

22
2 ej.



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

SIMULACION ESTRUCTURAL
DE LA CLINOPTILOLITA
NATURAL MEXICANA

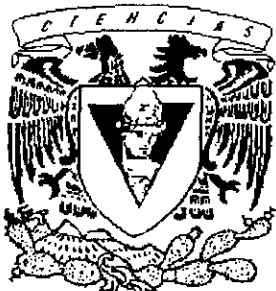
T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

F I S I C O

P R E S E N T A:

ELSON SANCHEZ PASTENES



DIRECTOR DE TESIS:
M. en C. LUZ MA. CARRERA GARCIA

1999

273749

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central

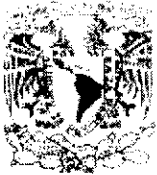


UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

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.



INSTITUTO TECNOLÓGICO
DE AERONÁUTICA
Y ESPACIO

MAT. MARGARITA ELVIRA CHÁVEZ CANO
Jefa de la División de Estudios Profesionales de la
Facultad de Ciencias
Presente

Comunicamos a usted que hemos revisado el trabajo de Tesis: Simulación estructural de la
Cinopizilolita Natural Mexicana.

realizado por ELSON SÁNCHEZ PASTENES

con número de cuenta 8925809-1 , pasante de la carrera de FÍSICA

Dicho trabajo cuenta con nuestro voto aprobatorio

Atentamente

Director de Tesis

Propietario M. EN C. LUZ MARTA CÁRRENA GARCÍA *Luz Ma. Carrena G*

Propietario DR. JOSE GUADALUPE PEREZ RAMIREZ *Jose Guadalupe Perez Ramirez*

Propietario DR. ALFONSO HUANGOSTA TERA *Alfonso Huangosta Tera*

Suplente DR. JOSE MANUEL SANTIGER BLESN *Jose Manuel Santiger Blesn*

Suplente DRA. MARIA ELENA VILLAFUERTE CASTRODOR *Maria Elena Villafuerte*

Patricia Goldstein Menache
Consejo Departamental de Física
DRA. PATRICIA GOLDBSTEIN MENACHE

Agradecimientos:

A la M. en C. **Luz Ma. Carrera** y al Dr. **Bokhimi**

Quienes con su trabajo y entrega, día a día han dado lo mejor de si, para el engrandecimiento y superación de nuestra querida universidad.

Al Ing. **Rafael Basurto Sánchez**

Por su respeto a la individualidad e independencia en la amistad por la motivación y confianza a emprender aventuras con entusiasmo, emoción y fe.

A **Ana Leticia Fernández** y **Thelma Falcon B.**

Por coincidir y compartir este espacio
Y este tiempo que nos tocó vivir.

A mis padres y hermanos:

Por su abnegación, entrega y amor
Por su ejemplo de fortaleza y espíritu de lucha
Por ser la sal de mi vida
La cual no concibo sin ustedes.

**Esta tesis se desarrolló en el Instituto Nacional
de Investigaciones Nucleares (ININ)
bajo la asesoría de la M. en C. Luz Ma. Carrera
y en el Instituto de Física (IFUNAM) con el
Dr. José Gpe. Pérez Ramírez.**

Objetivo

Estudiar estructuralmente el mineral zeolítico de Etna, Oaxaca, en su forma natural, cuando es sometido a un intercambio catiónico con Na y en contacto con soluciones acuosas de carbonatos de Ca, Na y Mg.

Esta caracterización se hará por medio de las técnicas de difracción de rayos X y la simulación estructural.

Resumen

México posee grandes yacimientos de zeolitas naturales, las cuales al no haber sido caracterizadas a profundidad no han podido encontrar todas las aplicaciones que merecen, ya que como la mayoría de los minerales naturales no se presentan puros y su separación puede incrementar el costo de producción. Las zeolitas naturales se presentan en forma de polvos, así que para hacer una caracterización precisa se realiza la simulación de la estructura cristalina. A través de ella se demuestra que el material natural se aplica con requerimientos mínimos de procesamiento.

En este trabajo se presenta la simulación estructural del mineral zeolítico de Etna, Oaxaca; determinándose que consiste de una mezcla de 4 fases cristalinas, las cuales se mencionan en orden decreciente en concentración (%en peso), como sigue: clinoptilolita (49.79%), sanidina (35.95%), heulandita (13.57%) y cuarzo (0.70%). En este mineral el componente mayoritario es zeolítico (clinoptilolita + heulandita = 63.36%) y siendo más abundante la clinoptilolita, a lo largo de este trabajo se designa a este mineral como clinoptilolita natural mexicana de Etna, Oaxaca, o simplemente clinoptilolita.

Uno de los usos industriales de las zeolitas naturales son como purificadores de agua para caldera, sustituyendo a las resinas sintéticas que son de importación. Tomando en cuenta que las sales de calcio y magnesio son las responsables de la dureza del agua y de los daños en tuberías y equipos productores de vapor se ha estudiado el comportamiento de la clinoptilolita natural mexicana (C), en su forma sódica (NaC) y al contacto con carbonatos de Ca, Na y Mg (NaC₇). La estructura cristalina de cada uno de estos materiales se reporta en este trabajo.

La simulación se hizo en dos etapas considerando fase por fases (Lazy-Pulverix) y por el método de Rietveld (Cerius 3.0) considerando todas las fases y enfatizando las variaciones que se producen por el proceso de intercambio catiónico en ambas zeolitas, obteniendo como resultado los mejores valores de peso estadístico (R-WP) reportados en la literatura para este tipo de materiales. Así, para las tres distintas muestras: clinoptilolita natural R-WP= 12.43% para la muestra sódica R-WP= 13.3% y la tratada con carbonatos de Ca, Na y Mg R-WP=12.47%. Hasta ahora se había afirmado que la zeolita acompañante de la clinoptilolita era la mordenita pero al considerar cualquiera de las fases reportadas de esta zeolita como parte de este material, los ajustes obtenidos fueron muy malos (R-WP= 64.6%). Tomando en cuenta que en algunas clinoptilolitas naturales coexisten también con heulandita, se consideraron tres fases reportadas y se encontró que el mejor ajuste se obtiene con la heulandita de Wallis (Suiza)⁽¹⁾. Cabe hacer notar que para determinar el tipo de clinoptilolita se probaron tres fases reportadas obteniéndose el mejor ajuste con la de Kuruma (Japón)⁽²⁾.

INTRODUCCION

El uso industrial del agua cobra relevancia en el desarrollo económico de un país. El agua se emplea para generar vapor y usar la energía y calor contenidos en él, para transformación de materias, como materia prima, para procesos de producción de algunos compuestos y para limpieza. Para cualquiera de estos usos el agua requiere de un tratamiento previo, en caso contrario el equipo industrial presentará daños de diversos tipos. Así, si se desea un máximo rendimiento de los equipos que están involucrados con el agua, deberá establecerse un tratamiento adecuado para cada aplicación. En el ámbito de la producción de vapor el agua requiere de un suavizado que se realiza por el intercambio iónico de materiales como zeolitas y resinas, las que hasta ahora son usadas con mayor frecuencia, a pesar de ser materiales sintéticos de importación.

El uso de estas resinas de intercambio puede evitarse si se emplean zeolitas naturales, que son abundantes en nuestro territorio y que hasta ahora no han encontrado suficientes usos industriales.

El intercambio de calcio y magnesio por sodio es el que tiene mayor aplicación industrial en el suavizado de agua para caldera. Por lo que se han estudiado las propiedades de intercambio de la clinoptilolita natural mexicana de Etila, Oaxaca tanto en su forma sódica, como al contacto con soluciones de carbonatos de calcio y magnesio por sodio.

Es claro que la zeolita por sus propiedades intercambiará los cationes de interés de acuerdo a la capacidad de intercambio de cierto catión o su selectividad⁽³⁾. El empleo sin procesamiento de los minerales naturales mexicanos, puede introducir problemas en el mantenimiento de las tuberías y equipo de producción de vapor, pues si el cuarzo fuera arrastrado por el agua podría ocasionar fallas superficiales como microgrietas e incrustaciones. La caracterización estructural de los minerales antes y después del procedimiento de intercambio catiónico, nos permite determinar tanto la selectividad del material como la permanencia en el sólido de las fases que no intervienen en el intercambio.

Es bien sabido que la determinación de una estructura cristalina por métodos de difracción de rayos X es muy precisa cuando se cuenta con un monocristal del material a caracterizar, pero en el caso de la clinoptilolita natural mexicana es imposible obtener un monocristal por tratarse de una mezcla de fases cristalinas, por lo que, a partir de una estructura cristalina supuesta se puede calcular el patrón de difracción correspondiente y, si se logra reproducir el patrón experimental se concluye que la estructura propuesta es la adecuada. El problema se complica a partir del número de fases implicadas en la simulación por lo que se ha empleado el método de Rietveld⁽⁴⁾, ya que permite comparar la totalidad del patrón experimental de difracción de polvos con el que se genera mediante un modelo cristalino teórico. De esta comparación se obtiene un residuo R-WP cuyo valor es el criterio para estimar la precisión del modelo propuesto. Por lo tanto, se

busca minimizar el residuo R-WP mediante parámetros proporcionados por la técnica de mínimos cuadrados.

El trabajo se divide en tres capítulos y a manera de epílogo las conclusiones que se derivan de toda la discusión desarrollada. El capítulo I se titula “Generalidades”. En él se presentan los conceptos básicos que son indispensables para el desarrollo y comprensión de los resultados. Así, en el párrafo 1.1 se habla de los fundamentos de cristalografía, así como los fundamentos de rayos X (1.2) y métodos de simulación cristalina (1.3). Se habla de la estructura y propiedades de las zeolitas, usando como ejemplo a la familia de la heulandita a la cual pertenecen la clinoptilolita (1.4) y la heulandita misma.

El capítulo II “Procedimiento experimental”, se mencionan los materiales y equipos utilizados, así como el procedimiento del cálculo de estructuras cristalinas (2.3) para las diferentes muestras de clinoptilolita: la muestra natural u original (C), la muestra sódica (NaCl), y la muestra intercambiada durante 7 días con carbonatos de sodio, calcio y magnesio (NaC₇).

En el capítulo III se presentan “Resultados y discusión” de la caracterización de la clinoptilolita natural, sódica e intercambiada, utilizando las técnicas descritas en el capítulo I.

La simulación de la estructura nos permite afirmar que la selectividad de la clinoptilolita natural mexicana es mayor para el Ca, es decir una vez transformada a su forma sódica la clinoptilolita muestra preferencia por

intercambiar Na por Ca. Además tanto el cuarzo como la sanidina permanecen en el sólido una vez completado el intercambio.

Hasta ahora se había reportado⁽⁵⁾ que la clinoptilolita de Etna, Oaxaca, estaba acompañada de mordenita. La simulación estructural nos permite comprobar que la zeolita acompañante de la clinoptilolita es la heulandita. Este trabajo presenta la primera caracterización precisa de un mineral zeolítico natural mexicano, a saber: la clinoptilolita natural mexicana de Etna, Oaxaca.

1.1 Fundamentos de Cristalografía.

Desde un punto de vista general, la materia puede presentarse en cuatro estados diferentes: sólido, líquido, gas y plasma. En un sólido cristalino la distancia entre átomos o moléculas es del orden de magnitud del tamaño de los mismos y a causa de la interacción electrostática e interacción potencial entre ellos se puede tener una distribución bien definida. En particular, la distribución que presentan los átomos o moléculas en los cristales es periódica y regular. Debido a la tendencia que tienen los átomos o grupos de átomos a adquirir el estado de mínima energía potencial, se agrupan en forma compacta y ordenada en el espacio, manteniendo constante su orientación entre sí, esta distribución espacial es llamada red cristalina. Siendo la red cristalina un arreglo ordenado de átomos en el espacio se pueden definir tres vectores independientes entre sí: **a**, **b**, **c**, de tal suerte que cualquier punto en la red **r** puede expresarse en función de estos tres vectores. En la red cristalina recibe el nombre de nudo cualquier punto equivalente en la red cristalina⁽⁶⁾ La condición que lo define es:

$$\mathbf{r} = n_1\mathbf{a} + n_2\mathbf{b} + n_3\mathbf{c} \quad (1)$$

siendo **r** un vector de la red, n_1 , n_2 , n_3 tres números enteros y el conjunto de vectores de la red forman un grupo abeliano.

La magnitud de los vectores **a**, **b**, **c** toma cualquier valor, ya que, como veremos más adelante, cada uno de ellos presenta características particulares y no necesariamente deben ser mutuamente perpendiculares.

Se define la celda unitaria como el espacio contenido por los tres vectores que unen un nudo de la red (n_1, n_2, n_3) con los nudos más próximos a él (n_1+1, n_2, n_3) , (n_1, n_2+1, n_3) , (n_1, n_2, n_3+1) . Los lados de la celda unitaria son por lo tanto los vectores **a**, **b**, **c** o sea los vectores fundamentales de la red y cuya magnitud determina los parámetros de red. Los ángulos entre estos vectores son α , β , y γ ; siendo α el ángulo que forman **b** y **c**; β el ángulo que forman **a** y **c**; y γ el ángulo que forman **a** y **b**. La figura 1.1 presenta un esquema de la red cristalina en el que se definen los vectores de la red **a**, **b**, y **c** y sus respectivos ángulos.

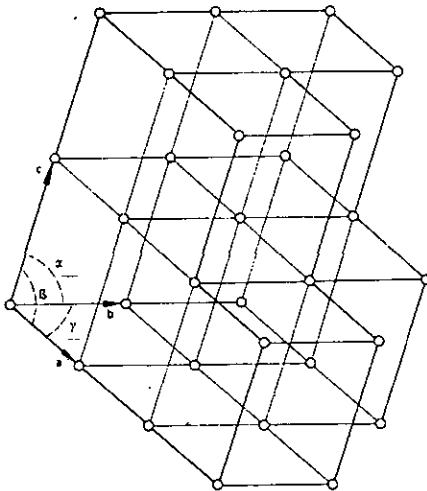


Figura 1.1 La red cristalina.

A partir de esta red podemos definir una segunda red denominada recíproca, cuyos vectores fundamentales sean \mathbf{a}^* , \mathbf{b}^* , \mathbf{c}^* , en la que cualquier vector cumple la relación

$$\mathbf{r}^* = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^* \quad (2)$$

siendo h, k, l tres números enteros que comúnmente se llaman índices de Miller y \mathbf{a}^* , \mathbf{b}^* , \mathbf{c}^* están relacionados con $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ por :

$$\mathbf{a} \cdot \mathbf{a}^* = \mathbf{b} \cdot \mathbf{b}^* = \mathbf{c} \cdot \mathbf{c}^* = 1 \quad (3)$$


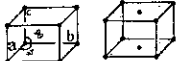
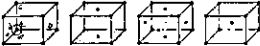
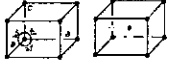



$$\mathbf{a} \cdot \mathbf{b}^* = \mathbf{a} \cdot \mathbf{c}^* = \mathbf{b} \cdot \mathbf{a}^* = \mathbf{b} \cdot \mathbf{c}^* = \mathbf{c} \cdot \mathbf{a}^* = \mathbf{c} \cdot \mathbf{b}^* = 0 \quad (4)$$

Los vectores fundamentales de cada cristal tienen longitudes y relaciones angulares definidas. Se pueden presentar una gran variedad de valores para estos vectores, tantos como sustancias cristalinas existan en la naturaleza. Pero si se observa la relación entre las redes por la igualdad o desigualdad de las magnitudes de los vectores fundamentales y de las relaciones angulares entre ellos, el número de posibilidades es finito, como demostró Bravais en 1850⁽⁷⁾ por lo que estas categorías de clasificación son llamadas redes de Bravais. En la Tabla 1.1 se presentan las características de cada una de estas redes con un esquema de ellas.

Las propiedades físicas del cristal pueden depender de la dirección en que se observan, si es así, el cristal presenta anisotropía en sus propiedades y cada una de las direcciones que podemos considerar en un cristal se distingue de las restantes. Los cristales poseen una segunda propiedad llamada simetría. Por esta propiedad, las direcciones del cristal son equivalentes entre sí. Matemáticamente, la

simetría corresponde a un conjunto de transformaciones lineales, que hacen unas direcciones equivalentes a otras; estas transformaciones lineales son: rotación y reflexión, con la posible combinación entre ellas.

Tabla 1.1 Redes de Bravais

Sistema		Cruz axial	Relaciones
Triclínico		$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma$
Monoclínico		$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90 \neq \beta$
Rombico		$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90$
Tetragonal		$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90$
Romboédrico		$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90 \neq \gamma = 120$
Hexagonal		$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90 \neq \gamma = 120$
Cúbico		$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90$

El conjunto de operaciones de simetría existentes en una red cristalina tiene todas las características de un grupo matemático, por ello se le denomina grupo puntual de simetría. Un grupo puntual de simetría se caracteriza porque debido a todas las operaciones de simetría que lo forman existe un punto en el espacio que sólo es equivalente a sí mismo.

La definición de sistema cristalino corresponde a considerar el sistema cristalino como el conjunto de grupos puntuales compatibles con las redes de Bravais, Tabla 1.2.

Reciben el nombre de grupos espaciales de simetría, aquellos que además de los grupos puntuales de simetría incluyen a las traslaciones. El número de elementos de simetría existentes en un grupo espacial es finito, ya que la traslación repite la celda elemental infinitas veces, pero por lo mismo el grupo espacial queda perfectamente definido a partir de dicha celda elemental. En 1879 L. Sohncke⁽⁷⁾ obtiene los grupos espaciales y en 1890 E.S. Fedorov, A.M. Schoenflies y W. Barlow⁽⁸⁾ obtienen de modo independiente los 230 grupos espaciales existentes. Con la consecuente simplificación de los cálculos necesarios para determinar los sistemas cristalinos presentes en la naturaleza. Estos grupos espaciales se reportan en las Tablas Internacionales de Cristalografía⁽⁹⁾.

Tabla 1.2 Sistemas cristalinos

Sistema	Redes de Bravais	Grupos puntuales
Triclínico	P	1 -1
Monoclínico	P C	2 m 2/m
Rómbico	P C I F	222 mm2 mmm
Tetragonal	P I	4 -4 4/m 422 -42m
Romboédrico	P R	3 -3 3m 32 -3m
Hexagonal	P	6 -6 6/m 6mm 622
Cúbico	P I F	23 m-3 43m 432 m-3m

1.2 Fundamentos de Rayos X.

Los rayos X son radiación electromagnética cuya longitud de onda (λ) se localiza dentro del siguiente intervalo de $0.1 < \lambda < 100 \text{ \AA}$.

Dentro del aspecto general de radiaciones electromagnéticas, los rayos X ocupan un pequeño intervalo de frecuencias comprendidas entre los rayos ultravioleta, en la zona de frecuencias bajas, y los rayos γ , en la zona de frecuencias altas.

Los rayos X se pueden generar ⁽¹⁰⁾: Por colisiones de electrones de alta energía con un sólido, obteniéndose radiación característica del sólido. También excitando átomos mediante rayos X de radiación característica.

Si en su trayectoria los rayos X encuentran una barrera periódica, cuya periodicidad es del orden de su longitud de onda, entonces se presentará el fenómeno de difracción, de tal suerte que al hacer incidir una haz de rayos X sobre cualquier cristal tendremos un patrón de difracción, que es único para cada material, como demostraron en 1912 Friedrich, Knipping y Von Laue⁽⁷⁾. W.H. Bragg y W.L. Bragg, en 1914, mostraron que los rayos difractados por los cristales podían ser tratados como reflexiones de planos atómicos en la estructura cristalina (Fig 1.2), dependiendo el ángulo de difracción para una longitud de onda dada de la distancia interplanar. Si el haz de rayos X incide sobre un plano cristalino (Fig 1.2) con un arreglo θ y produce un haz difractado tal que el ángulo de difracción es de θ , entonces es necesario que entre los dos haces considerados la diferencia en camino óptico sea un múltiplo entero de la longitud de onda λ para que obtengamos

un patrón de difracción. La condición para que una familia de planos paralelos, regularmente separados en un cristal, difracte un haz de rayos X incidente se conoce con el nombre de Ley de Bragg.

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (5)$$

donde $n = 0,1,2,3,\dots$, d = distancia interplanar, θ = ángulo de incidencia del haz de rayos X, y λ = longitud de onda de la radiación utilizada.

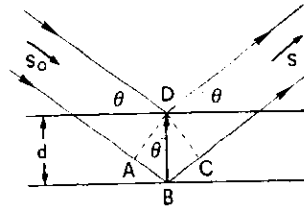


Figura 1.2 Condición de difracción de un haz de rayos X

En realidad, la Ley de Bragg proporciona la geometría del fenómeno de difracción, las características físicas del haz difractado están relacionadas con la parte externa del átomo: la envoltura electrónica. Los átomos son diferenciados por su densidad electrónica; ya que cada uno de ellos tiene un número de electrones que le es característico. Cuando los rayos X inciden sobre un átomo, cada electrón se convierte en un centro emisor de rayos X de acuerdo con la ecuación de Thomson:

$$I = I_0 \frac{e^4}{r^2 m^2 c^4} \cdot \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \quad (6)$$

el cual expresa el grado de dispersión que produce un átomo dado en la dirección dada. Este factor está definido por la relación entre la amplitud de la onda dispersada por un átomo dado y la amplitud de la onda dispersada por un electrón, denominado factor de dispersión atómica f_j .

La amplitud y la fase de la onda resultante de las interferencias en la dirección "s" se representa mediante la expresión:

$$\mathbf{F}_{hkl} = \sum f_j \exp 2\pi \cdot \mathbf{i}(\mathbf{h}\mathbf{x}_j + \mathbf{k}\mathbf{y}_j + \mathbf{l}\mathbf{z}_j) \quad (7)$$

En esta ecuación \mathbf{F}_{hkl} recibe el nombre de factor de estructura, ya que lo obtenemos sumando la dispersión (f_j) de cada átomo (x_j, y_j, z_j) de la celda elemental. $|\mathbf{F}_{hkl}|$ es proporcional a la amplitud del haz difractado por el punto hkl de la red recíproca y su fase está determinada por: $(\mathbf{h}\mathbf{x}_j + \mathbf{k}\mathbf{y}_j + \mathbf{l}\mathbf{z}_j)$.

La magnitud de \mathbf{F}_{hkl} se puede calcular experimentalmente, a partir de las intensidades de los haces difractados. Los datos químicos y cristalográficos que se necesitan para la determinación de la estructura cristalina de una sustancia son:

- Patrón de difracción con información de hasta 10000 puntos ($2\theta - I$)
- Identificación de un estándar (JCPDS)⁽¹¹⁾, que se aproxime a la estructura a simular.
- Composición química

- Características de la celda elemental (parámetros de red, posiciones atómicas, factor de ocupación, etc.)
- Grupo espacial de simetría

Existen varios métodos de simulación estructural. En este trabajo empleamos dos de ellos: Rietveld y Lazy-Pulverix.

1.3 Métodos de simulación cristalina.

Los patrones de difracción de rayos X de muestras pulverizadas se obtienen graficando la intensidad relativa (I/I_0) en función de la posición (θ) en un intervalo de tiempo (t). El patrón obtenido se compara con la base de datos JCPDS⁽¹¹⁾ para conocer de una manera bastante aproximada la estructura del polvo que se está estudiando. Una vez conocida la tarjeta JCPDS, se le asignan índices de Miller apropiados a cada reflexión observada y obtenemos información sobre las dimensiones de la celda unitaria. El procedimiento de identificación se complica cuando la muestra a estudiar consiste de más de dos fases. Aquí es donde los métodos de simulación computacional nos ayudan a obtener una imagen de la estructura para tener mayor conocimiento o visualización de los cambios estructurales.

Hasta hace dos décadas los estudios de simulación estructural sólo podían ser realizados por cristalógrafos, por el alto grado de conocimiento requerido. Actualmente se han desarrollado programas de computación que operan con una

información mínima y describen una estructura cristalina, calculando teóricamente su patrón de difracción, el cual es comparado con el difractograma experimental.

Los métodos de simulación se basan en el hecho de que es posible calcular el patrón de difracción de polvos de una muestra cristalina, a partir de la proporcionalidad entre el factor de estructura F_{hkl} y la intensidad difractada, mediante la ecuación:

$$I_{hkl} = MLPF_{hkl}^2 \quad (8)$$

M= factor de multiplicidad de la reflexión hkl

L= factor de Lorentz

P= factor de polarización

1.3.1 Método Lazy-Pulverix

Es un método sencillo que calcula la posición de las líneas de difracción y sus distancias interplanares a partir de la ley de Bragg (ecuación 5) y las intensidades relativas empleando la ecuación (8). La aplicación de este método^(12,13) requiere de los siguientes datos :

- a) parámetros de red
- b) posiciones de los átomos
- c) factor de ocupación
- d) grupo espacial

e) número de átomos contenidos en la celda unitaria

Estos valores se alimentan en la matriz del programa Lazy, que está escrito en lenguaje Fortran, y Lazy prepara los datos de entrada para después correrlos en el programa Pulverix, el cual va a calcular el patrón de difracción teórico.

Este método, nos permite variar los factores de ocupación, parámetros de red, etc. y de esta manera, conocer los efectos en los patrones de difracción como son : los corrimientos de los picos, el aumento en la intensidad de éstos, el posible ensanchamiento; con lo cual se busca una explicación física del modelo o estructuras a tratar. Cabe mencionar que este programa fue diseñado para muestras monofásicas, por lo que en el caso de muestras multifásicas se puede hacer un estudio aproximado fase por fase.

1.3.2 Método de Rietveld.

Este método^(4,14) se basa en considerar que una hipótesis se ajusta mejor a la teoría cuando las diferencias entre los cuadrados de los valores observados y calculados en función de la hipótesis establecida se hace mínima. Al aplicar el método de Rietveld se puede comparar la totalidad del patrón experimental de polvos con el que se genera mediante un modelo cristalino teórico. De esta comparación se obtiene un residuo R cuyo valor es el criterio para estimar la precisión del modelo propuesto. Por lo tanto, se busca minimizar el residuo R por mínimos cuadrados de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$R = \sum_i w_{hkl} (Y_i - Y_{ci})^2 \quad (9)$$

siendo Y_i y Y_{ci} las intensidades observadas y calculadas respectivamente y w_{hkl} es el inverso del cuadrado de la desviación estándar de su correspondiente medida en el i -ésimo paso

$$w_{hkl} = 1/\sigma_{hkl}^2 \quad (10)$$

El método está perfectamente establecido y son muchos los autores que han contribuido para que sea ampliamente utilizado en la caracterización de materiales cristalinos, tanto aquellos que han publicado artículos de revisión (Albinati and Willis⁽¹⁵⁾, Young and Wiles⁽¹⁶⁾) como los que han desarrollado programas de cómputo para la aplicación del mismo (Wiles and Young^(4,14), Calligaris⁽¹⁷⁾, Andreev⁽¹⁸⁾, y Schneider⁽¹⁹⁾). Young et al. han mejorado continuamente su programa original, siendo la última versión la llamada DBWS que se puede encontrar en el paquete CERIOUS^{3.0} ⁽²⁰⁾ para simulación molecular. Schneider⁽¹⁹⁾ presentó el programa WYRIET3 que facilita la introducción de datos teóricos.

Son muchas las contribuciones de la familia de reflexiones que satisfacen la Ley de Bragg y del ruido de fondo a la intensidad Y_{bi} observada en un punto i . Las intensidades calculadas Y_{ci} se determinan a partir de los $|\mathbf{F}_{hkl}|^2$ (ecuación 9) y están dadas por la ecuación

$$Y_{ci} = s \sum_k L_n |\mathbf{F}_{hkl}|^2 \phi(2\theta_i - 2\theta_k) P_k A + Y_{bi} \quad (11)$$

donde

s es el factor de escala

K representa los índices de Miller (hkl)

L_n contiene el factor de Lorentz, el factor de polarización y el factor de multiplicidad

ϕ es la forma de la función de reflexión del pico

P_k es la función de orientación preferencial

A es el factor de absorción

F_k factor de estructura

Y_{bi} es la intensidad de fondo en el i-ésimo paso

Todas estas variables se pueden modificar, una a una en el método de Rietveld; es decir, se les asigna un valor para que la ecuación (10) se haga mínima. Si el valor de R es menor a un 20% se dice que es aceptable el modelo teórico, pero si es menor a un 5% el ajuste es muy bueno y el modelo teórico es el correcto.

La intensidad observada en un patrón de difracción es debida a factores como: la dispersión difusa, la dispersión incoherente, el ruido electrónico, el tipo de material (amorfo o cristalino) y el comúnmente llamado ruido de fondo o background. El ruido de fondo es una variación de la intensidad con el ángulo y es usualmente definido por medio de una serie

$$Y_{ib} = \sum b_n (2\theta_i)^n \quad (12)$$

donde b_n es un parámetro refinable y solamente se consideran los primeros cinco miembros de la serie.

El factor de escala “s” maneja la proporción entre la intensidad relativa (I/I_0) y el ángulo θ en el patrón de difracción. Su valor de entrada es de 0.005 y se refina este valor hasta hacer comparables los difractogramas teórico y experimental. Aquí se calcula el porcentaje en peso de cada modelo o fase introducida al programa mediante la ecuación:

$$W_q = \frac{s_q M_q V_q}{\sum (s_i M_i V_i)} \quad (13)$$

donde s es el factor de escala

M masa de la celda unitaria

V volumen de la celda unitaria

i es subíndice que corre para todas las fases presentes en la muestra y q se refiere a la fase a calcular.

El factor de Lorentz viene expresado por la ecuación (14), corrige el coeficiente del monocromador usado en la corrección de polarización aplicada a los rayos X.

$$L = \frac{1 + c(\cos 2\theta)^2}{\cos \theta \cdot (\sin \theta)^2} \quad (14)$$

con c constante

El tipo de perfil ϕ nos indica la forma gráfica que puede tener el difractograma debido a efectos instrumentales y posiblemente a rasgos característicos de la muestra. Los tipos que se tienen son:

Gaussiana	Pseudo-Voigt
Lorentziana	Pearson
Mod 1 Lorentziana	Thompson
Mod 2 Lorentziana	

La orientación preferencial nos indica si la muestra tiene textura que eleva la intensidad difractada de ciertos planos (hkl) preferentes. Las funciones de orientación son: March-Dollase o Rietveld-Toraya.

1.4 Zeolita. Estructura cristalina y propiedades.

1.4.1 Silicatos.

El silicio es el segundo elemento más abundante sobre la Tierra, de tal suerte que el 95% de la corteza terrestre está constituida por silicatos⁽²¹⁾. Así el 80% del material natural rocoso contiene este tipo de compuestos. Por lo que el estudio de este tipo de materiales y sus diversos usos cobran gran importancia.

Los silicatos son minerales primarios, por lo que después de su génesis no se alteran; su formación es a temperaturas elevadas y provienen de las rocas ígneas; en ocasiones se forman a través de un ciclo sedimentario, mientras que, los minerales secundarios resultan de la descomposición de un mineral primario por la sustitución parcial de algunos constituyentes⁽²¹⁾.

Básicamente todos los silicatos están formados por una unidad tetraédrica integrada por un átomo de silicio en el centro y cuatro de oxígeno que constituyen el “ión ortosilicato”. Es ión porque le faltan cuatro cargas eléctricas para estar en equilibrio, teniendo por lo tanto a asociarse para compensar esa carga.

Los silicatos presentan una gran variedad de estructuras, que se definen de acuerdo a la manera en que se enlazan los grupos tetraedrales compartiendo iones oxígeno y su disposición en la red cristalina, formando así los siguientes grupos tetraedrales:

Nesosilicatos (del griego neso = isla). Constituidos por tetraedros independientes de $(\text{SiO}_4)^{4-}$, no comparten oxígenos con tetraedros adyacentes, siendo la unión

principal entre ellos a través de cationes divalentes, su estructura depende principalmente de estos cationes. La proporción silicio: oxígeno es 1 : 4.

Sorosilicatos (del griego soro = grupo). Grupos tetraédricos dobles e independientes, que comparten un oxígeno en el vértice común. La proporción silicio: oxígeno es de 2 : 7.

Ciclosilicatos (del griego ciclo = anillo). Anillos de tetraedros enlazados, con una relación silicio: oxígeno de 1 : 3, uniéndose 3, 4 ó 6 tetraedros.

Inosilicatos (del griego ino = cadena). Los tetraedros se enlazan formando cadenas sencillas, las cuales se pueden unir lateralmente formando cadenas dobles o bandas, en las cadenas sencillas dos de los cuatro oxígenos del tetraedro son compartidos y en las bandas la mitad de los tetraedros comparten dos oxígenos y la otra mitad comparte tres. La relación silicio: oxígeno es de 1 : 3 en cadenas sencillas.

Filosilicatos (del griego phyllo = hoja). Los tetraedros se enlazan entre sí en dos direcciones, formando de este modo una plana de anillos séxtuples de tetraedros, la estructura en hojas tiene una extensión indefinida, es decir, resulta de la unión de varias cadenas dobles o bandas presentadas en los inosilicatos. La relación silicio: oxígeno es de 2: 5.

Tectosilicatos (del griego tecto = armazón). Todos los oxígenos de cada tetraedro están compartidos con los tetraedros vecinos, la relación silicio: oxígeno es 1 : 2.

Silicatos	Grupos estructurales	Representación diagramática de la estructura	Relación O : Si	Unidad SiO y carga	ejemplos
Nesosilicatos	Independientes		4 : 1	$(\text{SiO}_4)_n^{4-}$	Olivino
Sorosilicatos	Dobles		7 : 2	$(\text{Si}_2\text{O}_7)_n^{6-}$	Aicernanita
Ciclosilicatos	Anillos		9 : 3	$(\text{Si}_3\text{O}_9)_n^{6-}$ $(\text{Si}_6\text{O}_{18})_n^{12-}$	Bentonita Berilio
Inosilicatos	Cadenas simples		3 : 1	$(\text{SiO}_3)_n^{2-}$	Piroxeno Anfiboles
	Cadenas dobles		11 : 4	$(\text{Si}_4\text{O}_{11})_n^{6-}$	
Filosilicatos	Hojas		5 : 2	$(\text{Si}_4\text{O}_{10})_n^{4-}$	Mica
Tectosilicatos	Redes		2 : 1	$(\text{SiO}_2)_n^{4-}$	Zeolitas

Figura 1.3 Grupos estructurales del los silicatos.

1.4.2 Minerales zeolíticos.

Las zeolitas son aluminosilicatos, de la familia de los tectosilicatos, en los que todos los átomos de oxígeno pertenecen simultáneamente a dos tetraedros del tipo TO_4 ($T=Si$ ó Al), esta estructura genera un armazón espacial del tipo de redes tridimensionales.

El término “zeolita” se usa para designar a una familia de minerales que presentan como propiedades particulares el intercambio de iones del grupo IA (Li, Na, K, Rb, Cs y Fr) y del grupo IIA (Be, Mg, Ca, Sr, Ba y Ra) de la tabla periódica, en especial de Na, K, Mg, Ca, Sr y Ba⁽³⁾, y la deshidratación reversible. Esta última propiedad dió origen al nombre genérico de zeolita, el cual deriva de dos palabras griegas, zeo: que ebulle, y lithos: piedra⁽²²⁾.

Las zeolitas tienen una gran variedad de usos. Así por ejemplo, se han utilizado en los detergentes para intercambiar los iones de calcio y magnesio contenidos en el agua, por iones de sodio. De esta manera, la sustitución de los tripolifosfatos proporcionan grandes ventajas ecológicas⁽²³⁾ ya que son los responsables de la contaminación espumosa en las aguas de desecho. Se usan también como catalizadores en la industria del petróleo para obtener gasolinas; para tratamientos de aguas de desechos radiactivos^(24,25); en el proceso de separación y purificación del aire en la industria; en el secado de gases y se han utilizado como complemento dietético en la crianza de animales como cerdos y

gallinas, añadiéndolas a sus alimentos de manera que les proporciona asimilación de nutrientes^(26,27).

En México existen grandes yacimientos de zeolitas derivadas de depósitos de rocas tobáceas del mezozoico superior y del cenozoico.



Figura 1.4. Yacimientos Zeolíticos en la República Mexicana.

En la tabla 1.4 se presenta la composición mineralógica (% en peso), la superficie (m^2/g) y en algunos casos las reservas de cada yacimiento conocido dentro de la República Mexicana⁽²⁸⁾, desde luego estos datos de composición son promedio, pues es evidente que esta depende de la zona de extracción de la mina. Así, se puede afirmar la existencia de enormes reservas de zeolitas naturales que pueden ser aprovechadas en nuestro país como materia prima, ya que de acuerdo a los análisis realizados son materiales altamente puros con requerimientos mínimos de procesamiento. En realidad se trata de minerales zeolíticos con contenidos de cuarzo y material no cristalino como feldespatos y biotita.

Tabla 1.4 Yacimientos de zeolitas en México.

YACIMIENTOS	COMPOSICION MINERALOGICA	PESO %	SUPERFICIE m ² /g	RESERVAS (TON)
Agua Prieta Sonora 252 Hectáreas	Erionita Clinoptilolita Chabazita Cuarzo y Feldespato	85 15	44.7	Avance 10-15% 60,000 (probables)
El Cajon Sonora 690 Hectáreas	Clinoptilolita Mordenita Montmorillonita Cuarzo y Feldespato	90	15.95	10,000 (estimadas)
Tetuachi Sonora 228 Hectáreas	Clinoptilolita Mordenita Heulanditas			1,800 (estimadas) 93,000 (probables)
Arizpe Sonora	Clinoptilolita Mordenita Chabazita Montmorillonita Cuarzo-Feldespato	85 15	13.0	Sin datos actualizados
San Pedro Sonora	Clinoptilolita Heulandita			Sin datos actualizados
Eta Oaxaca	Clinoptilolita Mordenita Cuarzo Feldespato Biotita	75 25	76.0	Sin datos actualizados
San Antonio Oaxaca	Clinoptilolita Mordenita Cuarzo Mica	75 25	39.0	Sin datos actualizados
San Luis Potosí	Zonas en descubrimiento			
Puebla	Zonas en descubrimiento			
Guanajuato	Zonas en descubrimiento			

J.V. Smith⁽³⁾ ha propuesto una fórmula que desde el punto de vista químico define a las zeolitas



donde n es la valencia del catión M, m es el número de moléculas de agua, x e y son el número total de tetraedros de aluminio y de silicio respectivamente. La relación entre éstos, determina la cantidad de sitios catiónicos presentes por celda unitaria. A bajas relaciones Si/Al es mayor el número de sitios catiónicos intercambiables, y dependen del tipo de estructura y composición de la zeolita^(27,28).

Las unidades primarias de construcción de las zeolitas son los tetraedros $(SiO_4)^{4-}$ y $(AlO_4)^{5-}$ unidos por compartición de vértices formando puentes de oxígeno no lineales. Los tetraedros silicio-oxígeno son eléctricamente neutros al conectarse entre sí en un retículo tridimensional como el cuarzo. Sin embargo, la sustitución de Si por Al en tal estructura crea un desequilibrio eléctrico, y para preservar la neutralidad eléctrica total es necesario equilibrar cada tetraedro de (AlO_4) con una carga positiva. Esta la proporcionan los cationes intercambiables, que se sostienen electrostáticamente dentro de la zeolita.

La distribución de los tetraedros no es completamente aleatoria, de acuerdo con la ley de Löwestein un tetraedro de aluminio no puede asociarse a otro tetraedro idéntico por un mismo átomo de oxígeno, por lo que los tetraedros de silicio y aluminio alternan de una forma ordenada en la red. Por lo tanto la relación Si/Al mínima posible en los aluminosilicatos es 1^(28,29).

Los tetraedros unidos suelen ilustrarse dibujando una línea recta para representar el puente de oxígeno que conecta las dos unidades tetraédricas. De esta

manera, la unión de seis tetraedros se representa simplemente como un hexágono.

Esto se conoce como anillo

de 6, (figura 1.5), en cada intersección de dos líneas rectas⁽³⁰⁾ hay un átomo coordinado tetraédricamente.

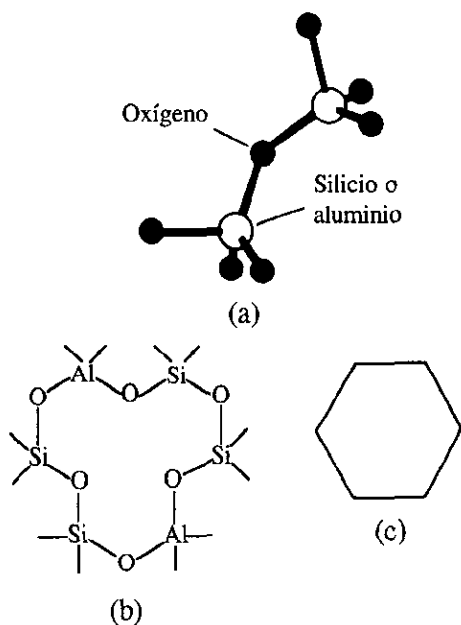


Figura 1.5. Unidades de construcción de la zeolita. En (a) dos tetraedros $\text{SiO}_4/\text{AlO}_4$ unidos por compartición de vértices. (b) Anillo de 6 que contiene dos átomos de Al y cuatro de Si. (c) Versión abreviada del anillo de 6.

Para visualizar la gran variedad de estructuras zeolíticas existentes, es necesario considerar las unidades secundarias de construcción. Cada unidad secundaria de construcción está asociada a la configuración característica que

desarrollan los tetraedros en el proceso de crecimiento cristalino. La clasificación de estas unidades de construcción se da en 7 grupos, cada uno de ellos está dado por el esquema de un miembro representativo, así por ejemplo el grupo I consiste de un anillo simple de 4 y se denomina S4R. En las tablas 1.5 y 1.6 Se presentan los elementos representativos de cada uno de los grupos.

Este tipo de anillos (ventanas) constituyen los poros de las zeolitas por los cuales se penetra al espacio cristalino, de ahí el célebre nombre de "tamiz molecular"⁽³⁰⁾.

Tabla 1.5 Unidades secundarias de construcción.

Grupo	Unidad Secundaria de Construcción
I	Anillo 4 simple, S4R
II	Anillo 6 simple, S6R
III	Anillo 4 doble, D4R
IV	Anillo 6 doble, D6R
V	Complejo 4-1, unidad T ₃ O ₁₀
VI	Complejo 5-1, unidad T ₈ O ₁₆
VII	Complejo 4-4-1, unidad T ₁₀ O ₂₀

También las unidades poliédricas que se presentan en los armazones zeolíticos son consideradas unidades secundarias de construcción y constituyen las cavidades de las zeolitas.

Tabla 1.6 Poliedros representativos de los armazones zeolíticos

Poliedro	Tipo de cara					Vértices	cortes
	3	4	5	6	8		
Tetraedro	4	-	-	-	-	4	6
Cubo	-	6	-	-	-	8	12
Octaedro	8	-	-	-	-	6	12
Dodecaedro	-	-	12	-	-	20	30
Cuboctaedro	8	6	-	-	-	10	24
Octaedro truncado	-	6	-	8	-	24	36
Cuboctaedro truncado	-	12	-	8	6	48	72

Las figuras 1.6 y 1.7 presentan esquemas de cada uno de los grupos y poliedros presentados en las tablas respectivas (Tablas 1.5 y 1.6).

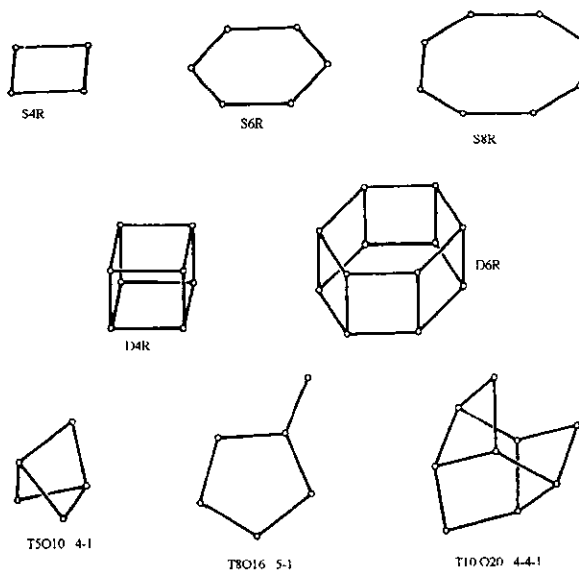


Figura 1.6 Unidades secundarias de construcción.

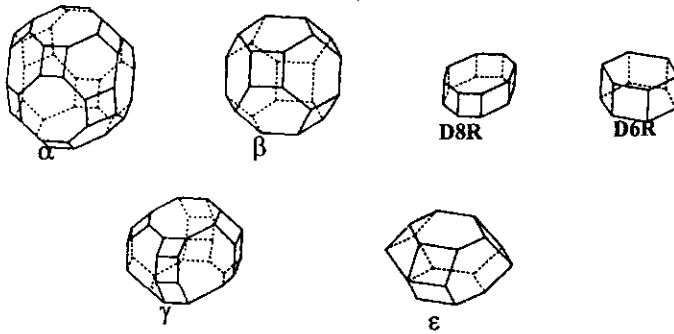


Figura 1.7 Poliedros en armazones zeolíticos.

La llamada cavidad sodalita, o jaula β consiste de 24 tetraedros de silicio o aluminio unidos entre sí por anillos de 4 y 6, que forman una estructura tipo canasta llamada cuboctaedro truncado ⁽³¹⁾. El nombre genérico de esta cavidad proviene del mineral sodalita, cuya red primitiva está compuesto por anillos de 4 compartiendo dos jaulas β . Esta es una estructura altamente simétrica y las cavidades están vinculadas para formar canales que corren paralelos a los ejes del cristal.

Como la unión de cavidades y poros forma un sistema de canales dentro de la estructura cristalina, se puede construir un gran número de armazones zeolíticos a partir de las unidades secundarias de construcción, por lo que las zeolitas se clasifican de acuerdo a la topología de su armazón. En cada grupo estructural se presentan varias estructuras, las cuales tienen topología similar pero difieren en la relación Si: Al, en los tipos y distribución de los cationes

intercambiables y hasta en ligeras desviaciones de la simetría ideal⁽³²⁾. Así, la clinoptilolita pertenece al grupo de la heulandita o grupo 7 y las principales características se presentan en la tabla 1.7.

Tabla 1.7 Grupo Heulandita o grupo estructural de la Clinoptilolita.

Nombre	Fórmula celda unitaria	densidad g/cc	fracción vacía	tipo de canales	diámetro de canales
Grupo 7	(T ₁₀ O ₂₀)				
Heulandita	Ca ₄ [(AlO ₂) ₈ (SiO ₂) ₂₈]·24 H ₂ O	1.69	0.39	dos	4.0 x 5.5 a 4.0 x 7.2 c
Clinoptilolita	Na ₆ [(AlO ₂) ₆ (SiO ₂) ₃₀]·24 H ₂ O	1.71	0.34	?	?
Stilbita	Ca ₄ [(AlO ₂) ₈ (SiO ₂) ₂₈]·28 H ₂ O	1.64	0.39	dos	4.1 x 6.2 a 2.7 x 5.7 c
Brewsterita	(Sr,Ba,Ca) ₂ [(AlO ₂) ₄ (SiO ₂) ₁₂]·10 H ₂ O	1.77	0.26	dos	2.7 x 4.1 c 2.3 x 5.0 a

El tamaño de poro es otro un criterio simple para la clasificación de las zeolitas se distinguen sólo tres tipos de abertura de poro. Estas aberturas de poro señalan el tipo de entrada a la red cristalina de la zeolita, y se denotan por el número de átomos de oxígeno que forman un anillo a la entrada de los canales. En la tabla 1.8 se muestra esta clasificación y se presentan ejemplos de cada uno de los tipos.

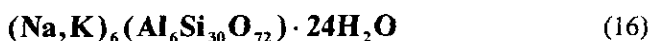
Tabla 1.8. Clasificación de las zeolitas de acuerdo al tamaño de los poros.

ZEOLITAS (PORO)	ATOMOS DE OXIGENO QUE FORMAN LA ABERTURA	DIAMETRO DE PORO, Φ (Å)	EJEMPLOS
EXTRA GRANDE	18	$9 < \Phi$	MCM-9, VPI-5
GRANDE	12	$6 < \Phi < 9$	Y, β
MEDIANO	10	$5 < \Phi < 6$	ZSM-5, ZSM-11
PEQUEÑO	8	$3 < \Phi < 5$	CLINOPTILOLITA ERIONITA, ZEOLITA A

El mineral zeolítico de Etlá, Oaxaca está compuesto de material cristalino (83%) y material amorfo (27%). El material cristalino consiste de una mezcla de fases que son: clinoptilolita, heulandita, sanidina y cuarzo; el material amorfo no ha sido identificado. El componente mayoritario de este mineral es la clinoptilolita y por ello, a lo largo de este trabajo se hace referencia a este mineral zeolítico como clinoptilolita natural mexicana o simplemente clinoptilolita.

El primer ejemplo de clinoptilolita fue mencionado por Pirsson⁽³²⁾ en 1890 y fué descrita incorrectamente como mordenita (ptilolite), Schaller⁽³²⁾ en 1932 la describió como una especie de mineral separado y el prefijo clino le fue dado a este mineral por su extensión oblicua. Estudios llevados por Hay y Bannister⁽³²⁾, nos indican que el mineral es considerado como “alta-silica”, ya que está enriquecida con K^{+1} , Na^{+1} y Mg^{+2} , y de estos cationes alcalinos, el más característico es el Na^{+1} . La relación Si/Al de esta zeolita se encuentra entre 4.25 y 5.3.

La clinoptilolita es muy estable a la deshidratación absorbe con facilidad al CO₂, lo que la hace un material adecuado para separación cinética de gases⁽²⁸⁾. Su estabilidad térmica es aproximadamente a 700°C, con índice refractivo medio de 1.490 a 1.478. La celda unitaria de la clinoptilolita es monoclinica de cara centrada C y es usualmente caracterizada con una base de 72 átomos de oxígeno (n=36) y 24 moléculas de agua con K⁺¹, Ca⁺², Mg⁺² y Na⁺¹ como los cationes más comunes de cargas balanceadas representativos de la celda unitaria para la siguiente fórmula⁽³²⁾



La estructura establecida por Merkle y Slawter⁽³²⁾ indica que la clinoptilolita está constituida por celdas elementales de tetraedros de (Si,Al)O₄ y que cerca del 34% del volumen es espacio vacío. Posee tres canales : el canal A formado por 10 oxígenos con dimensiones de 4.4 Å por 7.2 Å, el canal B de 4.1 Å por 4.7 Å y el canal C de 4.0 Å por 5.5 Å. Tanto B y C consisten de 8 oxígenos, A y B son perpendiculares.

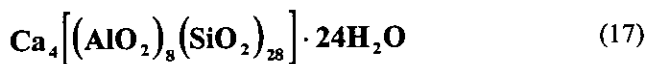
Los iones de Ca⁺² y Na⁺¹ ocupan dos sitios catiónicos (M₁ y M₂) en canales A y B, el sitio M₃ es ocupado por el K⁺¹ en el canal C y el sitio M₄ por los iones Mg⁺². Estos sitios se resumen en la tabla 1.9 y se ilustran en la figura 1.8.

Tabla 1.9 características de los canales y de los sitios de adsorción de los cationes en la clinoptilolita.

CANAL	TAMAÑO DEL ANILLO TETRAEDRICO /EJE DEL CANAL	SITIO DEL CATION	CATION MAYORITARIO	DIMENSIONES DEL CANAL (Å)
A	10/c	M(1)	Na ⁺ , Ca ⁺²	7.2 ? 4.4
B	8/c	M(2)	Ca ⁺² , Na ⁺	4.7 ? 4.1
C	8/a	M(3)	K ⁺	5.5 ? 4.0
A	10/c	M(4)	Mg ⁺²	7.2 ? 4.4

La heulandita tiene el mismo comportamiento que la clinoptilolita y estructuralmente son muy semejantes. Esto ha llevado a conocer las diferencias entre ellas: James R. Boles⁽³³⁾ nos da una comparación entre ellas: (1) la clinoptilolita tiene parámetros más pequeños a, c y β que las heulanditas; (2) el área del plano ac incrementa cuando se hace la sustitución de Al por cationes divalentes, (3) b incrementa cuando se hace la sustitución por Mg en los sitios catiónicos. La relación Si/Al se encuentra entre 2.75 y 3.25. Su estabilidad térmica es hasta 215 °C, pasando esta temperatura cambia estructuralmente a otra fase llamada heulandita "B".

La celda unitaria de la heulandita es monoclinica, con grupo espacial C 2/m cuyo contenido en la celda unitaria es de la forma



Su estructura también puede explicarse con el modelo establecido por Merkle y Slawter, en el cual nos dice que los tetraedros están enlazados en capas de átomos de oxígeno en el plano de simetría y forman una estructura tridimensional (figura 1.8) y que cerca del 39 % del volumen es espacio vacío. Posee tres canales (A,B y C) donde el calcio y el sodio ocupan dos sitios (M1 y M2) en los canales A y B. Esta celda unitaria puede aceptar hasta 24 moléculas de agua. Se ha determinado que el máximo número de cationes en la celda unitaria es de $6^{(34)}$ para este modelo establecido.

En el intercambio iónico, los cationes ocupan primero los sitios catiónicos dependiendo del radio del catión y si estos sitios son insuficientes, los cationes pueden ocupar los sitios de la moléculas de agua también. Esto se observa en la tabla 1.10.

Por otro lado los cationes son movibles, lo que permite el intercambio con otros cationes, bajo ciertas condiciones⁽³⁵⁾:

1. La naturaleza de las especies catiónicas, o sea, del catión, de su carga.
2. La temperatura.
3. La concentración de las especies catiónicas en solución.
4. Las especies aniónicas asociadas al catión en solución.
5. El disolvente (la mayor parte de los intercambios se efectúan en solución acuosa, aunque también se pueden utilizar disolventes orgánicos).
6. Las características estructurales de la zeolita en particular.

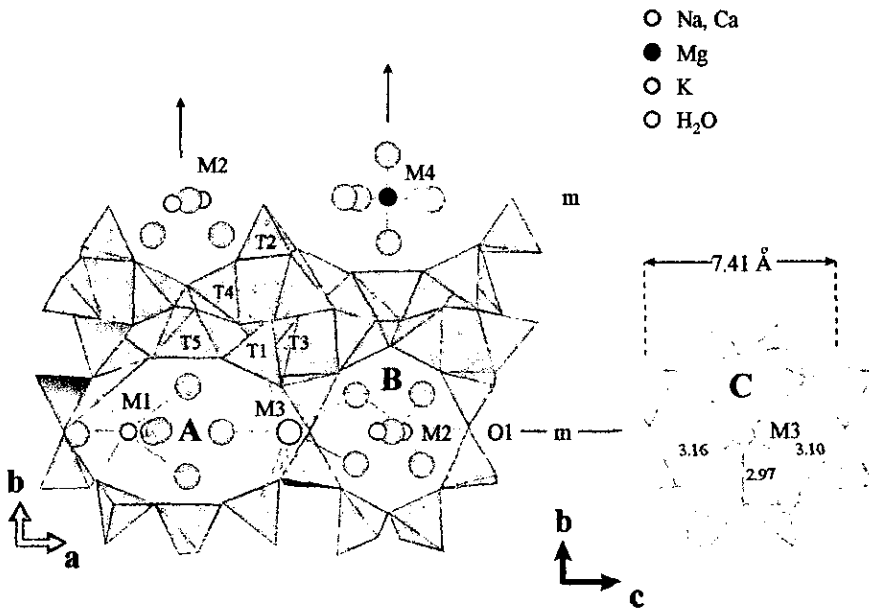


Figura 1.5 Componentes principales en la estructura de la clinoptilolita.

Tabla 1.10 Ocupación de cationes y moléculas de agua en la heulandita y clinoptilolita.

Muestra	M1	M2	M3	M4	M5	W1	W6	W4	W2
Heulandita natural	Ca,Na	Ca,Na				H ₂ O	H ₂ O	H ₂ O	H ₂ O
K	H ₂ O	K	K		K	K	K	H ₂ O	H ₂ O
(Ca,Ag)	Ag,Ca	Ca			nd	nd	nd	nd	nd
(Ca,Rb)	Ca	Ca	Rb(K)		Rb(K)	H ₂ O	H ₂ O	H ₂ O	H ₂ O
Clinoptilolita natural	Na,Ca	Na,Ca	K	Mg		H ₂ O	H ₂ O	H ₂ O	H ₂ O
Ba	Na	Ca	Ba(K)	Mg		Ba	H ₂ O	H ₂ O	H ₂ O
Cs			K	Mg		Cs	Cs	Cs	Cs

La velocidad con que se lleva a cabo el intercambio iónico, depende de cada uno de los siguientes pasos: (1) la difusión de los iones desde el seno del líquido hasta la superficie externa de una partícula intercambiadora; (2) difusión interna de los iones a través del sólido hasta el sitio de intercambio; (3) intercambio de los iones; (4) difusión externa de los iones liberados hasta la superficie del sólido. Todos estos factores hacen que el intercambio produzca alteraciones importantes en las propiedades físicas, tales como: estabilidad, adsorción, selectividad y actividad catalítica.

1.5 Uso del mineral zeolítico de Etna, Oaxaca.

En las aguas naturales es posible encontrar una gran variedad de impurezas, entre sales minerales, ácidos y compuestos orgánicos cuya presencia puede ocasionar daños a la salud y al equipo industrial. El agua perfecta para alimentar calderas es aquellas que no deposite sustancias incrustantes, no corroa el metal de las calderas o sus accesorios y no ocasione arrastres ni espuma. Agua de estas características es difícil de obtener excepto mediante purificación artificial. Aún cuando es posible encontrar una gran variedad de sales minerales o ácidos en las aguas naturales, hay pocos de estos constituyentes presentes en suficiente cantidad para que ocasionen dificultades. De ahí la importancia que el agua de las calderas sea usualmente purificada, por el tratamiento llamada de desmineralización. En general, se emplean resinas de intercambio, pero por sus propiedades de intercambio catiónico⁽²⁶⁾ pueden emplearse las zeolitas. Su

principal ventaja es la eliminación completa de la dureza del agua y la extrema simplicidad en su operación.

El proceso de intercambio consiste en hacer pasar el agua a través de un lecho de material zeolítico que posee la propiedad de remover el calcio y magnesio del agua y reemplazar estos iones con sodio o potasio. El intercambio tiene lugar rápidamente, de tal manera que el agua, a su paso por el lecho de la zeolita, puede ser ablandada casi completamente ; por lo tanto, se sigue esta línea de investigación para conocer los cambios estructurales de esta zeolita.

II. Procedimiento Experimental

2.1 Materiales

Los materiales usados en este trabajo son:

Clinoptilolita Natural C

Clinoptilolita Sódica NaC

Clinoptilolita intercambiada con carbonatos NaC₇.

La Clinoptilolita natural (C) se pulverizó en un mortero de ágata y se cribó en un tamiz No. 250 mallas (0.065 mm de abertura)

La composición elemental fue determinada por absorción atómica y es la siguiente :

Tabla 2.1 de composición elemental

ELEMENTOS	Si	Al	Na	Mg	Ca	K	Fe
COMPOSICION EN PESO %	67.69	11.00	0.63	1.69	6.38	9.52	3.05

NaC y NaC₇ fueron preparados a partir de la Clinoptilolita natural (C), para estudiar su aplicabilidad como purificadora de agua para caldera. Los procedimientos de intercambio realizados se presentan a continuación.

La muestra NaC se obtiene poniendo en contacto al material natural C con una solución 5N de NaCl durante 14 días, 10 g se pusieron en contacto con 400 ml de la solución de NaCl, agitando la mezcla una vez al día. Posteriormente se lavó, mediante centrifugación, con varias alícuotas de agua destilada, hasta la eliminación total de cloruros, que se verificó adicionándoles al agua de lavado unas

gotas de la solución 0.1 N de AgNO_3 . Cuando la clinoptilolita resultante se mostró libre de cloruros, se secó en la estufa a $60\text{ }^\circ\text{C}$ durante 24 horas y se mantuvo en el humidificador, hasta ser caracterizado y usado en el intercambio catiónico.

el material NaC_7 se preparó simulando las características del agua proveniente de la red, que se usa para la alimentación de calderas, para ello se puso en contacto a la muestra NaC con una solución isonormal de carbonatos de Na, Ca y Mg durante 7 días. La solución se preparó a partir de una mezcla de volúmenes iguales de soluciones isonormales, como se describe a continuación: 0.003N de NaCO_3 , 0.003N de CaCO_3 y 0.003N de MgCO_3 . La solución resultante se mantuvo a un pH igual a 5, para evitar la destrucción de la red cristalina de la zeolita^(18,26,34).

A cada 200 mg de la zeolita en polvo se le agregaron 25 ml de la solución isonormal mencionada, agitando la mezcla por corto tiempo, una vez concluido el tiempo de contacto establecido, se separó el líquido por centrifugación, el sólido resultante se lavó con agua des-ionizada y se secó a $40\text{ }^\circ\text{C}$ durante 24 horas, manteniéndose en el humidificador hasta el momento del análisis.

2.2 Equipo e Instalaciones.

Para obtener todos los patrones de difracción se empleó un equipo Siemens D5000. El tubo de rayos X con anticátodo de cobre ($\lambda=1.5406\text{ \AA}$) se operó a un voltaje de 35 kV y una corriente de 25 mA, en el rango de $5^\circ \leq 2\theta \leq 110^\circ$ con un paso de 0.02° y un tiempo de medición de 7 s. La identificación del

patrón de difracción de la zeolita natural se realizó por comparación con los estándares respectivos reportados por JCPDS⁽¹¹⁾.

Se utilizó una computadora personal con los siguientes programas: FIT, Origin, Lazy-Pulverix, WYRIET3⁽¹⁹⁾. Y una estación de trabajo Silicon Graphics con los siguientes programas: CERIUS 3.0⁽²⁰⁾, Imgworks, Snapshot.

El programa CERIUS 3.0⁽²⁰⁾ está subdividido en distintas tareas, la más importante de ellas es “crystal builders” en la cual se pueden construir cristales y moléculas, manipulando los átomos, ya sea como una sustitución o quitando alguno de ellos. Con esta información previa, se calcula los parámetros de red, volumen de la celda, densidad, fórmula de la celda, patrones de difracción de rayos X (de polvos y cristal simple), patrones de difracción de electrones, HRTM, morfología, sorción, carga elemental, energía mínima de enlace o de la estructura, análisis de Rietveld, crea superestructuras, hace la comparación con muestras experimentales de difracción de rayos X, calcula propiedades ópticas, etc. Los diagramas de todas las fases presentadas en este trabajo fueron obtenidos en este paquete.

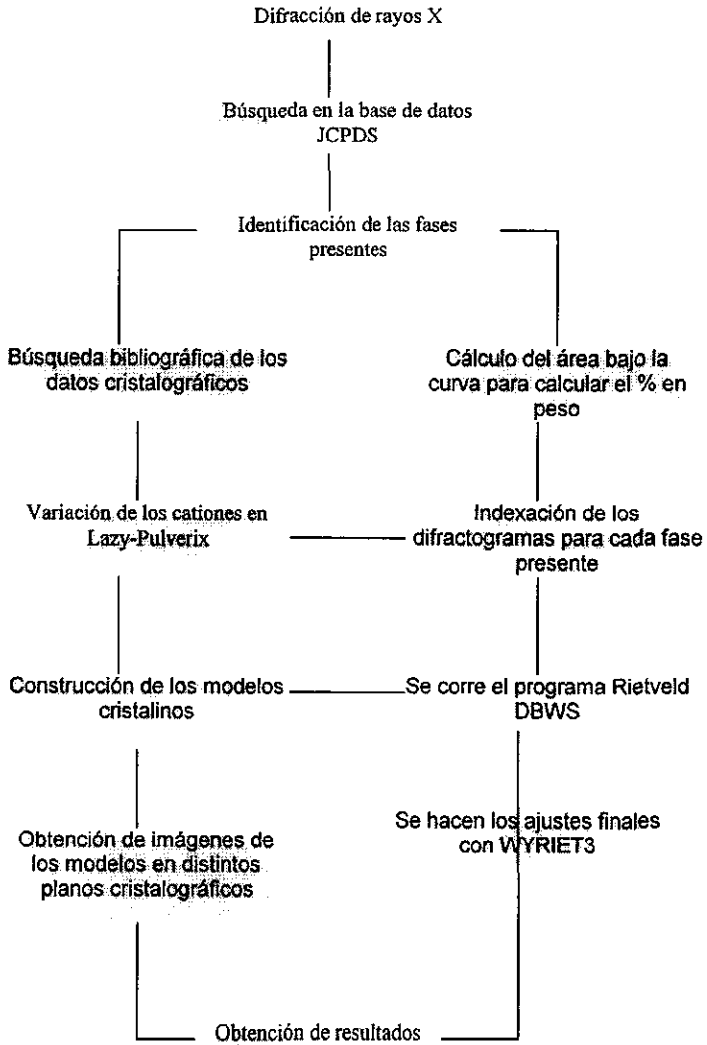
2.3 Cálculo de estructuras cristalinas.

Se identifican las fases presentes en la muestra natural (C) en la base de datos JCPDS⁽¹¹⁾ cuya búsqueda nos va a proporcionar los parámetros de red, grupo espacial, fórmula química, etc. y la bibliografía reportada. Se hace la búsqueda bibliográfica hasta encontrar las posiciones atómicas. Estos datos van a ser insertados en “crystal builders” del programa CERIUS^{3.0(20)} obteniendo una

visualización gráfica de los modelos a proponer y también el patrón de difracción de rayos X. Se capturan y procesan estas imágenes con los programas snapshot e imgworks. Observamos la posición de los picos e indexamos el difractograma según la fase correspondiente para conocer las variaciones en los picos, su corrimiento o ensanchamiento, todo esto para realizar las variaciones estructurales, ya sea cambiando o sustituyendo átomos similares ó, variando el factor de ocupación en el programa Lazy-Pulverix, y así tratar de igualar fase por fase el patrón de difracción teórico con el experimental.

Una vez que se ha logrado, se alimenta la matriz del programa “Rietveld DBWS”⁽²⁰⁾ con los datos indexados y modificados con Lazy-Pulverix; se hace la regresión lineal refinando los parámetros posibles según la estrategia a tratar (Cap.1). Se toman los parámetros refinados y se hace un ajuste final en el programa WYRIET3⁽¹⁹⁾.

Diagrama de flujo



III. Resultados y Discusión

3.1 Resultados.

En la figura 3.1 se presentan los patrones de difracción experimentales de las muestras analizadas: clinoptilolita natural (C), sódica (NaC) e intercambiada (NaC₇). Hay que hacer notar que aún cuando el intervalo de medición de 2θ varió desde 5° hasta 110° , en la figura 3.1 se reporta solamente de 5° a 60.5° ya que tanto el programa WYRIET 3.0^(4,14) y el DBWS (Cerius^{3.0})⁽²⁰⁾ no tienen la capacidad de manejar esa gran cantidad de datos para más de una fase a determinar. Así todas las figuras obtenidas se reportan solamente dentro del intervalo mencionado. Lo que se observa inmediatamente es una variación en la intensidad de los picos según el tratamiento experimentado, así como el corrimiento en 2θ de alguno de ellos. Esto es muy importante porque nos va a dar información de la posible variación de los parámetros de red (a , b , c y β) y de las ocupaciones de los distintos cationes; para calcular estos parámetros es necesario comparar el difractograma (C) con los estándares JCPDS⁽¹¹⁾ y así identificar las fases cristalinas presentes. Haciendo la búsqueda se identificaron 4 fases: clinoptilolita, heulandita, sanidina y cuarzo.

Una vez establecidos los estándares correspondientes para cada compuesto cristalino presente, se calcula el área bajo la curva para cada fase, en varios casos, los picos de las distintas fases se traslapan, por lo que, se calcula el área bajo la curva del pico correspondiente y según la intensidad de cada una se le asocia la

cantidad correspondiente del área calculada, la cual representa la concentración (% en peso) de cada una de ellas y los resultados se muestran en la tabla 3.1.

Tabla 3.1 % en peso de la Clinoptilolita de Etna, Oaxaca.

Material	JCPDS	% en peso	tipo
Clinoptilolita	39-1383	45.52	zeolita
Heulandita	25-144	14.45	zeolita
Sanidina	25-0618	36.62	feldespato
Cuarzo	33-1161	3.41	silicato

En la Tabla 3.2 se presentan los respectivos parámetros de red, para ello, nos fijamos en las reflexiones más intensas de los estándares junto con su plano (hkl), los valores en 2θ de estas reflexiones se buscan en el difractograma (C) y se determina el valor en 2θ experimental del pico, buscando tener, al menos 4 picos representativos para obtener un sistema de 4 ecuaciones con 4 incógnitas y de este modo determinar los valores de a, b, c y β según la ecuación 3.1.

Este cálculo se determinó experimentalmente usando como estándar interno a la alúmina (10-173) ya que se tiene un error en el corrimiento en 2θ debido al equipo de difracción. Estos valores son comparados con el estándar JCPDS⁽¹¹⁾ respectivo y se muestra la variación porcentual de cada parámetro calculado.

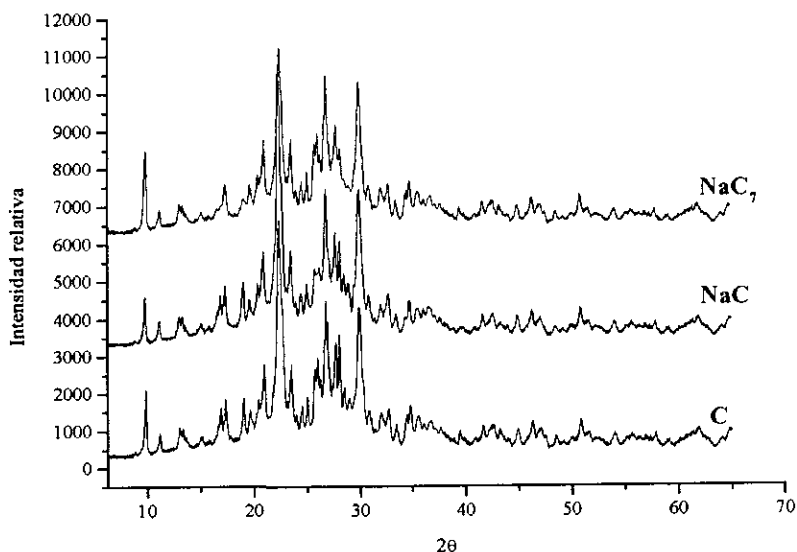


Figura 3.1 Patrones de difracción experimentales de las muestras estudiadas.

Tabla 3.2 Parámetros de red experimentales de la clinoptilolita.

Material	C	NaC	NaC ₇	estandar
Clinoptilolita	a= 17.65 (0.06)	a= 17.65 (0.06)	a= 17.65 (0.06)	a= 17.660
	b=18.02 (0.32)	b=17.99 (0.15)	b=17.95 (0.07)	b=17.963
	c= 7.39 (0.13)	c= 7.38 (0.27)	c= 7.39 (0.13)	c= 7.400
	β= 116.04 (0.37)	β= 116.08 (0.34)	β= 116.11 (0.31)	β= 116.472
Heulandita	a= 18.63 (5.07)	a= 18.45 (4.06)	a= 18.45 (4.06)	a= 17.730
	b=17.88 (0.34)	b=17.92 (0.56)	b=18.35 (2.97)	b=17.820
	c= 7.65 (2.96)	c= 7.51 (1.07)	c= 7.49 (0.81)	c= 7.430
	β= 120.31 (3.42)	β= 119.35 (2.59)	β= 118.71 (2.04)	β= 116.330

A partir de los datos reportados en las Tablas 3.1 y 3.2 se propusieron modelos cristalinos cuyas características se presentan en las Tablas 3.3-3.6. La elección de estos modelos se hizo empleando el método Lazy-Pulverix, observando la coincidencia entre el patrón de difracción calculado y el patrón de difracción experimental. Así, para obtener el modelo de la clinoptilolita fueron considerados

como estándares las clinoptilolitas de Agoura (USA)⁽³⁷⁾, Kuruma (Japón)⁽²⁾ y Siusi (Italia)⁽³⁸⁾. En la Tabla 3.7 se presentan las características de cada modelo. De acuerdo a los picos presentes en cada patrón de difracción y su intensidad relativa comparadas con el pico respectivo de la clinoptilolita natural mexicana. A partir de estos resultados se eligió el modelo de la clinoptilolita de Kuruma⁽²⁾, ya que es la que presenta el 45.52% de los picos de difracción del material mexicano.

El modelo de la heulandita fué construido de manera similar a la clinoptilolita, empleando dos estándares: Siusi (Italia)⁽³⁹⁾ y Wallis (Suiza)⁽¹⁾ y los resultados se presentan en la Tabla 3.8. Como puede verse el patrón elegido fue el de Suiza (33-1121). También fué considerada como zeolita secundaria en este mineral, la mordenita⁽⁴⁰⁾ (38-0318), la cual fué desechada ya que presenta picos de difracción en zonas que no corresponden al difractograma (C) además de que en la primera refinación (método DBWS)⁽²⁰⁾, se obtiene R-WP=64.67% el cual, fué el valor mínimo que se pudo alcanzar, no así al considerar a la heulandita con la que en esta etapa se alcanzó el 32.11%.

Entre las fases no zeolíticas se consideró: la sanidina, el cuarzo y la biotita. Esta última fué desechada por causas similares al rechazo de la mordenita, obteniéndose un valor de R-WP= 83.64% .No así al considerar la biotita y el cuarzo, R-WP= 29.17.%.

Tabla 3.3 Datos cristalográficos del modelo del cuarzo.

Cuarzo	Hexagonal	P 3 2 2 ₁		
a= 4.994	b= 4.994	c= 5.277		
Elemento	x/a	y/b	z/c	ocupación
Si	0.48068	0.48068	0	0.5
O	0.15028	0.41465	0.11644	1

Tabla 3.4 Datos cristalográficos del modelo de la heulandita.

Heulandita Monoclínico C 2/m				
a= 18.239 (7) b= 18.080 (5) c= 7.691 (2) β= 119.868 (2)				
Elemento	x/a	y/b	z/c	ocupación
Si	0.2013 (2)	0.1678 (3)	0.3312 (4)	0.75 ± 0.07
Si	0.2369 (2)	0.4048 (3)	0.7617 (4)	0.6 ± 0.05
Si	0.2335 (2)	0.1896 (3)	0.9689 (4)	0.75 ± 0.07
Si	0.0724 (2)	0.2955 (3)	0.4825 (4)	1
Si	0	0.2094 (4)	0	0.75 ± 0.07
O	0.2218 (8)	0.5	0.6977 (20)	1
O	0.2584 (5)	0.1227 (7)	0.8943 (12)	1
O	0.2066 (5)	0.1512 (7)	1.0993 (12)	1
O	0.2673 (5)	0.1062 (7)	0.5621 (12)	1
O	0	0.3261 (1)	0.5	1
O	0.0926 (5)	0.1561 (7)	0.1708 (11)	1
O	0.1427 (6)	0.2342 (8)	0.7000 (13)	1
O	0.0095 (5)	0.2626 (7)	0.1920 (12)	1
O	0.2364 (5)	0.2509 (7)	0.4520 (13)	1
O	0.1300 (5)	0.6334 (7)	0.5380 (12)	1
Ca	0.0444 (6)	0.5	0.2458 (13)	0.70 ± 0.02
Ca	0.1722 (5)	0	0.8439 (12)	0.46 ± 0.02
H ₂ O	0.2519 (9)	0.5	0.2975 (48)	1
H ₂ O	0.0915 (20)	0	0.9560 (17)	0.75 ± 0.07
H ₂ O	0.0867 (7)	0.4129 (9)	1.0398 (45)	1
H ₂ O	0	0.5	0.4828 (13)	1
H ₂ O	0	0.0870 (32)	0.4828 (13)	1
H ₂ O	0.1096 (19)	0	0.4230 (12)	0.76 ± 0.06

Tabla 3.5 Datos cristalográficos del modelo de la sanidina.

Sanidina Monoclínico C 2/m				
a= 8.604 b= 12.984 c= 7.152 β= 116.20				
Elemento	x/a	y/b	z/c	ocupación
Si	0.00970	0.18500	0.22340	1
Si	0.70890	0.11780	0.3445	1
O	0	0.14720	0	0.5
O	0.63470	0	0.28590	0.5
O	0.82780	0.14700	0.22450	1
O	0.03420	0.31000	0.25750	1
O	0.17920	0.12700	0.40250	1
K	0.28570	0	0.13790	0.5

Tabla 3.6 Datos cristalográficos del modelo de la clinoptilolita.

Clinoptilolita Monoclinico C 2/m				
a= 17.640 b= 18.080 c= 7.389 β = 115.814				
Elemento	X/a	y/b	z/c	ocupación
Si	0.1792 (1)	0.1695 (1)	0.0942 (3)	1
Si	0.2122 (1)	0.4107 (1)	0.5029 (3)	1
Si	0.2084 (1)	0.1911 (1)	0.7145 (3)	1
Si	0.0656 (1)	0.2986 (1)	0.4134 (3)	1
Si	0	0.2156 (1)	0	1
O	0.1975 (5)	0.5	0.4564 (13)	1
O	0.2329 (3)	0.1224 (3)	0.6109 (9)	1
O	0.1835 (3)	0.1560 (3)	0.8810 (9)	1
O	0.2357 (3)	0.1056 (3)	0.2489 (8)	1
O	0	0.3214 (5)	0.5	1
O	0.0815 (3)	0.1614 (3)	0.0588 (8)	1
O	0.1273 (4)	0.2331 (4)	0.5461 (9)	1
O	0.0117 (3)	0.2688 (3)	0.1854 (8)	1
O	0.2126 (3)	0.2525 (3)	0.1837 (8)	1
O	0.1160 (3)	0.3720 (3)	0.4108 (9)	1
Na	0.1427 (8)	0	0.6670 (2)	0.36 (1)
Ca	0.0392 (5)	0.5	0.2080 (2)	0.04 (1)
K	0.2562 (6)	0.5	0.0840 (2)	0.37 (1)
Mg	0	0	0.5	0.20 (5)
H ₂ O	0.2180 (1)	0.5	0.0050 (3)	1
H ₂ O	0.0870 (3)	0	0.8970 (8)	1
H ₂ O	0.0780 (7)	0.4190 (7)	0.9640 (2)	1
H ₂ O	0	0.5	0.5	1
H ₂ O	0	0.0880 (3)	0.5	1
H ₂ O	0.0830 (2)	0	0.2670 (6)	1
H ₂ O	0.0940 (5)	0	0.0740 (2)	1

Tabla 3.7 Comparación de los modelos cristalinos propuestos.

2θ	Int. exp.	Int. Kuruma	Int. Agoura	Int. Siusi
9.80	49.29	40	100	85
11.14	17.66	17	1309	40
13.02	11.99	30	-	15
13.30	10.57	13	10	10
16.88	16.80	5	12	15
17.28	17.00	48	19	30
19.00	13.41	9	-	30
19.04	13.41	12	5	-
20.38	11.43	5	-	10
21.94	300.36	14	61	-
22.40	57.28	100	48	100
22.68	30.71	72	-	70
23.50	15.18	10	9	10
25.00	11.53	10	-	20
25.68	15.23	19	18	-
26.00	20.74	36	12	45
26.22	15.63	10	6	25
26.84	27.42	23	15	-
28.08	19.48	54	15	40
28.52	13.00	-	-	25
28.98	11.28	34	9	20
29.00	10.88	5	-	-
29.38	100	10	18	-
29.92	26.11	52	47	-
30.30	12.39	-	16	65
31.94	17.61	-	3	40

Tabla 3.8 Comparación de los modelos cristalinos de la heulandita.

2θ	Int. exp	22-410	33-1121
9.80	49.29	80	100
11.14	17.66	70	12
13.30	10.57	60	6
16.88	16.80	50	10
17.28	17.00	70	16
19.04	13.41	60	32
20.38	11.43	-	65
21.94	300.36	-	-
22.40	57.28	-	65
22.68	30.71	100	-
23.50	15.18	-	11
25.68	15.23	-	8
26.00	20.74	70	21
26.22	15.63	-	15
28.08	19.48	50	19
28.52	13.00	40	22
29.38	100	-	-
30.30	12.39	90	-
31.94	17.61	70	23
34.80	11.79	20	-

Una vez fijados estos modelos se variaron las especies catiónicas en los sitios M1 y M2 de la clinoptilolita y la heulandita, así como también los sitios M3 y M4 de la clinoptilolita (Tabla 3.9). Esto con el fin de obtener los patrones de difracción teóricos y compararlos con el difractograma (C), ya que, al variar estas especies catiónicas se observa esta modificación de los difractogramas teóricos, como es la disminución o aumento de intensidad de algunos picos. Se consideró también el cambio en concentración de cada especie catiónica, mediante la variación de los factores de ocupación en la celda unitaria. Cuando se obtuvo una buena aproximación entre los patrones de difracción teórico y experimental se calculó en función de las especies catiónicas la estabilidad cristalina de cada uno de

estos modelos, empleando el paquete CERIUS^{3.0} (20). Por último, empleando este mismo paquete se obtiene la visualización de cada uno de ellos y se presentan en las figuras 3.2-3.5.

Tabla 3.9 Cationes en la celda unitaria de las muestras estudiadas (C, NaC, NaC₇).

Sitio del catión	C	NaC	NaC ₇
M1	Na	Ca	Mg
M2	Mg	Mg	Na
M3	K	K	K
M4	Ca	Na	Ca

Los datos cristalográficos de los modelos (Tabla 3.3-3.6) se introducen a la matriz del programa de refinamiento de estructuras cristalinas DBWS⁽²⁰⁾ para hacer una primera aproximación a la estructura refinada. Los datos así obtenidos se emplean en el programa WYRIET⁽¹⁴⁾ para obtener la refinación final.

En las figuras 3.6-3.8 se muestra la comparación entre el difractograma obtenido experimentalmente (I_{obse}) y el difractograma calculado con los modelos propuestos (I_{calc}), la curva llamada I_{diff} colocada en la parte media de la figura representa las diferencias entre ellas y hace notar gráficamente cuánto se desvía I_{calc} de I_{obse} , la curva I_{mark} nos indica las reflexiones de cada fase. Cabe mencionar que las curvas están trasladadas en el eje de las intensidades, esto con el fin de tener una mejor visualización de todas las curvas juntas y así poder compararlas entre ellas. Finalmente, en el proceso de refinamiento se obtienen las propiedades relevantes de cada uno de los materiales estudiados, estas propiedades nos las da el mismo programa CERIUS⁽²⁰⁾ en un archivo llamado <nombre>.out y en el cual

se calculan los porcentajes en peso usando la ec. 13 de cada una de las fases cristalinas presentes cuyos resultados se muestran en la tabla 3.11 así como las ocupaciones dentro de la celda unitaria de cada una de las especies catiónicas (Tabla 3.12).

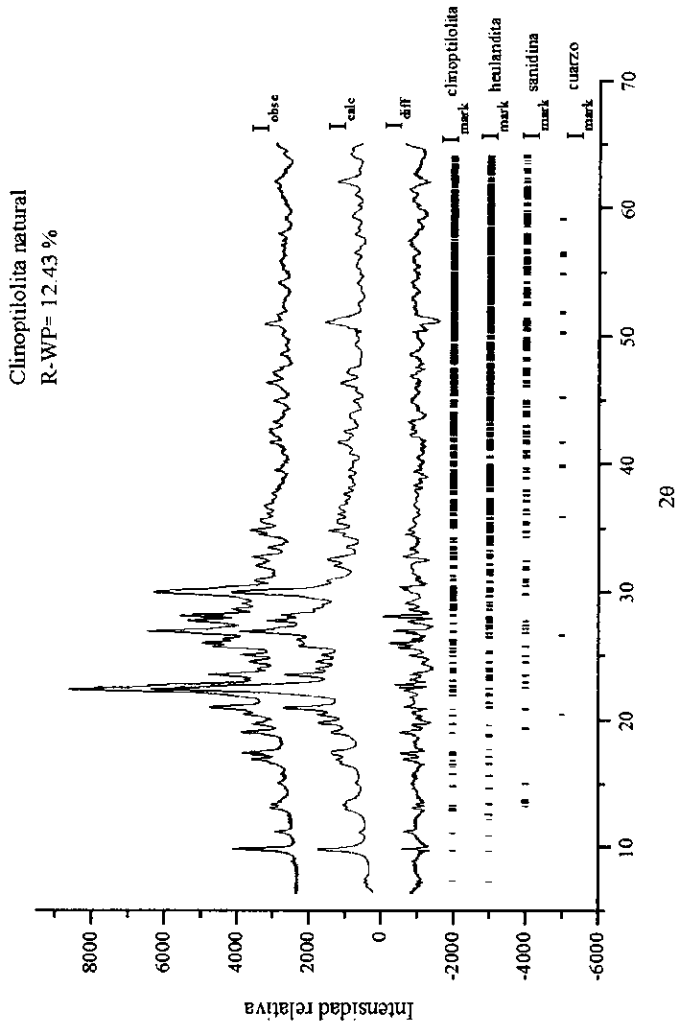


Figura 3.6 Refinamiento para la clinoptilolita natural (R-WP = 12.43%).

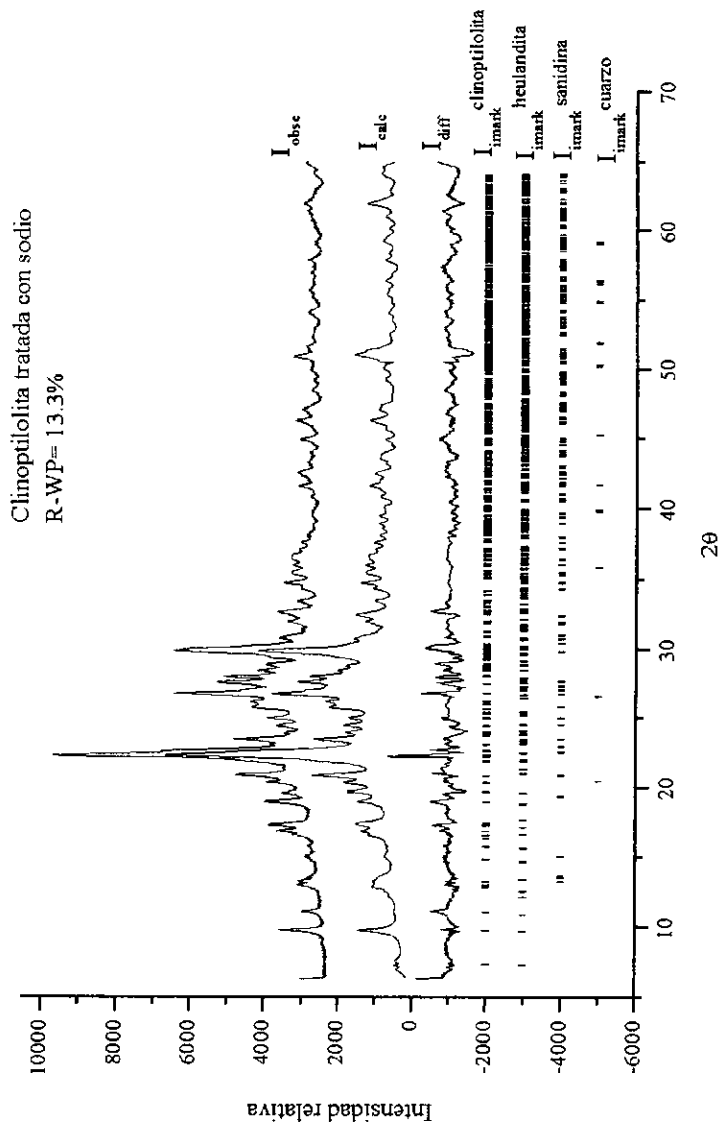


Figura 3.7 Refinamiento para la clinoptilolita tratada con sodio (R-WP.= 13.3%).

Clinoptilolita intercambiada
 con carbonatos de Ca, Na y Mg.
 R-WP= 12.47%

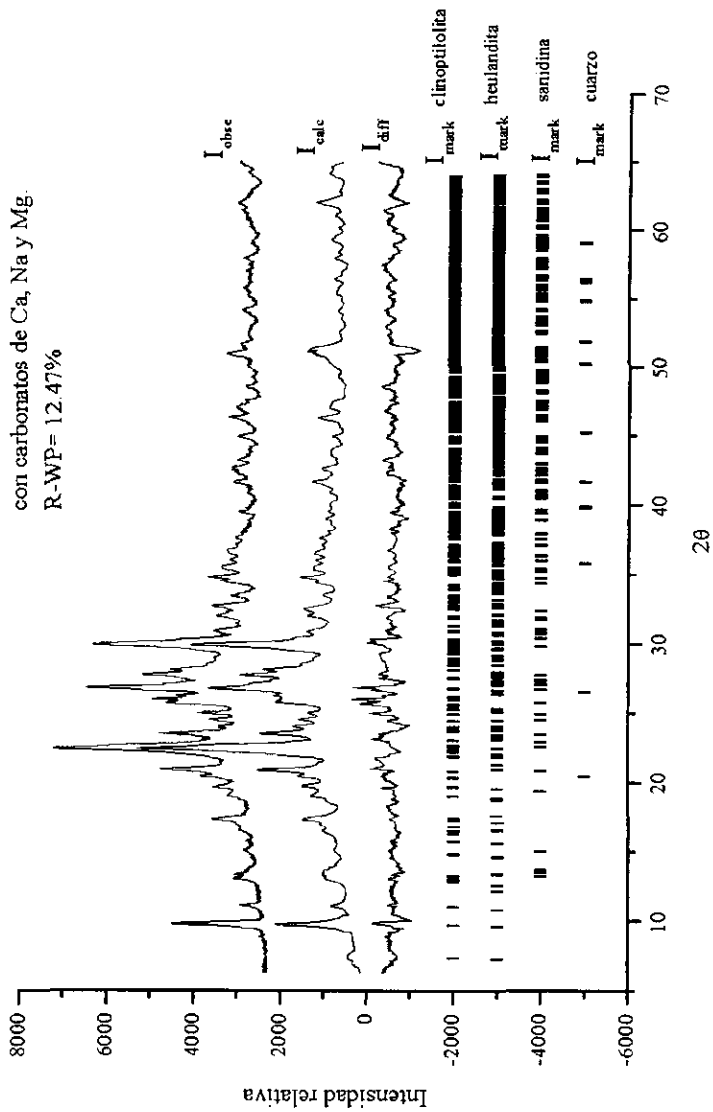


Figura 3.8 Refinamiento para la clinoptilolita tratada con carbonatos de Ca, K y Mg (R-WP =12.47%) .

Figura 3.2 Proyección de la celda unitaria de la clinoptilolita.

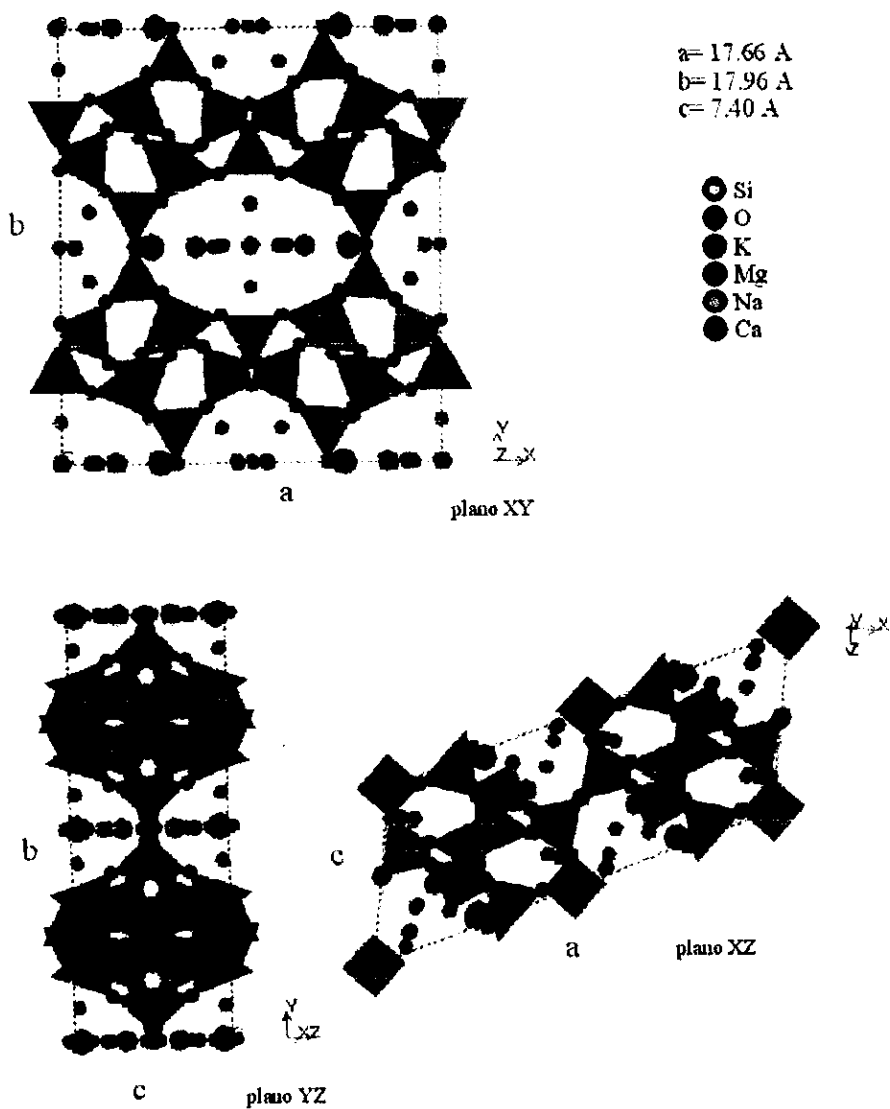


Figura 3.3. Proyección de la celda unitaria de la heulandita.

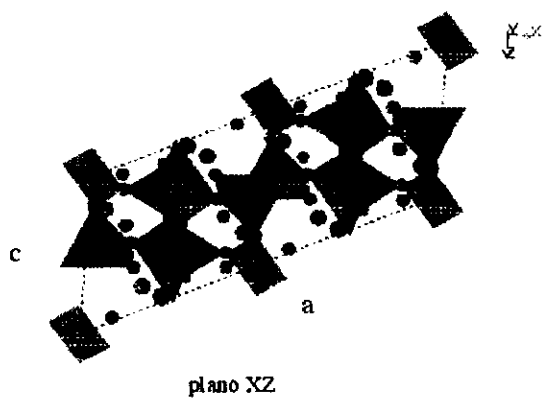
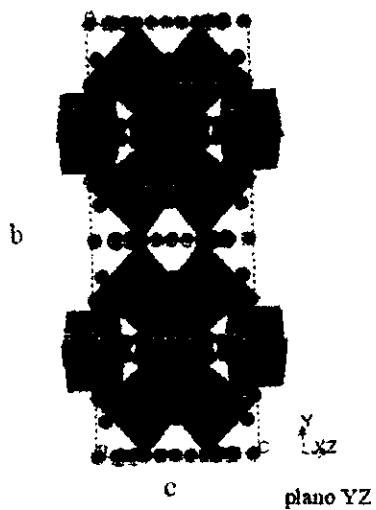
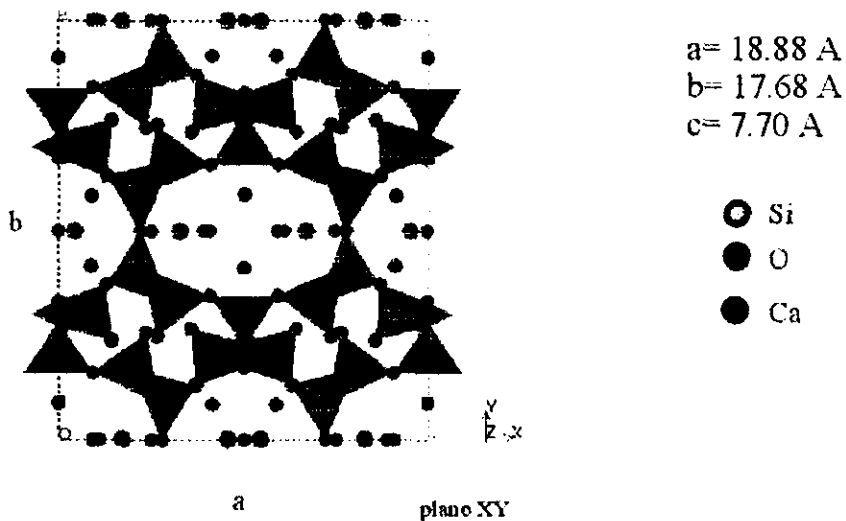


Figura 3.4 Proyección de la celda unitaria del cuarzo

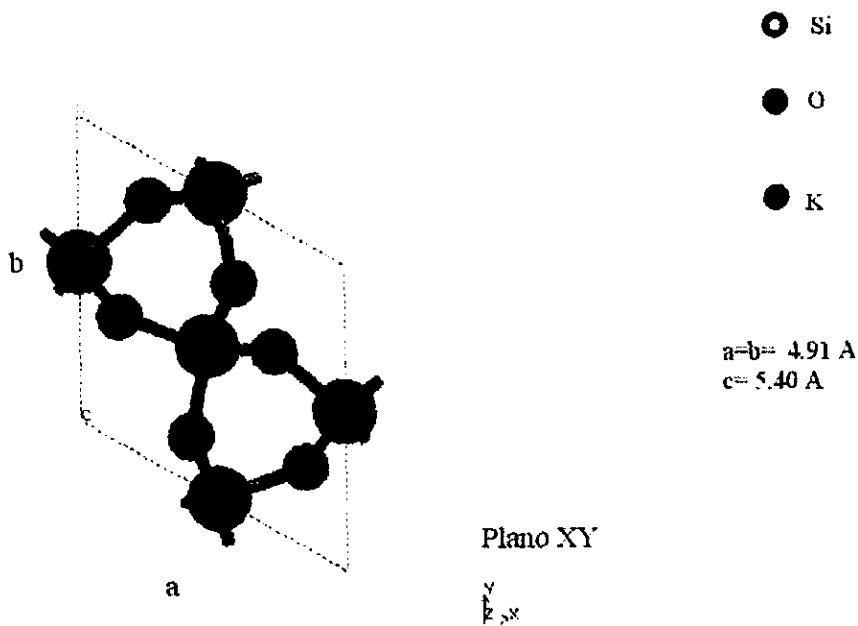


Figura 3.5 Proyección de la celda unitaria de la sanidina.

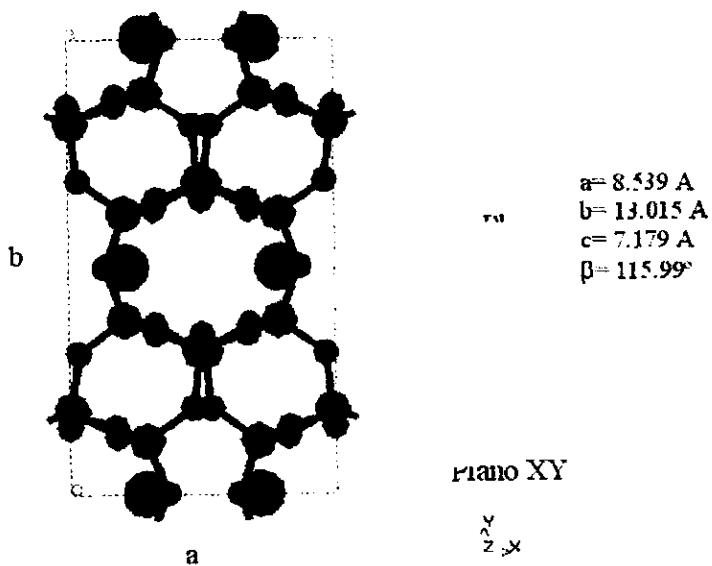


Tabla 3.10 Parámetros de red refinados de la clinoptilolita

Muestra	C	NaC	NaC ₇
Clinoptilolita	a= 17.6472 b= 17.9350 c= 7.3916 β= 116.2441	a= 17.6295 b= 17.9448 c= 7.3926 β= 116.2174	a= 17.6505 b= 17.9362 c= 7.3906 β= 116.223
Heulandita	a= 19.1015 b= 18.2106 c= 7.4120 β= 121.3268	a= 19.0642 b= 18.1078 c= 7.4660 β= 121.2403	a= 19.7733 b= 17.7862 c= 7.5513 β= 121.0859
Sanidina	a= 8.6042 b= 12.9837 c= 7.1522 β= 116.2056	a= 8.6042 b= 12.9837 c= 7.1522 β= 116.2056	a= 8.6042 b= 12.9837 c= 7.1522 β= 116.2056
Cuarzo	a=b= 4.9941 c= 5.2779	a=b= 4.9941 c= 5.2779	a=b= 4.9941 c= 5.2779

Tabla 3.11 % en peso de la clinoptilolita

Fase	C
Clinoptilolita	42.57
Heulandita	12.87
Sanidina	43.28
Cuarzo	1.28

Tabla 3.12 Cationes en la celda unitaria de las muestras estudiadas (C, NaC, NaC₇).

Sitio del catión	C ocupación	NaC ocupación	NaC ₇ ocupación
M1	Ca 0.72 (1)	Na 0.83 (1)	Na 0.79 (1)
M2	Na 0.88 (1)	Na 0.87 (1)	Ca 0.85 (1)
M3	K 0.55 (1)	K 0.55 (1)	K 0.55 (1)
M4	Mg 0.35 (1)	Mg 0.30 (1)	Mg 0.39 (1)

Tabla 3.13 Datos cristalográficos refinados del modelo del cuarzo.

Cuarzo Hexagonal P 3 2 2 ₁ a= 5.0136 b= 5.0136 c= 5.2001				
Elemento	x/a	y/b	z/c	Ocupación
Si	0.48068	0.48068	0	0.5
O	0.15028	0.41465	0.11644	1

Tabla 3.14 Datos cristalográficos refinados del modelo de la sanidina.

Sanidina Monoclínico C 2/m				
a= 8.6042 b= 12.9837 c= 7.1522 β = 116.2056				
Elemento	x/a	y/b	z/c	Ocupación
Si	0.00970	0.18500	0.22340	1
Si	0.70890	0.11780	0.3445	1
O	0	0.14720	0	0.5
O	0.63470	0	0.28590	0.5
O	0.82780	0.14700	0.22450	1
O	0.03420	0.31000	0.25750	1
O	0.17920	0.12700	0.40250	1
K	0.28570	0	0.13790	0.455

Tabla 3.15 Datos cristalográficos refinados de la clinoptilolita.

Clinoptilolita Monoclínico C 2/m				
a= 17.6648 b= 17.9697 c= 7.4028 β = 116.2673				
Elemento	x/a	y/b	z/c	Ocupación
Si	0.17906 (7)	0.16943 (6)	0.0963 (2)	1
Si	0.21334 (7)	0.41099 (6)	0.5040 (2)	1
Si	0.20846 (7)	0.19034 (6)	0.7153 (2)	1
Si	0.06623 (7)	0.29837 (7)	0.4148 (2)	1
Si	0	0.21651 (9)	0	0.5
O	0.1959 (4)	0.5	0.4574 (8)	0.5
O	0.2336 (2)	0.1204 (2)	0.6144 (6)	1
O	0.1850 (3)	0.1551 (2)	0.8559 (6)	1
O	0.2333 (2)	0.1041 (2)	0.2509 (5)	1
O	0	0.3232 (3)	0.5	0.5
O	0.0808 (2)	0.1627 (2)	0.0555 (5)	1
O	0.1268 (3)	0.2317 (2)	0.5492 (6)	1
O	0.0122 (2)	0.2702 (2)	0.1856 (5)	1
O	0.2123 (2)	0.2520 (2)	0.1860 (6)	1
O	0.1188 (11)	0.3718 (2)	0.4148 (6)	1
Na	0.1428 (4)	0	0.6670 (8)	0.879 (1)
Ca	0.0393 (7)	0	0.2100 (7)	0.720 (1)
K	0.2413 (7)	0.5	0.0490 (2)	0.550 (1)
Mg	0	0	0.5	0.350 (1)
H ₂ O	0.2110 (3)	0.5	0.01271 (8)	0.375 (4)
H ₂ O	0.0840 (3)	0	0.89567 (7)	0.225 (3)
H ₂ O	0.0777 (6)	0.4206 (5)	0.96311 (2)	1
H ₂ O	0	0.5	0.5	0.250 (1)
H ₂ O	0	0.0950 (2)	0.5	0.370 (3)
H ₂ O	0.0730 (2)	0	0.26480 (5)	0.455 (3)
H ₂ O	0.0960 (3)	0	0.07130 (7)	0.170 (3)

Tabla 3.16 Datos cristalográficos refinados del modelo de la heulandita.

Heulandita Monoclinico C 2/m				
a= 18.239 (7) b= 18.080 (5) c= 7.691 (2) β = 119.868 (2)				
Elemento	x/a	y/b	z/c	ocupación
Si	0.2013 (2)	0.1678 (3)	0.3312 (4)	0.75 \pm 0.07
Si	0.2369 (2)	0.4048 (3)	0.7617 (4)	0.6 \pm 0.05
Si	0.2335 (2)	0.1896 (3)	0.9689 (4)	0.75 \pm 0.07
Si	0.0724 (2)	0.2955 (3)	0.4825 (4)	1
Si	0	0.2094 (4)	0	0.75 \pm 0.07
O	0.2218 (8)	0.5	0.6977 (20)	1
O	0.2584 (5)	0.1227 (7)	0.8943 (12)	1
O	0.2066 (5)	0.1512 (7)	1.0993 (12)	1
O	0.2673 (5)	0.1062 (7)	0.5621 (12)	1
O	0	0.3261 (1)	0.5	1
O	0.0926 (5)	0.1561 (7)	0.1708 (11)	1
O	0.1427 (6)	0.2342 (8)	0.7000 (13)	1
O	0.0095 (5)	0.2626 (7)	0.1920 (12)	1
O	0.2364 (5)	0.2509 (7)	0.4520 (13)	1
O	0.1300 (5)	0.6334 (7)	0.5380 (12)	1
Ca	0.0444 (6)	0.5	0.2458 (13)	0.698 (2)
Ca	0.1722 (5)	0	0.8439 (12)	0.238 (2)
H ₂ O	0.2519 (9)	0.5	0.2975 (48)	1
H ₂ O	0.0915 (20)	0	0.9560 (17)	0.375 (2)
H ₂ O	0.0867 (7)	0.4129 (9)	1.0398 (45)	1
H ₂ O	0	0.5	0.4828 (13)	1
H ₂ O	0	0.0870 (32)	0.4828 (13)	1
H ₂ O	0.1096 (19)	0	0.4230 (12)	0.380 (2)

3.2 Discusión

Los componentes cristalinos presentes en el mineral zeolítico de Etlá han sido reportados previamente^(41,28) en estos reportes se menciona como constituyentes a: la clinoptilolita, la mordenita, el cuarzo, el feldespato y la biotita.

Como resultado de este trabajo hemos confirmado la presencia de la clinoptilolita (42.57 % en peso), el cuarzo (1.28 % en peso) y hemos descartado la biotita ya que se obtuvo un ajuste muy malo $R\text{-WP}= 83.64\%$; notando que había algunos picos de difracción muy intensos que no se presentaban en las muestras y se ha establecido que la zeolita secundaria es heulandita (12.87 %) y no mordenita, ya que, tanto la mordenita como la heulandita pertenecen a la misma familia de zeolitas, por lo que algunos picos de difracción de ambas se traslapan dificultando la observación de las diferencias entre ellas. De tal suerte que, los resultados del ajuste de Rietveld son determinantes en la asignación de la heulandita como zeolita secundaria, $R\text{-WP}= 32.11\%$. En contraposición con el de la mordenita, en que el mejor ajuste alcanzado fue de $R\text{-WP}= 64.67\%$. Además, la mordenita presenta picos de difracción que están ausentes en los difractogramas experimentales. Al observar la composición de cada uno de los materiales cristalinos aprobados podemos establecer que el material amorfo es rico en Fe (3.05 %), probablemente se trate del Fe_2O_3 el cual ya ha sido detectado en minerales zeolíticos naturales por espectroscopía Mössbauer⁽⁴²⁾.

Es bien sabido que los parámetros de la celda unidad no dependen de la composición química de la zeolita, pero en el caso de la clinoptilolita se ha observado que un aumento en la magnitud de **b** está asociado a un aumento en el contenido de magnesio⁽³⁰⁾. Así, la clinoptilolita natural, cumple con esta regla, pues la magnitud de **b** es mayor que la respectiva al estándar (Tabla 3.2). Además, es

rica en Na (2.04%), en K (1.22%) y en Mg (0.5%) en contraposición al estándar, que contiene 1.29% en peso de Na, 0.12% de Mg y 0.76% de K.

La fase correspondiente a la heulandita es cálcica como el estándar difiriendo sólo el contenido de este catión, 2.88% para la natural y 3.39% para la estándar. La sanidina y el cuarzo coinciden totalmente con el modelo indicando con ello que son materiales que no participan en el proceso de intercambio catiónico con carbonatos de Ca, Na y Mg.

Los cambios en intensidad relativa de los picos de difracción exclusivos de la heulandita indican que ésta participa en el proceso de intercambio. Como la mayoría de los picos de difracción de esta zeolita se traslapan con la mayoría de los picos de la clinoptilolita la simulación de la estructura nos permite determinar los niveles de participación de cada una de estas zeolitas.

Observamos, que cuando se somete a un tratamiento de sodio, la clinoptilolita realiza la mayor parte del intercambio en el sitio catiónico M1, sustituyendo Na por Ca, mientras que en los sitios M2 y M3 no presentan intercambio. En este mismo tratamiento la heulandita realiza un intercambio total entre sodio y calcio (Tabla 3.12). En el caso del sitio M4 es un sitio exclusivo del $Mg^{(30)}$, el cual se coordina con moléculas de agua de la estructura. Así que para la obtención de la clinoptilolita sódica está implicado un proceso de deshidratación con la consecuente pérdida de magnesio.

Cuando la clinoptilolita sódica (NaC) se pone en contacto durante 7 días con las soluciones de carbonatos de Ca, Mg y Na se obtiene el material final (NaC₇) el cual comparado con la clinoptilolita natural presenta un aumento en el contenido de calcio y magnesio. El cual es evidente al observar los factores de ocupación en la red:

- El Ca tiene 0.72 y 0.85 para las muestras C y NaC₇ respectivamente.
- El Mg presenta 0.35 y 0.39 para C y NaC₇ respectivamente.
- Se observa también una disminución del contenido de sodio
- El Na 0.88 y 0.79 para las muestras c y NaC₇ y el contenido de K se mantiene constante.

Cabe mencionar, que los sitios catiónicos M1 y M2 originalmente en la muestra C, presentan Ca y Na respectivamente, cuando se somete la muestra C al intercambio con Na (NaC) sólo se hace el intercambio de Na por Ca en M1 y en M2 permanece con Na, de tal suerte que al interaccionar NaC con carbonatos de Ca, K y Mg (NaC₇) los cationes intercambian posiciones, es decir, los sitios catiónicos M1 y M2 son ocupados por Na y Ca respectivamente.

Esto sucede debido a que el sitio catiónico M1 que se encuentra localizado en el canal A está coordinado por dos átomos de oxígeno del armazón y cinco moléculas de agua. (Figura 3.9) cuya distancia M1-W2 de 2.32 Å es ordinariamente aceptada para componentes de Na y Ca.

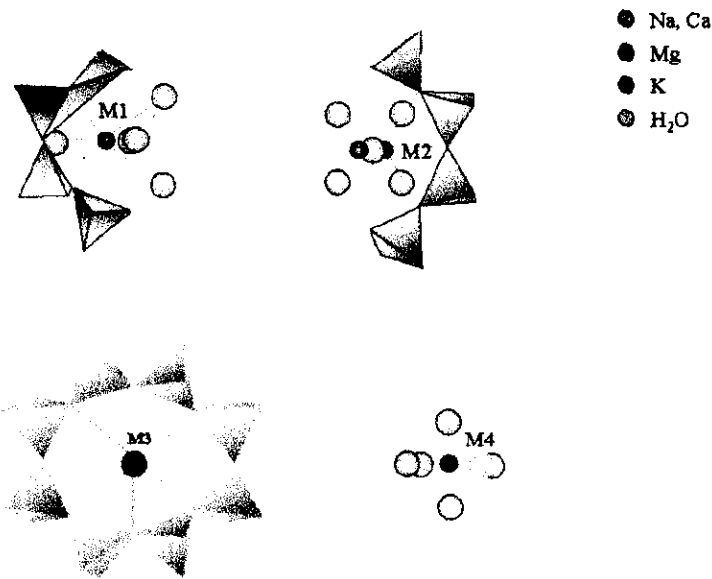


Figura 3.9 Distribución atómica de los sitios catiónicos de la clinoptilolita.

En cuanto al sitio M2, que está localizado en el canal B, está coordinado por tres átomos de oxígeno del armazón y cinco moléculas de agua, cuya posición es para Na y Ca, la ocupación de Na tiende a ser más alta que el Ca.

M3 está localizado en el canal C formando un anillo de 8 miembros y el catión K está en el centro, esta posición está coordinada por 6 oxígenos del armazón y 3 moléculas de agua, lo cual lo hace que no intervenga en el intercambio catiónico.

La más importante diferencia entre heulandita y clinoptilolita es indudablemente la inexistencia de los sitios catiónicos M3 y M4. Inicialmente, tenemos que la heulandita es cálcica, contiene Ca en los sitios M1 y M2, cuando se

somete al proceso de intercambio con sodio, M1 y M2 hacen el intercambio de Na por Ca y cuando se pone en contacto con los carbonatos, M1 y M2 tienden a tomar nuevamente al Ca respectivamente, confirmando la selectividad de la heulandita ⁽³⁾ por este catión. Así, en el mineral zeolítico de Etlá, Oaxaca la participación del Mg en el intercambio catiónico para purificación de aguas con este catión es debido únicamente al intercambio que acepta la clinoptilolita. Si queremos aumentar la eficiencia del filtro para absorber este catión deberán emplearse lechos zeolíticos mixtos con otra zeolita natural que retenga más magnesio.

Para la muestra C se obtiene un valor de R-WP= 12.43%, para NaC R-WP= 13.3% y NaC₇ R-WP= 12.47% cuyos valores son aceptables⁽⁹⁾ para muestras compuestas de al menos 4 fases, aunque hay algunos picos que aun no han sido identificados ($2.50 < I/I_0 < 9.06$) cuyas posiciones son: $2\theta = 15.70, 16.54, 19.57, 20.34, 25.66, 31.95, 36.04, 38.78, 40.81, 43.16$ y 48.50 . Cabe mencionar que muestras que presentan un 90% de clinoptilolita han alcanzado ajustes menores a un 5% (Mumpton⁽³⁷⁾, Alberti⁽³⁸⁾). Además se ha estudiado un mineral zeolítico cubano⁽⁴¹⁾ que contiene cinco fases cristalinas y presenta un ajuste de R-WP > 19%.

El ajuste de Rietveld nos proporciona el % en peso de cada una de las fases presentes usando la ecuación 13, cuyos resultados se muestran en la tabla 3.17 y las posiciones y factor de ocupación de las fases una vez hecho el ajuste (tabla 3.12).

Tabla 3.17 % en peso de las fases presentes en la muestra refinadas.

fase	muestra
	C
clinoptilolita	49.79
heulandita	13.57
sanidina	35.95
cuarzo	0.70

Conclusiones

La caracterización del mineral zeolítico de Etna, Oaxaca que se presenta en este trabajo es la más completa que se conoce hasta ahora ^(5,28), pues además de que se proporciona la concentración (% en peso) de cada una de las fases cristalinas consideradas, se establece por primera vez la presencia de la heulandita. La zeolita es el componente mayoritario de este mineral (clinoptilolita + heulandita = 60.6%), además se ha caracterizado en su totalidad al feldespatos presente (sanidina =38.8%) y se ha determinado que la cantidad de cuarzo presente (0.6%) es baja y además permanece en el sólido después de completar los procedimientos de intercambio lo que asegura que al usar el mineral natural sin purificar, no se producirán daños en equipos para producción de vapor por incrustaciones de sílice.

Tabla 3.17 % en peso de las fases presentes en la muestra refinadas.

fase	muestra C
clinoptilolita	49.79
heulandita	13.57
sanidina	35.95
cuarzo	0.70

Conclusiones

La caracterización del mineral zeolítico de Etna, Oaxaca que se presenta en este trabajo es la más completa que se conoce hasta ahora ^(5,28), pues además de que se proporciona la concentración (% en peso) de cada una de las fases cristalinas consideradas, se establece por primera vez la presencia de la heulandita. La zeolita es el componente mayoritario de este mineral (clinoptilolita + heulandita = 60.6%), además se ha caracterizado en su totalidad al feldespatos presente (sanidina ≈38.8%) y se ha determinado que la cantidad de cuarzo presente (0.6%) es baja y además permanece en el sólido después de completar los procedimientos de intercambio lo que asegura que al usar el mineral natural sin purificar, no se producirán daños en equipos para producción de vapor por incrustaciones de sílice.

Bibliografía

- 1.- Merkle A. B. y Slaughter M. "Determination and refinement of the structure of heulandite" Am. Miner. 53: 1120-1138 (1968).
- 2.- Koyama K. Y Takéuchi Y. "Clinoptilolite: the distribution of potassium atoms and its role in thermal stability" Z. Kris. 145, 216-239 (1977).
- 3.- Breck W. "Zeolite Molecular Sieves". Wiley Interscience, New York. (1974)
- 4.- R.A. Young. "The Rietveld Method". Oxford University Press. (1993)
- 5.- CYTED-D "Activación de materiales naturales (zeolitas) para su aplicación como absorbentes naturales" Informe semestral. Enero 1991.
- 6.- Amigo Jose Ma. "Cristalografía". Ed. Rueda, Madrd. (1996)
- 7.- C. Giacovazzo, H.L. Monaco, D. Viterbo, et.al. "Fundamentals of crystallography" Oxford University Press (1994)
- 8.- C. Kittel. "Introduction to solid state physics". John Wiley and sons. New York. (1996)
- 9.- International tables for crystallography. Volume A Space-Group Symetry. Kluwer Academic Publishers (1989)
- 10.- B.E. Warren. "X-ray diffraction". Addison-Wesley Publishing Company. (1969)
- 11.- Joint Committee on Powder Diffraction Standards. 1601 Park Lane. Swarthmore Pennsylvania, E.U. El fichero JCPDS se actualiza todos los años.
- 12.- K. Yvon, W. Jeitschko y E. Parthe. "Lazy Pulverix, a computer program,

- for calculating X-ray and neutron diffraction powder patterns". J. Appl. Cryst. 10, 73-74. (1977)
- 13.- L.M. Carrera, F. Aguilar, J.A. Esparza y F.J. Renteria. "Manual del usuario para el sistema pc/Lazy-Pulverix". Informe IB-93-98. ININ (1993)
- 14.-D.B. Wiles y R.A. Young. J. Appl. Cryst. 14, 149-151 (1981).
- 15.- Albinati, A. & Wiles, B.T.M. J. Appl. Cryst. 15, 361-364 (1982)
- 16.- Young, R. A. & Wiles, D.B. J. Appl. Cryst. 15, 430-438 (1982)
- 17.- Calligaris, M. "User's guide to program PDP-11". Milano, Italia (1989)
- 18.- Andreev, Y.G., Sorokin, N.I. & Churakov, A.K. J. Appl. Cryst. 26, 308-311 (1983)
- 19.- Schneider, J. User's guide to WYRIET3 program. Munchen, Germany. (1993)
- 20.- Cerius^{3.0} "Analitical Instruments". BIOSYM / Molecular Simulations (1995)
- 21.- Deer William A. "Rock Forming Minerals" London (1962).
- 22.- Hey M.H., y F.A. Bannister. "Studies on the zeolites" Part. VII. Mineral Maga. 2 3, 556-559. (1934)
- 23.- Giuseppe Gianetto P. "Zeolitas: características, propiedades y aplicaciones industriales". Innovación tecnológica. Caracas. Venezuela. (1990)
- 24.- Ciencia y Desarrollo. "Lavar sin ensuciar". CONACYT Vol. XX (1995)
- 25.- Olguin G.M. "Fijación de uranio y productos de fisión de uranio 235 en arcillas y zeolitas". Tesis de doctorado, UAM-I, México, D.F. (1994)
- 26.- Carrera García L.M. "Comportamiento de zeolitas y arcillas en presencia de soluciones radiactivas". Tesis de Maestría en Ciencias, UNAM, México, D.F.

1991.

- 27.- Bosch P. y Schifter I. "La zeolita una piedra que hierve". La ciencia desde México. No.55 Ed. Fondo de Cultura Económica, S.A. México, (1988).
- 28.- Mendez O.L. "Aplicación y evaluación de clinoptilolita natural Mexicana en suavizadores de agua para calderas". Tesis de licenciatura. Xalapa, Ver.(1997)
- 29.- H. van Bekkum, E. M. Flanigen, J.C. Jansen. "Introduction to zeolite science and practice". Elsevier. (1991)
- 30.- Sand L.B. y Mumpton F.A. "Natural zeolites, occurrence, properties, use" Pergamon Press. (1978)
- 31.- Smart L. y Moore E. "Química de estado sólido". Adisson-Wesley Iberoamericana, S.A. México. (1995)
- 32.- Meier W. M. y Olson D.H. "Atlas of zeolite structure types". Structure commission of interna zeolite association. (1978)
- 33.- Tsitsishuili G.V., Andronikashuili T.G., Kirov G.N., Filizova L.D., "Natural zeolites". Ellis Horwood Limited. (1992)
- 34.- Petrov O., Karamanera T. y Kirov G.N. Compt. Rend. Acad. Bulg. Sci. 32, 785-788. (1985)
- 35.- Smith J.V. "Zeolite Chemistry and catalysis". ACS Monograph 171. Ed. J. Rabo Washington D.C.(1976)
- 36.- Sheppard T. Powell."Acondicionamiento de aguas para la industria". Ed. Limuisa. (1974)

- 37.- Mumpton F.A. "Clinoptilolite redefined". Amer. Miner. 45, 351-369 1960
- 38.- Alberti A. "The crystal structure of two clinoptilolites" Tschermaks Min. Petr. Mitt. 22, 25-37 (1995).
- 39.- Alberti A. "On the crystal structure of zeolite heulandite" Tschermaks Min. Petr. Mitt. 18, 129-146 (1972).
- 40.- Alberti A. "The crystal structure of Mordenite (ptilolite)". Amer. Miner. 45, 341-369.1960
- 41.- Caraballo M.M. Fuentes-Cobas, Rodriguez-Fuentes F. "On Rietveld of multi-phase zeolitic minerals". Cuba.
- 42.- Basurto S. R. "Caracterización de óxidos de hierro por espectroscopía Mössbauer." Tesis de Licenciatura. IPN (1993).