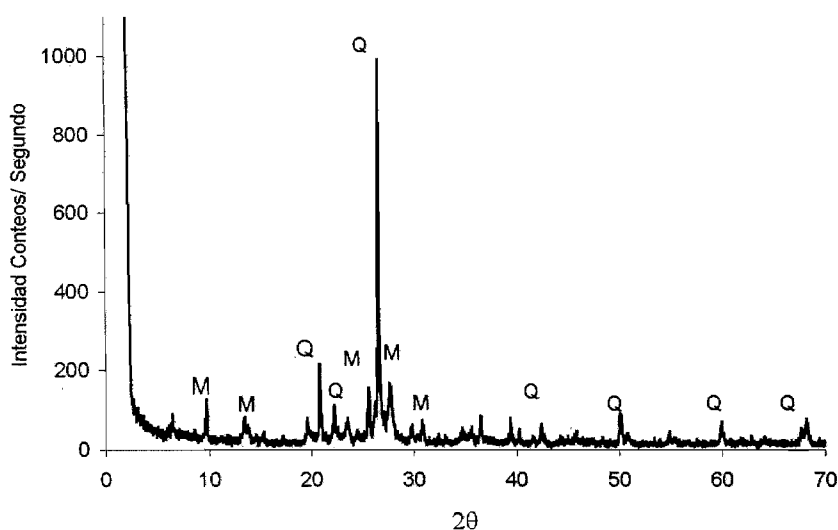


Gráfico 4.3 Patrón de difracción de la toba riolítica modificada.

#### 4.6 Isoformas de intercambio catiónico.

Las propiedades físicas de empaque, el tamaño de partícula y porosidad influyen en la velocidad con que circulan las disoluciones a través de la columna empacada y por lo tanto en las velocidades de reacción y eficacia de la columna, dichas propiedades se indican a continuación..

Tabla 4.4 Características físicas de empaque en la columna

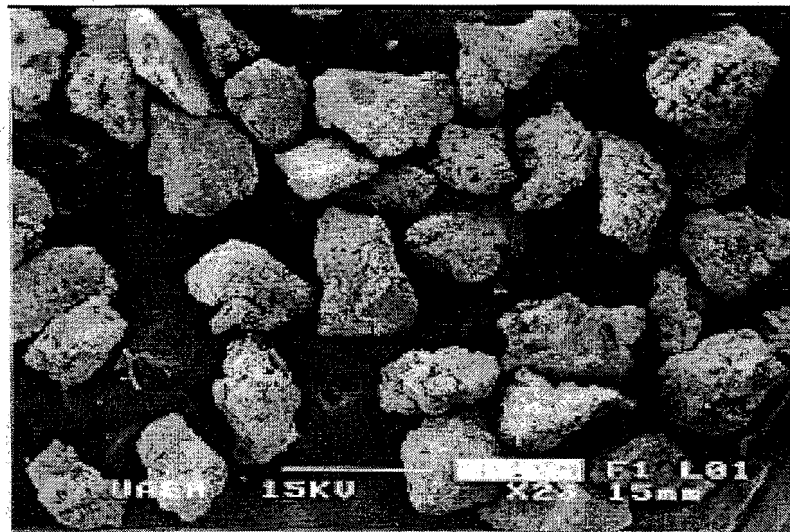
Tamaño medio de partícula	Masa de empaque	Densidad real	Densidad de empaque	% de Porosidad
0.935 mm	5 g	2.1677 g/mL	1 g/ mL	13.42

Las condiciones de flujos se indican en la siguiente tabla.

Tabla 4.5 Condiciones de flujo

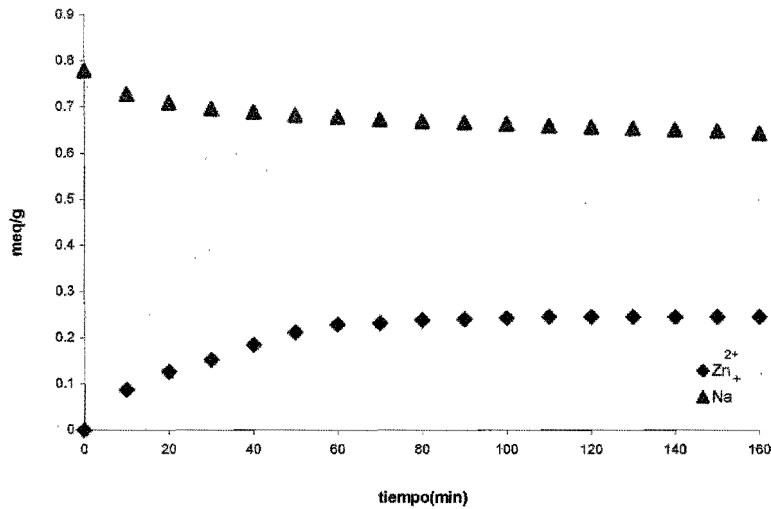
velocidad de flujo	tiempo muerto	Temperatura	longitud de la columna	Diámetro interno de la columna
3 cm <sup>3</sup> / minuto	2 minutos	23°C	50 cm	1 cm

En la siguiente micrografía se observa la morfología de las partículas empacadas

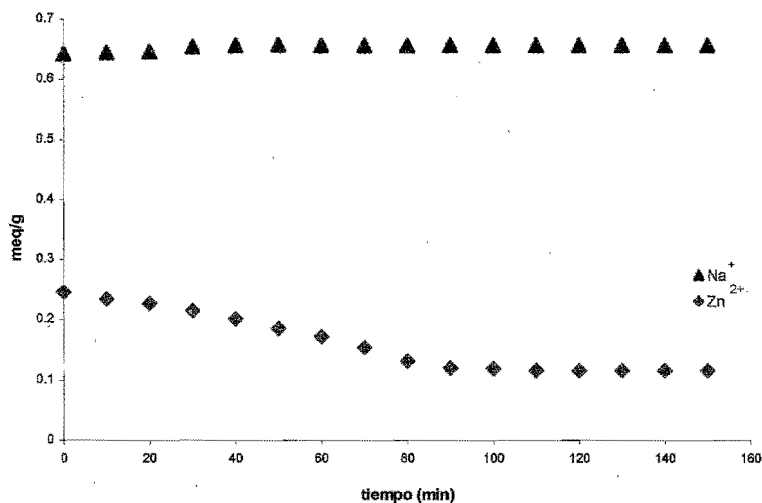


Micrografía 3. Morfología de partículas empacadas (23X).

## Isoterma de intercambio catiónico en zinc

Isoterma 4.1 Intercambio catiónico con Zn<sup>2+</sup> en toba riolítica modificada.

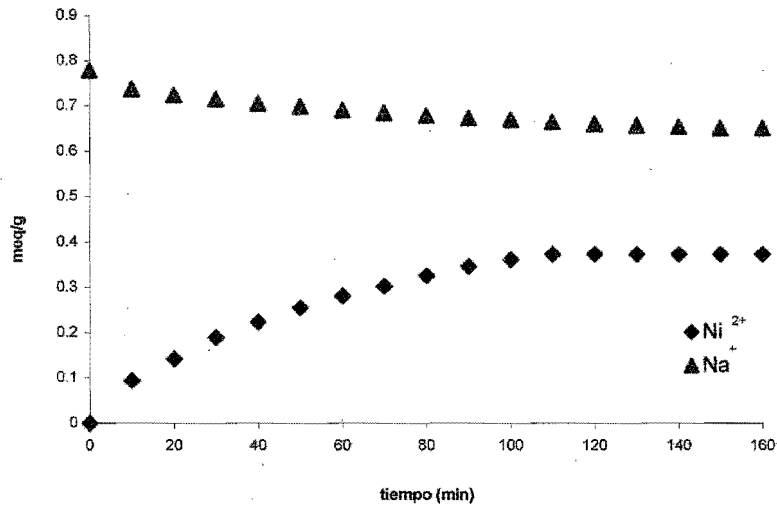
El intercambio catiónico en zinc es de 0.2645 meq/g el tiempo de ruptura ocurre en 60 minutos.



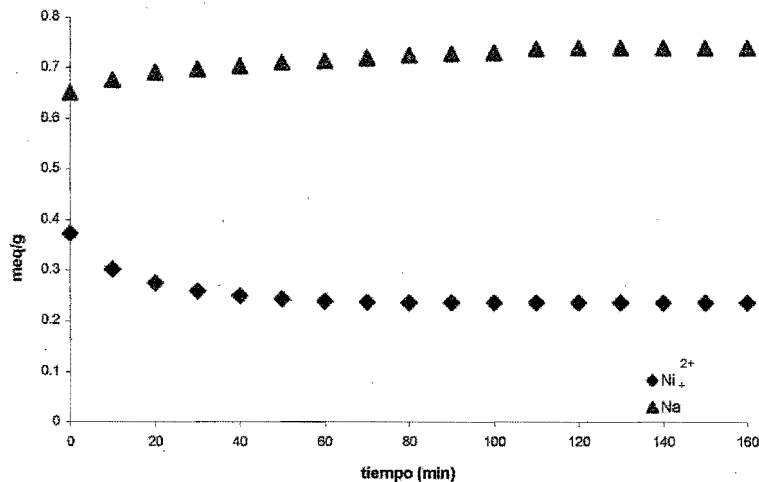
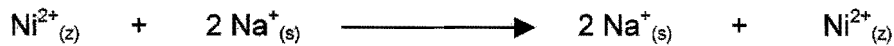
Isoterma 4.2 Regeneración de las zeolitas con NaCl.

La regeneración es de 2.256 % y requiere de 100 minutos para llevarse a cabo.

## Isoterma de intercambio catiónico en níquel

Isoterma 4.3 intercambio catiónico de Ni<sup>2+</sup> en la toba riolítica modificada.

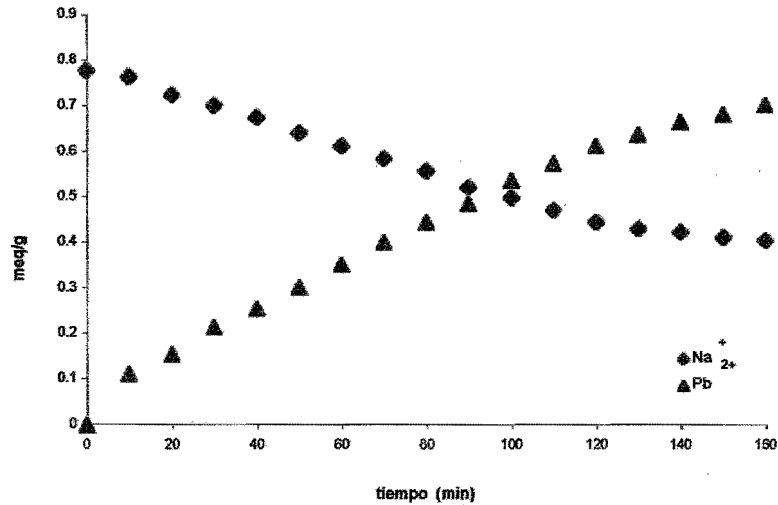
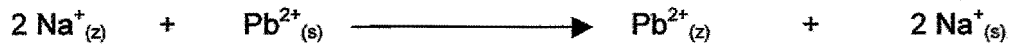
El intercambio catiónico en níquel, es de 0.372 meq/g y su tiempo de ruptura ocurre en 100 minutos.



Isoterma 4.4 Regeneración de las zeolitas con NaCl.

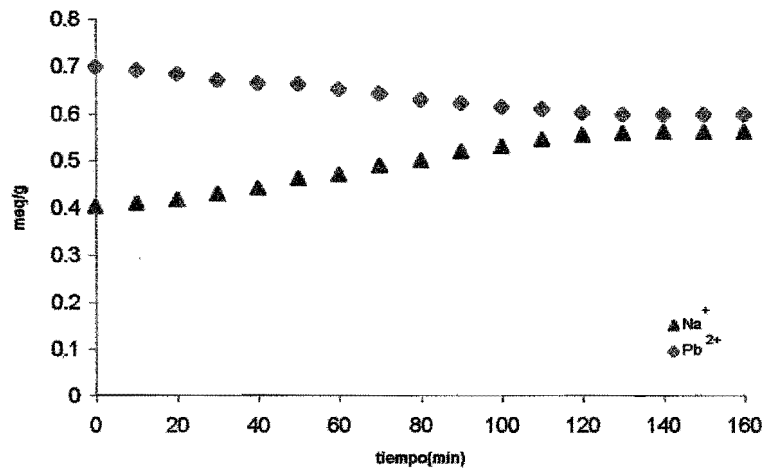
La regeneración de las zeolitas en el caso de níquel ocurre en 60 minutos.

Isoterma de intercambio catiónico en plomo.



Isoterma 4.5 Intercambio catiónico con Pb<sup>2+</sup> en toba modificada.

El intercambio catiónico con Pb<sup>2+</sup>, ocurre en mayor medida con respecto a níquel y zinc (0.7023 meq/g), el tiempo necesario en llevarse acabo es de 160 minutos.

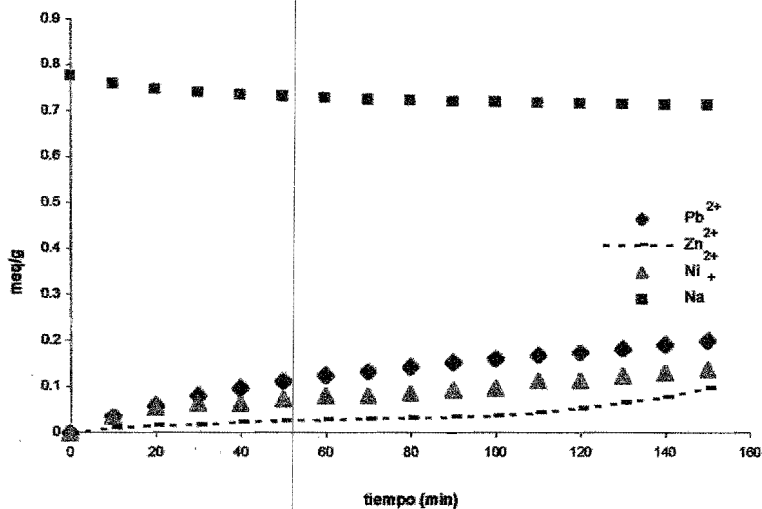


Isoterma 4.6 Regeneración de las zeolitas con NaCl.

La regeneración de las zeolitas cuando se intercambia  $Pb^{2+}$ , requiere de 120 minutos para regenerar las zeolitas.

### Isoterma de intercambio catiónico multielemental

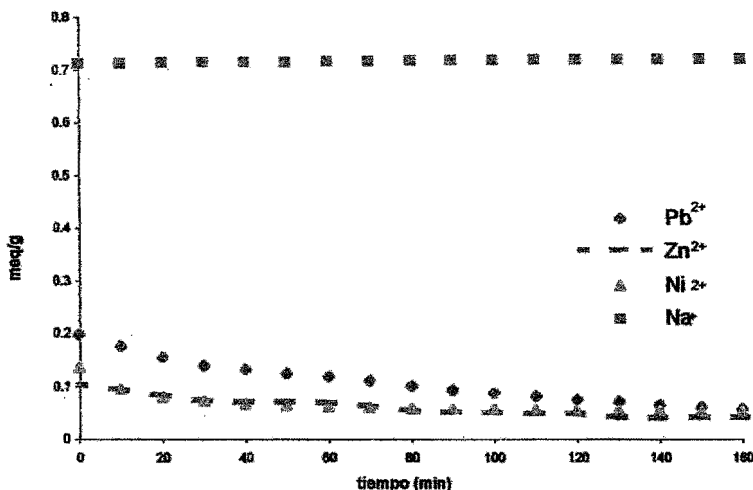
Las isotermas de intercambio catiónico donde se mezclaron los tres cationes, para conocer su comportamiento de manera conjunta, se ilustran a continuación



Isoterma 4.7 Intercambio catiónico de  $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  y  $Pb^{2+}$  en toba riolítica modificada.

En la isoterma multielemental se observa un comportamiento similar cuando se intercambian los cationes de manera individual,





Isoterma 4.8 Regeneración de las zeolitas con NaCl.

La regeneración de las zeolitas es mayor para el caso de Pb<sup>2+</sup> que de Zn<sup>2+</sup> y Ni<sup>2+</sup>, lo que comprueba que existe una mayor afinidad en el intercambio catiónico por Pb<sup>2+</sup>.

Así de manera esquemática el intercambio catiónico de los metales en estudio, con respecto a la capacidad total de intercambio catiónico se representa en el siguiente gráfico.

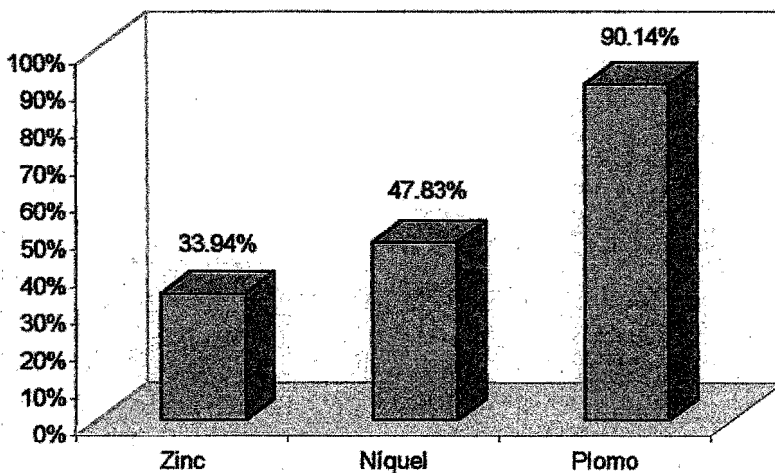
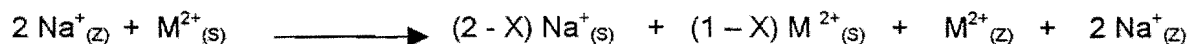


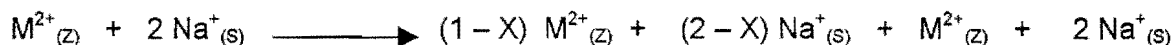
Gráfico 4.4 Porcentaje de remoción de los cationes en estudio.

Los valores corroboran las significativas ventajas que representan para el intercambio catiónico de plomo, en la zeolita enriquecida con sodio, coincidiendo que al aumentar este enriquecimiento se incrementa la capacidad de intercambio para estos iones. Este comportamiento se atribuye a que en el proceso de sodificación sus iones calcio, magnesio y potasio se intercambian por el ion sodio, quedando el adsorbente en una forma mucho más activa para adsorber estos cationes, por las características propias del ion sodio que es una forma sencilla de intercambiar gracias a su gran movilidad y pequeño potencial iónico.

En los tres casos el intercambio catiónico es menor a la capacidad total de intercambio catiónico por lo que el intercambio catiónico para los tres casos puede ser representado mediante la siguiente ecuación:



Del mismo modo la regeneración de las zeolitas puede ser representada mediante la siguiente ecuación:



En general los factores que posiblemente afectan el intercambio catiónico y la regeneración de las zeolitas son las siguientes:

- Las condiciones experimentales, como temperatura y pH. Al incrementar la temperatura, es posible que el intercambio catiónico mejore considerablemente, sin embargo el uso de este material está encaminado a mejorar la calidad del agua y no de generar otro tipo de contaminante.



- El tamaño de los cationes en solución acuosa no sean lo suficientemente pequeños para ingresar en los canales más accesibles de mordenita y heulandita, de manera que sólo es posible intercambio catiónico del metal en estudio en la superficie de las zeolitas.
  
- Es posible que los canales de las zeolitas se encuentren bloqueados por moléculas de agua o cationes que sostienen de manera electrostática las estructuras de las zeolitas, afectado así el ingreso de los cationes en estudio.

## 4.7 Conclusiones

Los objetivos planteados se lograron concretar, en particular la caracterización de la toba riolítica, ya que fue posible identificar por difracción de rayos X, la zeolita mordenita, cuarzo y la arcilla esmectita, por otro lado, mediante la técnica de microscopia electrónica de barrido fue posible identificar además de mordenita, cristales prismáticos de heulandita y vidrio volcánico parcialmente alterado en zeolitas.

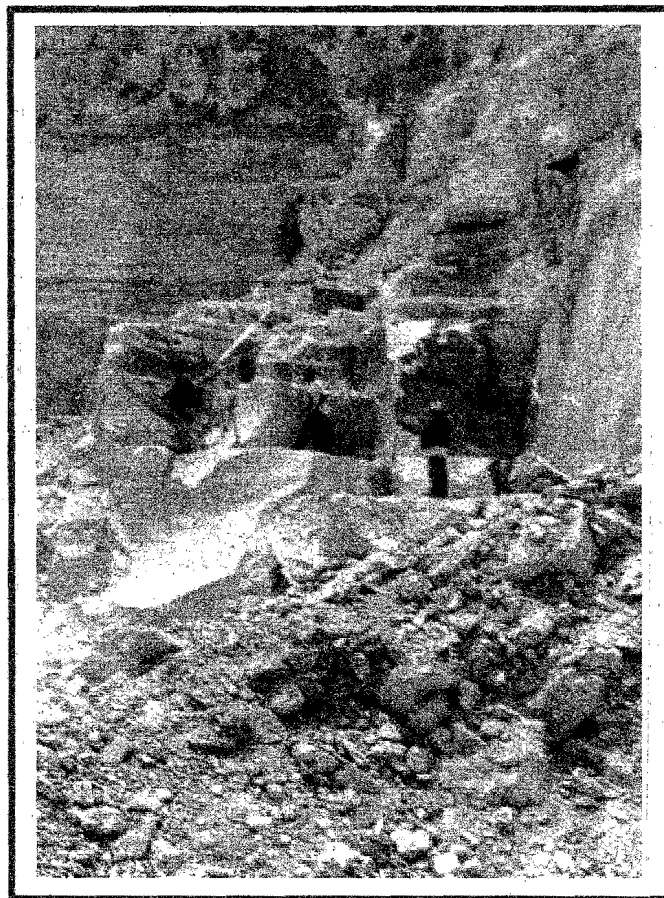
Se logró mejorar la capacidad de intercambio catiónico en 17.31%, al modificar las zeolitas a su forma sodica.

Así mismo, mediante las isotermas de intercambio catiónico se estableció la selectividad cationica de la siguiente manera  $Pb^{2+} > Ni^{2+} > Zn^{2+}$ , por esta razón se propone el uso de esta toba riolítica en la purificación de aguas residuales y en el tratamiento de residuos industriales especialmente aquellos que contienen metales tóxicos, como son los residuos generados en los procesos de niquelado, galvanoplastia y en la industria minera. También es posible formar una barrera con este material, que impida la lixiviación de metales pesados en el manto freático, especialmente en suelos que son expuestos con residuos mineros y aquellos que son regados con aguas residuales. Cabe señalar que la toba riolítica soporta condiciones drásticas de acidez y altas temperaturas, gracias a su alto contenido en cuarzo. Lo que representa una ventaja con respecto a los intercambiadores iónicos sintéticos, que no soportan dichas condiciones.

Comparando con otros métodos de tratamiento de efluentes contaminados con metales tóxicos - ósmosis inversa, electrodiálisis y tratamiento químico, el intercambio iónico es una operación rápida y eficiente que no requiere de tratamientos auxiliares previos, lo cual disminuye los costos de operación.

La toba riolítica no sólo puede utilizarse como intercambiador catiónico en metales, pesados, además se puede emplear como soporte de fertilizantes, ya que las zeolitas intercambian amonio eficientemente (0.779 meq/g), y puede ser administrado en suelos que requieren dosis elevadas de amonio.

ANEXOS



Explotación de la toba riolítica como material para construcción.

		d A	Int.	h k l		
(Ca,Na,K)Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub>						
Calcium Aluminum Silicate Hydrate						
Mordenite						
Rad: CoKa	Lambda: 1.79020	Filter: Fe	d-sp:			
Cutoff:	Int: Visual	I/Icor:				
Ref: Harris, Brindley, Am. Mineral., 39 819 (1954)						
Sys: Orthorhombic S.G.: Cmc21 (36)						
a: 18.16	b: 20.45	c: 7.54	A: 0.8880	C: 0.3687		
A:	B:	C:	Z: 4	mp:		
Ref: Ibid.						
Dx: 2.13	Dm: 2.13	SS/FOM: F30=7(.056,78)				
ea: 1.4775	nwB: 1.48	ey: 1.482(5)	Sign: +/-	2V: 76-90 deg.		
Ref: Deer, W., Howie, R., Zussman, J., Rock Forming Minerals, 4 905						
Color: White						
Specimen from Aros, Isle of Mull, Scotland, UK. Dx for						
(Na <sub>0.5</sub> K <sub>0.5</sub> Ca <sub>0.5</sub> )Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub> . Other data 29-1257. For						
single-crystal X-ray data see Waymouth et al., Mineral. Mag., 25						
212 (1938). Zeolite group, mordenite subgroup. PSC: oC232. To replace						
22-1339 and 22-1340. Volume[CD]: 2800.15.						
		13.7	50	1	1	0
		9.1	90	2	0	0
		6.61	90	1	1	1
		6.38	40	1	3	0
		6.10	50	0	2	1
		5.79	50	3	1	0
		5.03	10	2	2	1
		4.87	20	1	3	1
		4.53	80	3	3	0
		4.14	30	4	2	0
		4.00	90	1	5	0
		3.84	60	2	4	1
		3.76	20	0	0	2
		3.62	10	1	1	2
		3.56	10	5	1	0
		3.48	100	2	0	2
		3.39	90	3	5	0
		3.31	10	2	2	2
		3.22	100	5	1	1
		3.10	20	4	4	1
		2.946	20	5	3	1
		2.896	60	3	3	2
		2.743	10	1	5	2
		2.700	30	1	7	1
		2.639	10	3	7	0

d A	Int.	h k l			d A	Int.	h k l			d A	Int.	h k l		
2.560	40	4	6	1	1.795	30	1	11	1	1.375	30	9	1	4
2.522	50	4	4	2	1.765	10	2	10	2	1.354	10	12	4	2
2.465	20	6	4	1	1.738	10	10	2	1	1.334	10	8	6	4
2.437	20	7	1	1	1.720	20	9	3	2	1.318	16	5	5	5
2.343	20	2	8	1	1.698	10	8	8	0	1.300	20b	8	10	3
2.299	10	6	2	2	1.686	20	5	7	3	1.278	10	0	16	0
2.275	10	5	7	0	1.665	20	4	8	3	1.266	20	7	9	4
2.228	20	4	8	0	1.647	10	3	5	4	1.245	20	2	0	6
2.162	20	1	9	1	1.622	20	9	7	1	1.228	10	3	1	6
2.123	10	7	1	2	1.597	30	4	12	0	1.217	10	4	14	3
2.047	40	3	9	1	1.546	20	6	10	2	1.209	5	5	15	2
2.019	40	3	5	3	1.527	30	6	4	4	1.196	5	1	15	3
1.998	40	8	4	1	1.508	10	11	1	2	1.186	5	7	13	3
1.953	40	6	8	0	1.492	5	0	2	5	1.173	5	11	11	2
1.936	10	1	9	2	1.478	10	9	9	1	1.156	5	12	8	3
1.917	20	4	8	2	1.445	30	1	9	4					
1.883	40	0	0	4	1.426	20	12	4	1					
1.865	10	4	10	0	1.412	30	11	7	1					
1.850	10	1	11	0	1.401	20	9	9	2					
1.813	30	4	10	1	1.386	30	0	10	4					

Strong lines: 3.48/X 3.22/X 9.10/9 6.61/9 4.00/9 3.39/9 4.53/8 3.84/6

		d A	Int.	h k l		
SiO <sub>2</sub>						
Silicon Oxide						
Quartz, syn						
Rad: CuK $\alpha$ Lambda: 1.540598    Filter: Mono.    d-sp: Diff.						
Cutoff:        Int: Diffractometer    I/Icor: 3.6						
Ref: Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, 18 61 (1981)						
-----						
Sys: Hexagonal                    S.G.: P3221 (154)						
a: 4.9133(2)	b:	c: 5.4053(4)	A:	C: 1.1001		
A:	B:	C:	Z: 3	mp:		
Ref: Ibid.						
Dx: 2.65    Dm: 2.66    SS/FOM: F30=77(.013,31)						
-----						
ea:	nwB: 1.544	ey: 1.553	Sign: +	2V:		
Ref: Swanson, Fuyat, Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, 3 24 (1954)						
-----						
Color: Colorless						
Pattern taken at 25 C. Sample from the Glass Section at NBS, Gaithersburg, Maryland, USA, ground single-crystals of optical quality. Pattern reviewed by Holzer, J., McCarthy, G., North Dakota State University, Fargo, North Dakota, USA, ICDD Grant-in-Aid (1990). Agrees well with experimental and calculated patterns. 02S1 type. Quartz group. Also called: silica. Also called: low quartz. Si used as internal standard. PSC: hP9. To replace 5-490 and validated by calculated pattern. Plus 6 additional reflections to 0.9089. Mwt: 60.08. Volume[CD]: 113.00.						
-----						

d A	Int.	h k l			d A	Int.	h k l			d A	Int.	h k l		
1.1532	1	3	1	1	1.0476	1	1	0	5	0.9873	1	3	1	3
1.1405	<1	2	0	4	1.0438	<1	4	0	1	0.9783	<1	3	0	4
1.1143	<1	3	0	3	1.0347	<1	2	1	4	0.9762	1	3	2	0
1.0813	2	3	1	2	1.0150	1	2	2	3	0.9636	<1	2	0	5
1.0635	<1	4	0	0	0.9898	1	4	0	2					

Strong lines: 3.34/X 4.26/2 1.82/1 1.54/1 2.46/1 2.28/1 1.37/1 1.38/1

	d Å	Int.	h	k	l
Na (AlMg) Si O OH 16H O 0.3 2 4 10 2 2					
Sodium Magnesium Aluminum Silicate Hydroxide Hydrate	17.6	100	0	0	1
Montmorillonite-18A	9.0	50	0	0	2
	5.99	10	0	0	3
	4.49	80	0	0	4
	3.58	40	0	0	5
Rad: FeKα      Lambda: 1.9373      Filter:      d-sp: D.S. -114.6					
Cutoff:      Int: Visual      I/Icor:	2.99	30	0	0	6
Ref: Earley et al., Am. Mineral., 38 707 (1953)	2.57	40b	1	1	1
	2.242	10	0	0	8
	1.989	5	0	0	9
	1.699	20	2	1	0
Sys: Hexagonal      S.G.: P					
a: 5.195(5)      b:      c: 17.93(3)      A:      C: 3.4514					
A:      B:      C:      Z: 1      mp:	1.504	60	3	0	0
Ref: Bayliss, P., Powder Diffraction, 4 19 (1989)	1.294	10b	3	0	7
	1.250	10	3	1	0
Dx:      Dm:      SS/POM: F13-2(.082,75)					
ea: 1.48-1.61      nwB: 1.50-1.64      ey: 1.50-1.64      Sign: -      2V: 15(15) deg.					
Ref: Deer, W., Howie, R., Zussman, J., Rock Forming Minerals, 3 226 (1962)					
Color: White, yellow, green					
Specimen from Chambers, Arizona, USA. CAS no.: 1318-93-0. Glycol sodium saturated. Smectite group, dioctahedral subgroup. PSC: hP39.30. To replace 12-204. Volume[CD]: 419.07.					

Strong lines: 17.6/X 4.49/8 1.50/6 9.00/5 3.58/4 2.57/4 2.99/3 1.70/2

## 4.8 Bibliografía.

- 1.- Ángel V. Paz y Domínguez E., "Nuevos métodos de Microscopía para el estudio de las Zeolitas". *Ciencia y Desarrollo*, 1987, [65-72].
- 2.- Anselmo John and Lindsay R. *Journal of Chemical Education*, vol. 64, 1974, [A181- A185].
- 3.- Barrer B.R. FRS. *Hydrothermal of Zeolites*, Academic Press, London England, 1982.
- 5.- Barrio, R.A., "Formación de Imágenes en el Microscopio Electrónico", *Cuadernos del Instituto de Investigación de Materiales*, UNAM., 1982.
- 6.- Bosch Pedro, *La Zeolita la piedra que hierve*, Fondo de cultura económica, 1988.
- 7.- Bosch Pedro y Campos Eduardo "Lavar sin ensuciar", *Ciencia y Desarrollo*, Vol. 20, 1995. [34 – 41].
- 8.- Breck, W. *Zeolite Molecular Sieves*, Ed. Addison Wesley, U.S.A. , 1974.
- 9.- Castellanos María, "Importancia de la Difracción de Rayos X en la Química", *Educación Química*, 1993, [208 – 217].
- 10.- Casarett and Doull's, *Toxicology The Basic Science of Poison*, MacGraw - Hill, U.S.A, 1996, [712 – 716].
- 11.- Cotton, *Química Inorgánica Avanzada*, Ed. Limusa, México 1992.
- 12.- Engelhardt J. And Valyon J. "Reply to Comments on Effects of isobutylene on isomerization over H-Mordenite", *Journal of Catalysis*, vol.181, 1999, [299 – 301].
- 13.- Figoli, N.S et. al. *Journal of Catal*, 1995, [95 – 105].
- 14.- Fosmire, Gary , *Zinc Toxicity*, *Am. J. Clin. Nutr*, 1990, [51 – 225].
- 15.- Gayosso Vázquez, Ernestina "Zeolitas geología yacimientos minerales, beneficio", Tesis de licenciatura 2000, Ingeniero Geólogo, Facultad de Ingeniería, UNAM.
- 16.- Gottardi, Glauco, *Natural Zeolitas*, E.d. Springer, Berlin , Alemania, 1985, [409].
- 17.- Geyne A.R. "Las Rocas Volcánicas y los yacimientos argentíferos del Distrito Minero de Pachuca- Real del Monte, Estado de Hidalgo". México 1956.
- 18.- Díaz, G. y Chabalina L. , *Tratamiento de Residuales Galvanicos con Zeolitas* , Congreso Internacional de Zeolitas, Cuba.
- 19.- Hambidge, K. et. al, *Low Levels of Zinc in Hair, Anorexia, poor Growth and hypoguesia in children*, *Pediatr. Res*, 1972, [6 - 898].
- 20.- Harris C. Daniel, *Análisis Químico Cuantitativo*, Ed. Iberoamericana, Méxco , 1992.

- 
- 21.- Hall, Cecil Edwin. *Introduction to Electron Microscopy*, McGraw - Hill, New York , 1953, [451].
- 22.- Hernández Perez Elizabeth, *El Plomo y sus efectos en la salud*, *Ciencia y Desarrollo*, 1999, [36 –39].
- 23.- Hernández P. Israel, *Carta Magnética Pachuca F14-11*, *Consejo de Recursos Mineros*, Gerencia de Geofísica , 2000.
- 24.- Jarrell F. Richard, *Journal of Chemical Education*, 2000, vol . 77, [573- 590] .
- 25.- Lebedeva E. Olga and Wolfgang M, **Enhanced Reduction of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Caused by Migration of TM Ions out of Zeolite Channels**, *Journal of Catalysis*, vol. 191, 2000 [364-372].
- 26.- Maldonado, Koerdell Manuel, *Congreso Geológico Internacional " Geología a lo largo de la carretera entre México, D.F. Pachuca y Zimapán Hgo. Distritos Mineros de Pachuca - Real del Monte.* México 1956, [49 – 52].
- 27.- Martinez, Berdejo, *Química Analítica General Cuantitativa e Instrumental*, Vol. 1, España 1991, [445 – 464].
- 28.- Mejía, R. Lorena, *Congreso Nacional de Química Ambiental*, Pachuca Hidalgo, 2001
- 29.- Mumpton, A. Frederick, *World wide Deposits and Utilization of Natural Zeolites* Reprinted from *Industrial Mineral* No. 73, 1973.
- 30.- Smart, Lesley and More , Alaine, *Química del Estado Sólido*, Addison - Wesley. Iberoamericana, U.S.A. 1992, [7-13].
- 31.-- Skoog A. Douglas. *Análisis Instrumental*, McGraw Hill, México, 1999.
- 32.- Spojakina, I. Tsolovski *Study of the properties of Clinoptilolite modified by Transition Metal Ions*.
- 33.- Stanley Greenfield, **"Invention of the Annular Inductively Coupled Plasma as a Spectroscopic Source"**, *Journal of Chemical Education*, vol. 77, 2000, [584 – 590].
- 33.- Springer Variety, *Electron Microscopy in Mineralogy*, New York, U.S.A., 1976, [56].
- 34.- Thomas M. John and McCabe M. Irena, **"The legacy of Lawrence Bragg"**, *Education in Chemistry* , 1990, [156-159].
- 35.- Vilar Ramón, *Educación Química*, Vol. 13, 2002, [275 – 276].
- 36.- Willard, Horbart, *Métodos Instrumentales de Análisis*, México, 1994.
- 37.- Yu. A Surkov, *Analytical Chemistry*, vol.54, 1982, [957-960].
- 38.- Zhaohui Li, Todd Burt, **Sorption of Ionizable Organic Solutes by Surfactant – Modified Zeolite**, *Environmental Science & Technology*, 2000, Vol 34, [3756 – 3760]