



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO

---

---

FACULTAD DE CIENCIAS

**CARACTERIZACIÓN ELEMENTAL  
DE ZEOLITAS USANDO TÉCNICAS  
ANALÍTICAS DE ORIGEN NUCLEAR**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

**FÍSICO**

P R E S E N T A :

**JULIO CESAR CRUZ CÁRDENAS**



TUTOR  
DR. EDUARDO ANDRADE IBARRA

2008



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**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.

*A mis padres  
A mis hermanos  
A mi familia y  
A los que siempre se recuerdan*

# Agradecimientos

En primer lugar al Dr. Eduardo Andrade Ibarra, por todas sus enseñanzas, su apoyo y tiempo.

A las Doctoras. María Esther Ortiz y Corina Solís, por su apoyo al inicio de esto.

Al equipo del laboratorio del Acelerador Van de Graaff de 5.5 MV del IFUNAM, Miguel Rocha, Eustacio Pérez; Jorge Dorantes; por su apoyo y enseñanzas.

A los Doctores: Pedro Bosch; Enrique Camarillo; Juan Manuel Aceves, José Manuel Saniger, por los comentarios, correcciones, sugerencias y regaños.

A todos mis amigos, de la universidad y de la colonia, no quiero hacer ninguna distinción o mención debido a mi pésima memoria, ustedes saben. Mejor personal.

Cualquier persona que pase por la UNAM, debe estar agradecido con lo que uno aprende en el transcurso de ese camino. En especial en la Facultad de Ciencias y en el Instituto de Física.

# Índice

	<b>Página</b>
<b>Introducción</b>	1
<b>Capítulo I. Propiedades de algunas zeolitas y caracterización elemental usando técnicas analíticas por el bombardeo con iones</b>	
I.1	¿Que es una zeolita? 3
I.1.1	Formación de zeolitas 4
I.2	Clasificación de algunas zeolitas y aplicaciones industriales 5
I.3	Estructuras zeolíticas 8
I.4	Técnicas de caracterización de materiales aplicadas en materiales zeolíticos 8
I.5	Antecedente de aceleradores de partículas 9
I.6	Fenómenos producidos en experimentos con aceleradores 11
I.7	Ecuación básica asociada a un acelerador 12
I.8	Sección transversal en reacciones nucleares 12
I.9	La sección transversal de Rutherford 14
I.10	Producción de rayos-X y la técnica PIXE 16
I.11	Uso de aceleradores para el análisis de materiales 20
I.12	Algunas propiedades de las TAON 21
I.13	Principios físicos del uso de las TAON 22
I.13.1	La sección transversal 23
I.13.2	Cinemática de reacciones nucleares 23
I.13.3	Potencia de frenamiento 25
I.13.4	Pérdida de energía por átomo y ley de Bragg 27
I.13.5	Esparcimiento de la pérdida de energía (STRAGGLING) 29
I.14	Uso de TAON para un blanco grueso 30

## **Capítulo II. El uso del Acelerador Van de Graaff de 5.5 MV para el análisis de las zeolitas**

II.1	Obtención y preparación de muestras estudiadas	33
II.2	El acelerador Van de Graaff de 5.5 MV	34
II.3	Principios de operación de un acelerador Van de Graaff	36
II.3.1	Generación del alto voltaje	37
II.3.2	Fuente de iones	39
II.3.3	El tubo acelerador	41
II.4	Principales equipos asociados a un acelerador	42
II.4.1	Puntas de coronas como auxiliar del control de estabilización del alto voltaje	44
II.4.2	El Imán de 90° selector de energía	44
II.5	Circuito eléctrico equivalente para describir el funcionamiento de un acelerador Van de Graaff	46
II.6	Detector de barrera superficial y electrónica asociada	47
II.6.1	Calibración en energía del detector y el espectro de altura de pulsos	49
II.7	El Detector criogénico de Si(Li)	51
II.7.1	Efecto Compton	51
II.7.2	Efecto Fotoeléctrico	52

## **Capítulo III. Software, desarrollo experimental y resultados del análisis de los materiales zeolíticos y arcillas**

III.1	Software para el análisis de espectros de energías	54
III.2	El programa SIMNRA	55
III.3	El programa GUPIXWIN	57
III.4	Ejemplos de espectros de zeolitas analizadas con diferentes TAON	60
III.4.1	El método RBS	60
III.4.2	El método RBS/NRA	62
III.4.3	El método PIXE	66
III.4.4	El método SEM-EDS	67
III.5	Resumen y discusión de los resultados del análisis de las muestras	69

<b>Conclusiones</b>	72
<b>Apéndice A</b>	75
<b>Referencias</b>	79

# Introducción

Las zeolitas son un grupo de minerales que pueden ser obtenidas de manera natural o ser manufacturadas sintéticamente. Estos materiales tienen importantes aplicaciones industriales, debido a sus propiedades de intercambiadores de iones y de adsorbentes. Por ejemplo, la industria petroquímica de los Estados Unidos usa 180,000 toneladas de zeolitas anualmente en la producción de gasolinas. Otro ejemplo es para disminuir la dureza de aguas domésticas e industriales. Recientemente se utilizan como soporte de fertilizantes, producción de detergentes ecológicos, alimento para animales, etc.

Estos minerales son clasificados por su composición elemental y estructura cristalográfica. Sin embargo, no se han encontrado reportes acerca de la caracterización de zeolitas a nivel de impurezas (trazas). La importancia de la presencia de impurezas es que puede limitar el uso eficiente de las zeolitas en ciertos procesos industriales. Por ejemplo, trazas de Cromo y Vanadio inhiben la eliminación de Azufre en hidrocarburos. En agricultura, trazas de Arsénico y Cromo, por ser elementos tóxicos, pueden representar un problema potencial para la salud.

Debido a su proceso de formación geológica, en México se han encontrado importantes yacimientos de zeolitas naturales en varios estados de la república. Por lo anterior, la caracterización elemental a nivel de trazas de zeolitas de México, ha sido la principal motivación de esta tesis.

Tres técnicas de análisis de origen nuclear (TAON), establecidas en el laboratorio del Acelerador Van de Graaff de 5.5 MV del Instituto de Física de la UNAM, fueron utilizadas para el estudio de zeolitas naturales, zeolitas modificadas y arcillas. Con estas técnicas se pretende mostrar la importancia de los aceleradores de partículas en el análisis de materiales.

La caracterización elemental se realizó bombardeando las muestras con tres tipos de iones: a) con un haz de  $^3\text{He}^+$  determinaremos la matriz de los materiales, es decir, los elementos de mayor concentraciones: Si, Al, Fe, Ca/K, Sr. La TAON usada se conoce como Rutherford Backscattering Spectrometry, b) con un haz de deuterio  $^2\text{H}^+$  se determinará Oxígeno y Carbono en los materiales, por medio de la técnica de Reacciones Nucleares y, c) con un haz de hidrógeno  $\text{H}^+$  se determinará, por la



técnica Particle Induced X-ray Emission, las concentraciones de los elementos de las muestras a nivel de trazas: Ca, K, V, Ti, Cr, Fe, Co, Ni, Zn, Sr, Pb, etc.

Mediante el uso de TAON se obtienen espectros de energía, con estos se realiza el análisis de las muestras y se encuentra la composición elemental de cada una.

El trabajo es complementado con un análisis realizado con una sonda de electrones de un microscopio electrónico de barrido.

El presente trabajo comienza con una breve presentación de los materiales zeolíticos, después se desglosan los principios físicos en los cuales se basan las técnicas de análisis. Posteriormente se describen los instrumentos de análisis, es decir, el Acelerador Van de Graaff de 5.5 MV del IFUNAM y el software especializado. Finalmente se da el desarrollo experimental, mostrando los resultados y el análisis completo.

Los resultados del presente trabajo fueron publicados en la revista “Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B” con el título *Characterization of Natural and Modified Zeolites Using Ion Beam Analysis Techniques*, Volume 266, Issue 10, May 2008, Pages 2379-2382. Una copia de este artículo puede consultarse en el Apéndice A.

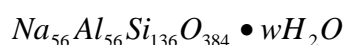
## Propiedades de algunas zeolitas y caracterización elemental usando técnicas analíticas por el bombardeo con iones

### I.1. ¿Que es una zeolita?

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 agua. Esta última propiedad, visible al momento de calentarlas, dio origen al nombre genérico de zeolita, el cual deriva de dos palabras griegas, *zein*: hierve y *lithos*: piedra i. e., "piedra que hierve".

Hoy en día, dicho término engloba a un gran número de minerales naturales y sintéticos que presentan características estructurales comunes. Ellos constan de un esqueleto cristalino formado por la combinación tridimensional de tetraedros  $TO_4$  ( $T = Si, Al, B, Ga, Ge, Fe, P, Co, \dots$ ), unidos entre sí a través de átomos de Oxígeno comunes. La estructura presenta canales y cavidades de dimensiones moleculares en los cuales se encuentran los eventuales cationes de compensación, moléculas de agua u otros adsorbatos y sales. Este tipo de estructura microporosa hace que las zeolitas presenten una superficie interna extremadamente grande en comparación con su superficie externa. La microporosidad de estos sólidos es abierta y la estructura permite la transferencia de materia entre el espacio intracristalino 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 intracristalino aquellas moléculas cuyas dimensiones sean inferiores a un cierto valor crítico, el cual varía de una zeolita a otra. Estos minerales pueden clasificarse en zeolitas de poro extragrande ( $> 9 \text{ \AA}$ ), poro grande (6 a  $9 \text{ \AA}$ ), poro mediano (5 a  $6 \text{ \AA}$ ) y de poro pequeño (3 a  $5 \text{ \AA}$ ) [Giuseppe, 1989]

Un ejemplo de la fórmula química de la celda unitaria de un tipo de zeolita puede escribirse como:



Esta fórmula quiere decir que, en promedio, a 56 átomos de sodio y 56 átomos de aluminio le corresponden 136 de silicio y 384 de oxígeno,  $wH_2O$  significa un número variable de moléculas de agua ( $H_2O$ ). La relación entre el número de átomos de oxígeno ( $z$ ) y los átomos de aluminio ( $x$ ) y de silicio ( $y$ ) es dos, es decir:

$$\frac{z}{x + y} = 2$$

### **I.1.1. Formación de zeolitas**

En la naturaleza, las zeolitas se forman a partir de cristalizar muy lentamente una gran cantidad de roca fundida cuya composición promedio fuese próxima a la de la litosfera. A medida que lava fluida, homogénea y a muy alta temperatura, se enfría aparecerían primero cristales sin silicatos (o sea, sin átomos de silicio, Si) como los cristales de magnetita ( $Fe_3O_4$ ). Luego se detectaría la formación de ortosilicatos, por ejemplo, el olivino ( $Mg_2SiO_4$  con contenido variable de  $Fe_2SiO_4$ ) y, secuencialmente vendrían los metasilicatos y los feldespatos, que son los minerales más corrientes en la corteza terrestre. Un ejemplo es la ortoclasa ( $KAlSi_3O_8$  con pequeño contenido de Na y Ca), el cuarzo ( $SiO_2$ ) como mineral primario y mezclas de minerales como el granito (que está compuesto por cuarzo, feldespato y mica). En condiciones particulares, estos últimos sólidos darían origen a las arcillas, las zeolitas y a la larga a alúminas como la bauxita [Bosch, 1997].

Por otro lado, las zeolitas también pueden provenir de sedimentos. En este caso se caracterizan por ser aglomerados de cristales de muy pequeñas dimensiones y a menudo con caras cristalinas mal desarrolladas. De todas las zeolitas de origen sedimentario, por ahora, es la clinoptilolita la que parece ser la más abundante. Son este tipo de formaciones las que han dado los grandes depósitos de interés tecnológico.

En México se han encontrado importantes yacimientos de zeolitas naturales. Debido a sus numerosas zonas volcánicas,

Las zeolitas sintéticas se producen industrialmente por procedimientos que semejan los procesos naturales ocurridos a lo largo de las eras geológicas de la tierra. Las zeolitas suelen sintetizarse a partir de soluciones acuosas de composición apropiada, en un dominio de temperaturas comprendidos entre

25° y 300°C. La naturaleza de la zeolita viene determinada básicamente por factores cinéticos, haciendo variar la composición de las soluciones y las condiciones operatorias. Es posible sintetizar zeolitas de diferentes estructuras o la misma zeolita con diferentes composiciones químicas. Los procesos para fabricar zeolitas son: Hidrogel, Conversión de Arcillas, etc.

Las zeolitas naturales se pueden modificar tratándolas por intercambio catiónico y la capacidad de este intercambio depende, precisamente, del catión que se usa en el tratamiento. Por ejemplo, en las zeolitas naturales modificadas con surfactante, la superficie se modifica adsorbiendo un surfactante catiónico. Dependiendo de la cantidad que se adsorba, la superficie resulta ser hidrofóbica, aniónica o ambas. Con este tipo de tratamientos se pueden eliminar los contaminantes de las aguas de desecho [Leyva, 2003].

## I.2. Clasificación de algunas zeolitas y aplicaciones industriales.

Las zeolitas pueden obtenerse de manera natural, ser modificadas o ser manufacturadas sintéticamente. En la Tabla I se muestran los grupos zeolíticos, con las denominaciones con las que se les identifica.

**TABLA I**  
**CLASIFICACION DE ALGUNAS ZEOLITAS**

Zeolita	Formula química	Volumen de poro (cm <sup>3</sup> de agua/cm <sup>3</sup> de cristal)
<i>Grupo de las analcimas</i>		
Analcimas	Na <sub>16</sub> (Al <sub>16</sub> Si <sub>32</sub> O <sub>96</sub> ) • 16H <sub>2</sub> O	0.18
Wairakita	Ca <sub>8</sub> (Al <sub>16</sub> Si <sub>32</sub> O <sub>96</sub> ) • 16H <sub>2</sub> O	0.18
Leucita	K <sub>16</sub> (Al <sub>16</sub> Si <sub>32</sub> O <sub>96</sub> )	0
<i>Grupo de las natrolitas</i>		
Natrolita	Na <sub>16</sub> (Al <sub>16</sub> Si <sub>24</sub> O <sub>80</sub> ) • 16H <sub>2</sub> O	0.21
Edingtonita	Ba <sub>2</sub> (Al <sub>4</sub> Si <sub>6</sub> O <sub>20</sub> ) • 6H <sub>2</sub> O	0.35
Thomsonita	Na <sub>4</sub> Ca <sub>8</sub> (Al <sub>20</sub> Si <sub>20</sub> O <sub>80</sub> ) • 24H <sub>2</sub> O	0.32
<i>Grupo de las filipsitas</i>		
Filipsita	(K,Na) <sub>5</sub> (Al <sub>5</sub> Si <sub>11</sub> O <sub>32</sub> ) • 10H <sub>2</sub> O	0.30
Garronita	NaCa <sub>2.5</sub> (Al <sub>6</sub> Si <sub>10</sub> O <sub>32</sub> ) • 14H <sub>2</sub> O	0.41
Gismondina	Ca <sub>4</sub> (Al <sub>8</sub> Si <sub>8</sub> O <sub>32</sub> ) • 16H <sub>2</sub> O	0.47
<i>Grupo de las heulanditas</i>		
Heulandita	Ca <sub>4</sub> (Al <sub>8</sub> Si <sub>28</sub> O <sub>72</sub> ) • 24H <sub>2</sub> O	0.35
Clinoptilolita	Na <sub>6</sub> (Al <sub>6</sub> Si <sub>30</sub> O <sub>72</sub> ) • 24H <sub>2</sub> O	0.34
Estilbita	Na <sub>2</sub> Ca <sub>4</sub> (Al <sub>10</sub> Si <sub>26</sub> O <sub>72</sub> ) • 32H <sub>2</sub> O	0.38
<i>Grupo de las mordenitas</i>		
Mordenita	Na <sub>8</sub> (Al <sub>8</sub> Si <sub>40</sub> O <sub>96</sub> ) • 24H <sub>2</sub> O	0.26
Ferrierita	Na <sub>1.5</sub> Mg <sub>2</sub> (Al <sub>5.5</sub> Si <sub>30.5</sub> O <sub>72</sub> ) • 18H <sub>2</sub> O	0.24

Epistilbita	$\text{Ca}_3(\text{Al}_6\text{Si}_{18}\text{O}_{48}) \bullet 16\text{H}_2\text{O}$	0.34
<i>Grupo de las chabasitas</i>		
Chabasita	$\text{Ca}_2(\text{Al}_4\text{Si}_8\text{O}_{24}) \bullet 13\text{H}_2\text{O}$	0.48
Heroinita	$(\text{Ca},\text{Mg},\text{Na},\text{K})_{4.5}(\text{Al},\text{Si}_{27}\text{O}_{72}) \bullet 27\text{H}_2\text{O}$	0.36
Zeolita L	$\text{K}_6\text{Na}_3(\text{Al}_9\text{Si}_{27}\text{O}_{72}) \bullet 21\text{H}_2\text{O}$	0.28
<i>Grupo de las faujasitas</i>		
Faujasita (X, Y)	$\text{Na}_{12}\text{Ca}_{12}\text{Mg}_{11}(\text{Al}_{59}\text{Si}_{133}\text{O}_{384}) \bullet 26\text{H}_2\text{O}$	0.53
Zeolita A	$\text{Na}_{12}(\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48}) \bullet 27\text{H}_2\text{O}$	0.47
Zeolita ZK-5	$\text{Na}_{30}(\text{Al}_{30}\text{Si}_{66}\text{O}_{192}) \bullet 98\text{H}_2\text{O}$	0.45
<i>Grupo de las laumontitas</i>		
Laumontita	$\text{Ca}_4(\text{Al}_8\text{Si}_{16}\text{O}_{48}) \bullet 16\text{H}_2\text{O}$	0.35
Yagawaralita	$\text{Ca}_4(\text{Al}_8\text{Si}_{20}\text{O}_{56}) \bullet 16\text{H}_2\text{O}$	0.30
<i>Grupo de las pentasil</i>		
Zeolita ZSM-5	$\text{Na}_n(\text{Al}_n\text{Si}_{96-n}\text{O}_{192}) \bullet 16\text{H}_2\text{O}$	0.32
Zeolita ZSM-11	$\text{Na}_n(\text{Al}_n\text{Si}_{96-n}\text{O}_{192}) \bullet 16\text{H}_2\text{O}$	0.32

Los usos de las zeolitas son muy variados, por ejemplo, se usan en la engorda de animales, desodorantes, bactericidas, fabricación de detergentes no contaminantes, etc. La Tabla II muestra algunos ejemplos de procesos industriales en los cuales se utilizan zeolitas.

**TABLA II**  
**APLICACIONES INDUSTRIALES DE LAS ZEOLITAS**

**Adsorción:**

Adsorción y desorción de agua  
Limpieza en derrames de petróleo  
Adsorción de gases

**Separación:**

Parafinas lineales de ramificadas  
Xilenos  
Olefinas

**Purificación:**

Endulzamiento de gases (remoción de azufre del gas natural)  
Purificación de gases industriales (adsorción de  $\text{CO}_2$  y agua)  
Anticontaminantes ambientales (adsorción de  $\text{NO}_x$  y  $\text{SO}_x$  provenientes de la combustión de las gasolinas)

**Intercambio Iónico**

Ablandamiento de aguas industriales y domésticas (remoción de  $\text{Ca}^{+2}$  y  $\text{Mg}^{+2}$ )  
Eliminación de iones  $\text{NH}_4^+$  de aguas de desecho  
Soporte de fertilizantes y drogas medicinales  
Almacenamiento de desechos radiactivos ( $\text{Cs}^+$  y  $\text{Sr}^{+2}$ )

**Catalizadores y Soportes de Catalizadores**

Craqueo catalítico  
Hidrocraqueo  
Hidroisomerización  
Transformación de metanol en gasolina  
Alquilación

Isomerización de aromáticos C8  
Polimerización  
Síntesis orgánica  
Química inorgánica

Como puede observarse en la Tabla II, las principales aplicaciones de las zeolitas son:

### **Adsorbentes:**

La capacidad de adsorción de las zeolitas depende del volumen poroso y del diámetro de los poros (de allí el nombre de tamices moleculares), esto permite que sean utilizadas como adsorbentes en procesos de purificación y en procesos de separación. Por ejemplo, al hacer circular aire a través de una zeolita cuyos poros son un poco mayores que las moléculas del oxígeno, pero menores que las del nitrógeno, las primeras pasarán, pero las segundas no, por lo que a la salida habrá oxígeno y no nitrógeno.

### **Intercambiadores iónicos:**

Las zeolitas A y X son muy ricas en aluminio, el cual introduce una descompensación en cargas electrónicas, misma que se tiene que compensar con un catión. Por lo tanto, son usadas como intercambiadores iónicos para disminuir la dureza de aguas domésticas e industriales y para la purificación de aguas de desecho (o aguas negras). Esta capacidad de intercambio en los últimos tiempos se ha aprovechado para utilizar ciertas zeolitas como soporte de fertilizantes, drogas medicinales y desechos radiactivos.

Tal efecto es muy útil en lo que concierne a la retención de cationes que sean desechos radiactivos, como el cesio, el cobalto o el estroncio. Así se trataron grandes cantidades de agua contaminada por los accidentes de la planta nuclear de Three Mile Island en Pensilvania, E. U., y de la central nuclear de Chernobyl, Ucrania, en la antigua URSS.

### **Catalizadores o soporte de catalizadores.**

Numerosos procesos industriales de refinación, petroquímica y química fina utilizan catalizadores a base de zeolitas. El reemplazo de catalizadores convencionales por zeolitas en numerosos procesos es debido a mejoras en la actividad y en la selectividad. Estas mejoras están relacionadas con una mayor acidez y con estructuras cristalinas que, por el tamaño de sus poros ejercen una selectividad geométrica o de forma, tanto a los reactivos y productos como a los estados intermediarios.

### I.3. Estructuras zeolíticas

En las zeolitas la unidad estructural básica o "unidad primaria de construcción" es la configuración tetraédrica de cuatro átomos de oxígeno alrededor de un átomo central, generalmente de silicio o aluminio, figura I.1. A pesar de las pequeñas diferencias de entalpías libres entre los diversos aluminosilicatos susceptibles de formarse, las diversas zeolitas son obtenidas de manera reproducible y con purezas cercanas al 100%. Ello hace difícil concebir la construcción de una estructura espacial continua, sumamente compleja a través de una simple combinación de tetraedros de  $\text{SiO}_4^-$  y  $\text{AlO}_4^-$ .

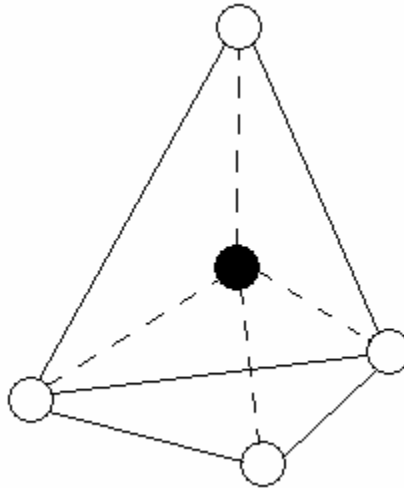


Figura I.1. Tetraedro formado por cuatro átomos de O (○) alrededor de un átomo central, generalmente de Si o de Al (●).

### I.4. Técnicas de caracterización de materiales aplicadas en materiales zeolíticos

El objetivo principal de esta tesis es reportar la composición elemental de zeolitas naturales y naturales modificadas. La caracterización elemental de zeolitas reportada en la literatura se relaciona con la determinación de elementos con mayor concentración. Sin embargo, su caracterización a nivel de impurezas (trazas) muy pocas veces se reporta en la literatura. La presencia de impurezas puede reducir su eficiencia en algunas aplicaciones en procesos industriales [Roskill, 1997].

Un estudio completo de zeolitas implica usar diferentes técnicas de caracterización de materiales tales como: difracción de rayos-X, microscopia electrónica de barrido, espectroscopia de infrarrojo,

espectroscopia Raman, espectroscopia de resonancia de electrones, caracterización elemental usando sonda de electrones (atómica), caracterización elemental por el bombardeo con iones producidos con aceleradores de partículas, etc. Debido a las limitaciones inherentes a cada uno de estos métodos es necesario el uso de todas las técnicas en conjunto para obtener una buena caracterización tanto cualitativa como cuantitativa de una muestra. A través de estas técnicas pueden obtenerse información importante como el grado de pureza, cristalinidad y parámetros de la celda unitaria.

Algunas de estas técnicas de análisis de origen nuclear (TAON), establecidas en el laboratorio del Acelerador Van de Graaff de 5.5 MV [Andrade, 1991], se pueden utilizar para la determinación de las concentraciones elementales, incluyendo trazas, de zeolitas naturales y naturales modificadas, lo mismo que de arcillas colectadas en el mismo sitio de donde se obtuvieron las zeolitas naturales.

## **I.5. Antecedente de aceleradores de partículas.**

Como ya se mencionó, el objetivo principal de esta tesis es el uso de un acelerador de partículas para la caracterización de materiales zeolíticos y determinar sus concentraciones atómicas. En el Capítulo II se describirá con algún detalle el laboratorio del acelerador Van de Graaff de 5.5 MV, el cual fue usado para el análisis de las zeolitas. En este Capítulo se describirán los principios físicos del análisis de materiales usando el bombardeo de iones.

Los antecedentes del desarrollo de aceleradores están relacionados directamente con el experimento que realizaron en el año de 1911, Marsden y Geiger [Beiser, 2003, Halliday, 1995], alumnos de Rutherford. El experimento consistió en bombardear con partículas alfa, de energía cinética de 5.48 MeV provenientes de una fuente radiactiva (polonio), una laminilla (película delgada) de oro, figura I.2. La interpretación de dicho experimento los llevó al conocimiento de la existencia del núcleo atómico. El núcleo atómico tiene carga eléctrica positiva con más del 99% de la masa y ocupa un pequeño volumen del átomo, por lo que la densidad de los núcleos es muy alta (densidad  $\approx 10^9$  ton/cm<sup>3</sup>).



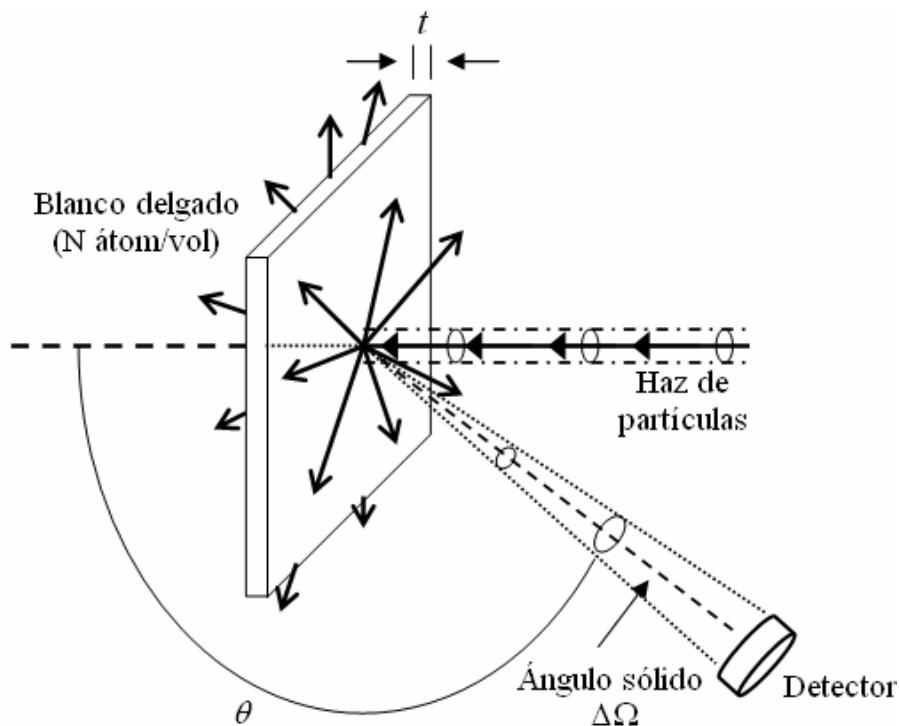


Figura I.2. Diagrama esquemático del experimento de Marsden y Geiger, del cual se dedujo la existencia del núcleo atómico.

Los experimentos que se realizan con aceleradores de partículas son análogos al que se ilustra en la figura I.2, la cual presenta en términos cotidianos, una “película delgada” (blanco) de espesor  $t$  (cm), con densidad atómica  $N$  (átomos/cm<sup>3</sup>) y número atómico  $Z$ , la cual es bombardeada con un número  $C$  de partículas de masa “ $m$ ”, provenientes de un haz que incide perpendicularmente al blanco. Un detector con ángulo sólido  $\Delta\Omega$  es colocado a un ángulo  $\theta$  con respecto a la dirección del haz, el cual mide el número  $H$  de partículas producidas por el bombardeo y además determina su energía cinética [Chu, 1978].

Un acelerador de partículas se puede definir como un instrumento que genera un flujo (haz) monoenergético de iones (protones, deuterones, alfas, oxígeno, oro, etc.), con energías de algunos MeV/uam. El usuario puede seleccionar el tipo de ión, su energía (cinética), intensidad del flujo de haz (corriente del haz), etc.

Los aceleradores se inventaron con la finalidad del estudio de los núcleos y con estos instrumentos se han determinado la mayoría de las propiedades del núcleo. La importancia de los aceleradores para la física nuclear se equipara a la del telescopio para la astronomía y el microscopio para la biología.

La aplicación de los aceleradores a través del tiempo se ha diversificado y se ha extendido a otras áreas de investigación básica como la física atómica ("el mundo de los electrones") y el estudio de las partículas elementales (incluyendo los quarks). Otras aplicaciones de los aceleradores son en el área de la medicina, donde se usan para destruir tumores malignos y también para producir radioisótopos que se utilizan en el diagnóstico de enfermedades (medicina nuclear). Su uso en aplicaciones tecnológicas es muy variado, el más conocido es en la industria de los semiconductores, la cual usa un tipo especial de acelerador conocido como "implantador", con los que es posible producir los chips electrónicos y circuitos integrados. El uso en Ciencia de Materiales ha sido, tanto para modificarlos por la técnica de implantación de iones como para su caracterización elemental a través de Técnicas de Análisis de Origen Nuclear.

### I.6. Fenómenos producidos en experimentos con aceleradores.

Cuando se bombardea un material utilizando un haz de iones con energía del orden de algunos MeV/uam, pueden ocurrir diferentes fenómenos, algunos de los cuales se resumen en la figura I.3.

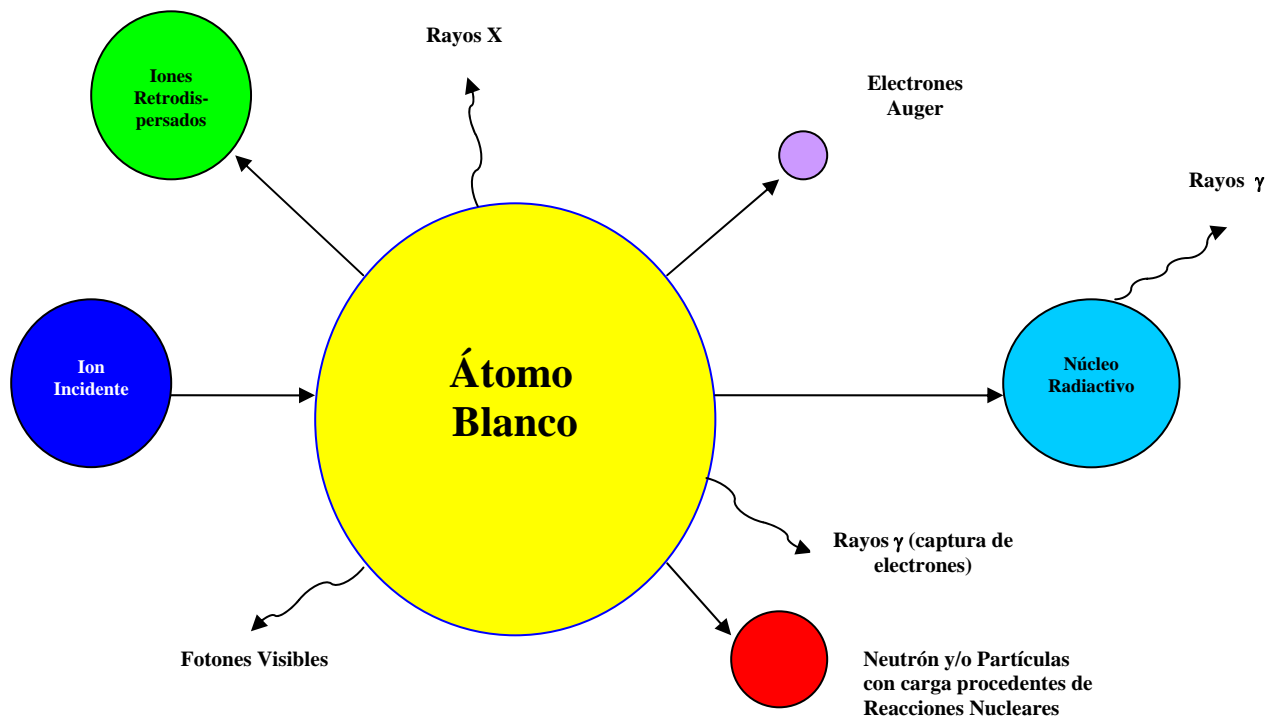


Figura I.3. Diagrama que muestra los fenómenos que pueden ocurrir cuando un ión energético interactúa con un átomo.

Debido a la gran abundancia de los electrones en cualquier material, la ionización y la excitación atómica y molecular son los fenómenos más frecuentes que se producen por el bombardeo. La ionización del material posteriormente da lugar a un reordenamiento con emisión de radiación (fotones, electrones Auger, rayos delta, etc.)

Esporádicamente, los iones incidentes interactúan con los núcleos de los materiales, pero con menor probabilidad que con los electrones, cuando esto sucede existe la posibilidad de un choque elástico del ión incidente con un núcleo del blanco o también pueden originarse reacciones nucleares. Algunas reacciones nucleares están relacionadas con esta tesis y se discutirán posteriormente.

## I.7. Ecuación básica asociada con un acelerador

La ecuación básica utilizada para experimentos con aceleradores que relacionan los parámetros mencionados en la figura I.2, es la siguiente:

$$H = C \cdot \Delta\Omega \frac{d\sigma}{d\Omega}(E, \theta, \phi, z, m, Z, M) N \cdot t \quad \text{I.1}$$

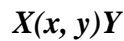
Esta ecuación también se llega a usar para definir el concepto de sección transversal “ $\frac{d\sigma}{d\Omega}$ ” y se puede medir experimentalmente si  $t$ , espesor de la muestra, y  $N$ , densidad de átomos en la muestra, son conocidos ya que las otras cantidades  $H$ , número de partículas detectadas,  $C$ , el número de partículas que inciden en el blanco o carga y  $\Delta\Omega$ , el ángulo sólido que abarca la apertura del detector, son parámetros que se pueden obtener experimentalmente

## I.8. Sección transversal en reacciones nucleares

La  $\frac{d\sigma}{d\Omega}$  depende de la energía  $E$ , la carga  $z$  y la masa  $m$  de los proyectiles, la carga  $Z$  y masa  $M$  de los núcleos blancos y los ángulos  $\theta$ , de dispersión, al que son detectadas las partículas y  $\phi$ , de retroceso del núcleo blanco. La sección transversal se relaciona con la probabilidad de colisión entre el proyectil y el núcleo blanco (o electrones del átomo). Las unidades de  $\frac{d\sigma}{d\Omega}$  son  $\text{cm}^2$  y en el caso de colisiones de iones con núcleos atómicos, esta magnitud está relacionada con el área de estos. Las áreas transversales de los

núcleos atómicos son muy pequeñas por lo que se usa una unidad apropiada denominada “barn” la cual se abrevia con la letra “*b*” y es igual a  $10^{-24}$  cm<sup>2</sup>. En el caso de excitaciones atómicas las  $\frac{d\sigma}{d\Omega}$  son de varios órdenes de magnitud mayor comparadas con los fenómenos nucleares debido a que el área de los átomos es de varios órdenes de magnitud mayor que el área de los núcleos.

La colisión de un ión “*x*” con energía  $E_x$ , masa  $m_x$  y carga eléctrica  $z_x$  con un núcleo “*X*” de masa  $M_X$ , y carga eléctrica  $Z_X$  puede producir, por efecto de la colisión, dos partículas “*y*” e “*Y*” con masas:  $m_y$  y  $M_Y$ , carga  $z_y$  y  $Z_Y$  diferentes a las partículas antes de la colisión [Arya, 1968]. Una forma convencional de denotar una reacción nuclear (RN) es:



Las energías de las partículas después de la colisión son  $E_y$  y  $E_Y$ . Cuando esto sucede se dice que ocurre una reacción nuclear (RN) con dos cuerpos en el estado final.

Existen varias leyes de conservación que se cumplen en las RN, que son las siguientes: a) energía, b) momento lineal, c) carga eléctrica, y d) número de nucleones. Estas leyes pueden escribirse en las siguientes ecuaciones:

$$E_i = E_f \text{ (Conservación de energía)}$$

$$\vec{p}_i = \vec{p}_f \text{ (ecuación vectorial de la conservación del momento lineal)}$$

$$Z_i = Z_f \text{ (Conservación de carga eléctrica)}$$

$$A_i = A_f \text{ (Conservación del número de nucleones)}$$

Los subíndices “*i*” y “*f*”, significan antes de la colisión o estado inicial y después de la colisión o estado final, respectivamente. La conservación de energía y momento se discutirá con detalle en la sección de cinemática de RN.

Algunos ejemplos de reacciones nucleares y que son de interés en esta tesis son:  $^{16}\text{O}(d, p_0)^{17}\text{O}$ ,  $^{16}\text{O}(d, p_1)^{17}\text{O}^*$ ,  $^{16}\text{O}(d, \alpha_0)^{14}\text{N}$  y  $^{12}\text{C}(d, p_0)^{13}\text{C}$ .

El uso de aceleradores para generar RN ha sido una de las actividades de investigación científica por medio de la cual se han determinado propiedades de los núcleos, tales como energías de excitación, momentos angulares, paridad, isoespin y la sección transversal. Datos sobre propiedades de los núcleos se compilan en Tablas de datos nucleares [Messiah, 1968].

Para derivar la  $\frac{d\sigma}{d\Omega}$ , a partir de una RN en forma analítica, es necesario conocer las fuerzas nucleares, es decir, la interacción nucleón-nucleón. A diferencia de partículas con carga eléctrica, cuya interacción es descrita por la ley de Coulomb, la interacción nucleón-nucleón no se conoce con precisión y algunas teorías nucleares usan modelos semiempíricos para describir estas fuerzas. Por lo anterior, no hay una teoría que, en general, pueda describir en forma analítica todas las posibles  $\frac{d\sigma}{d\Omega}$  de reacciones nucleares.

Cuando se requieren el uso de  $\frac{d\sigma}{d\Omega}$  de RN se utilizan las medidas experimentalmente. De acuerdo con la ecuación I.1, la  $\frac{d\sigma}{d\Omega}$  se puede escribir con la siguiente relación:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(E, \theta, \phi, z, m, Z, M) = \frac{H}{C \cdot \Delta\Omega \cdot N \cdot t}$$

La sección queda determinada si  $t$  y  $N$  son conocidas.

Muchas de las  $\frac{d\sigma}{d\Omega}$  que se usan en las TAON están disponibles en la base de datos de las direcciones:

[www.ibandal.com](http://www.ibandal.com) y [www.sigmacalc.com](http://www.sigmacalc.com)

## I.9. La sección transversal de Rutherford

Rutherford dedujo una ecuación analítica para la  $\frac{d\sigma}{d\Omega}$  para el caso de colisiones elásticas entre el ión incidente y los núcleos bombardeados [Chu, 1978]. La hipótesis idealiza tanto el proyectil como el núcleo del blanco como esferas rígidas con carga eléctrica positiva distribuida uniformemente. El proyectil tiene carga  $Z_1e$ , radio  $R_1$  y masa  $M_1$ , y el núcleo blanco tiene carga  $Z_2e$ , radio  $R_2$  y masa  $M_2$ . También supone que la energía cinética  $E_0$  del proyectil es lo suficientemente baja de forma tal que la única fuerza que actúa entre el proyectil y el núcleo blanco, es la fuerza repulsiva Coulombiana:

$$\vec{F}_{12} = \left( \frac{Z_1 Z_2 e^2}{r^2} \right) \hat{r} \quad \text{I.2}$$

siendo  $r$  la distancia entre las dos partículas y  $\hat{r}$  un vector unitario que define la dirección de la fuerza.

Las hipótesis que usó Rutherford para deducir su ecuación, se pueden discutir en forma más simple haciendo referencia a la figura I.4.

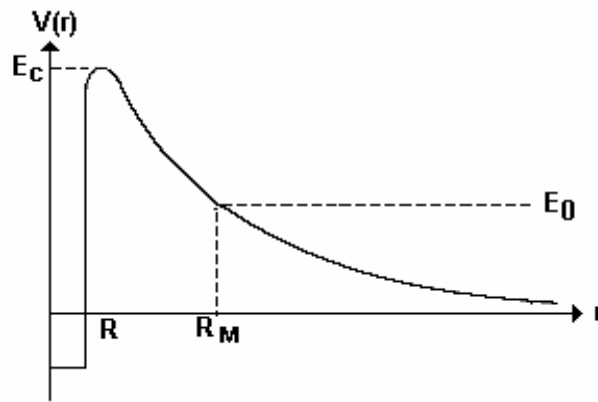


Figura. I.4. Gráfica entre el potencial Coulombiano repulsivo y el potencial nuclear atractivo de una interacción entre el núcleo y la partícula incidente en función de la distancia.

La figura I.4, representa la conservación de la energía del sistema proyectil-núcleo blanco.  $E_0$  representa la energía total del sistema y es igual a la energía cinética del ión incidente cuando  $r = \infty$ . Para energías no relativistas,  $E_0 = \frac{1}{2} M_1 v^2$  donde  $v$  es la velocidad del proyectil.  $V(r) = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{r^2}$  es la energía potencial coulombiana del sistema. En la figura el pozo de potencial es un modelo para representar el carácter atractivo de las fuerzas nucleares las cuales son experimentadas por el proyectil, si  $r \leq R$ .

La energía potencial Coulombiana de dos esferas cargadas en contacto  $E_c$ , esta dada por:

$$E_c = V(R_1 + R_2) = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{R_1 + R_2} \quad \text{I.3}$$

A  $E_c$  se le denomina energía de la barrera Coulombiana. Si  $E_0 < E_c$  la fuerza repulsiva coulombiana impedirá que el proyectil toque al blanco, logrando así que la hipótesis de la ecuación de Rutherford sea

válida. Es importante señalar que pueden ocurrir reacciones nucleares cuando  $E_0 < E_c$  debido al fenómeno que predice la mecánica cuántica conocido como “efecto túnel” [Messiah, 1968].

Considerando  $E_0 < E_c$  Rutherford dedujo la siguiente expresión analítica para la sección transversal diferencial [Johansson, 1988]:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left[ \frac{Z_1 Z_2 e^2}{2 E_0 \sin^2 \theta} \right]^2 \frac{\left\{ \cos \theta + \left[ 1 - \left( \frac{M_1}{M_2} \sin \theta \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \right\}^2}{\left[ 1 - \left( \frac{M_1}{M_2} \sin \theta \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}}} \quad \text{I.4}$$

La ecuación I-4 es conocida como la sección de Rutherford y cuando es aplicable en el análisis de materiales, a la respectiva TAON se le denomina Rutherford Backscattering Spectrometry (“RBS”).

Sí  $E_0 \geq E_c$ , el proyectil experimentará las fuerzas nucleares, con lo que pueden ocurrir reacciones nucleares, de tal manera que la ecuación I-4 no es válida.

### I.10. Producción de rayos-X y la técnica PIXE

Cuando haces de partículas con carga eléctrica (protones, alfas, etc.) con energías usualmente entre 1-4 MeV inciden sobre átomos, estos arrancan electrones de las capas internas y ocurre un rápido proceso de reordenamiento, donde las vacancias producidas son ocupadas con electrones de niveles exteriores. El exceso de energía se libera mediante la emisión de rayos-X y/o electrones Auger. El último proceso es radiactivo y compite con la producción de rayos-X, figura I.5.

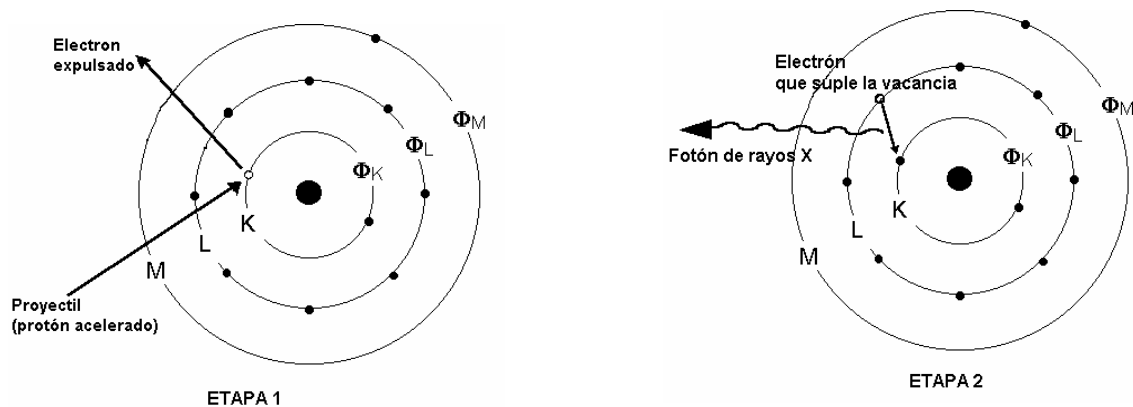


Figura I.5. Etapas de producción de rayos X característicos.

La contribución relativa de cada uno de los procesos se caracteriza generalmente con el rendimiento de fluorescencia “ $w$ ”, que es la probabilidad de que se emita un fotón cuando se llena una vacante. El rendimiento de fluorescencia es cercano a 1 para elementos pesados y es una fracción muy pequeña para los elementos ligeros [Johansson, 1995]. El relleno de las vacancias de acuerdo con la teoría cuántica, en la que sólo algunas transiciones entre niveles están permitidas, se ilustra en la figura I.6, para elementos medios.

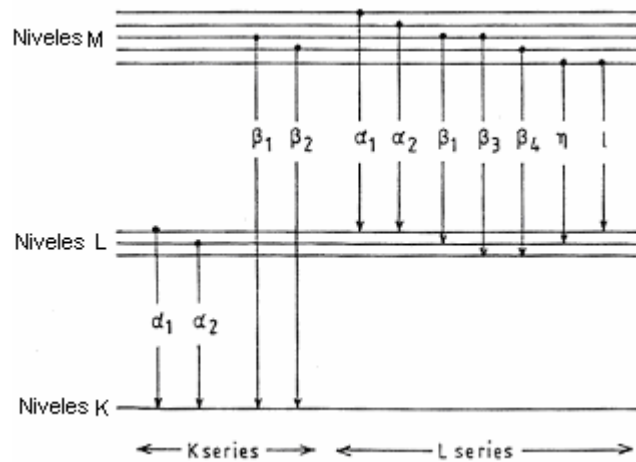


Figura I.6. Transiciones permitidas para el relleno de vacancias en átomos medios

Las transiciones hasta la capa K se denominan  $K_\alpha$ , cuando provienen de la capa L y  $K_\beta$  cuando provienen de la capa M. Las transiciones hasta la capa L se denotan como  $L_\alpha$ ,  $L_\beta$ , etc., y tiene muchas componentes, sobre todo en el caso de los elementos pesados. El espectro completo de emisión de energías de rayos-X es bastante complicado y se describe en la literatura especializada [Woldseth, 1973]. Algunas líneas como las  $K_{\alpha 1}$  y  $K_{\alpha 2}$ , aparecen en el espectro como un solo pico debido a que la diferencia de energías es muy pequeña además, algunas transiciones son de poca intensidad. En la figura I.7, se muestra gráficamente las energías de los rayos-X para las transiciones K y L en función del número atómico.



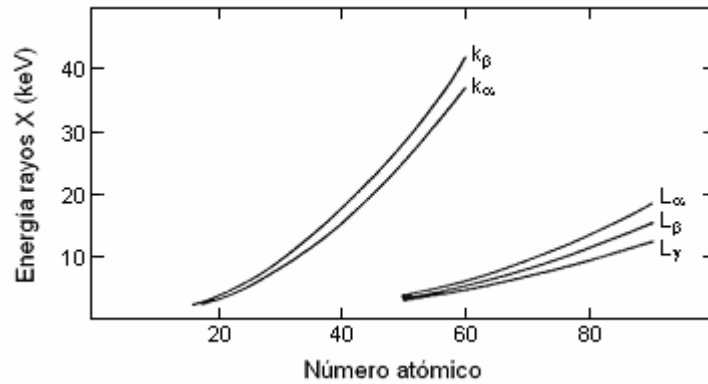


Figura I.7. Energía de las líneas principales de emisión de rayos-X en función del número atómico.

Otra presentación gráfica de las líneas de energías de rayos-X para diferentes elementos se presenta en la figura I.8.

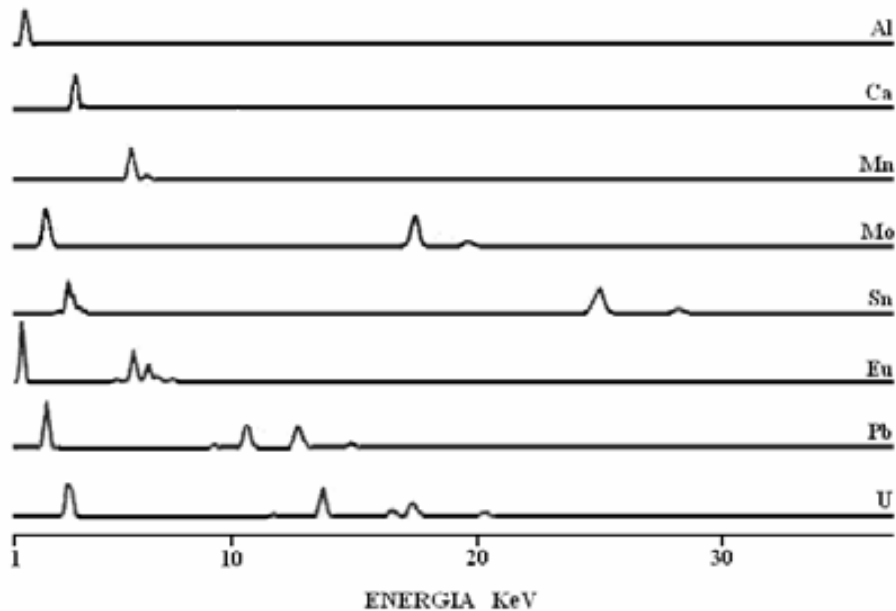


Figura I.8. Estos espectros en forma de pico identifican a los elementos Al, Ca, Mn, Mo, Sn, Eu, Pb y U. Las intensidades relativas se usan para ayudar a identificar los elementos y determinar si existen superposiciones de picos.

Las energías de los rayos-X son características de los átomos excitados y se pueden usar para la identificación de los elementos en una muestra, como si fuera la huella digital. Este es el principio en el cual se basa una TAON de análisis de materiales identificada en la literatura con las siglas en el idioma inglés como Particle Induced X-ray Emission (“PIXE”).

La técnica PIXE usa detectores criogénicos de Si(Li) o de germanio hiperpuro Ge(Hp) para medir la energía de los rayos-X, a lo cual nos referiremos en el Capítulo II. La energía de los picos K, L y M

permite la identificación de los elementos en la muestra y la determinación de las concentraciones atómicas de los elementos de un material, y es usada en esta tesis para el análisis de zeolitas.

Un parámetro crucial para la aplicación de la técnica PIXE es la sección eficaz de ionización  $\frac{d\sigma}{d\Omega_i}$ .

Existen diferentes teorías que calculan en forma analítica este parámetro en función del número atómico  $Z$  del elemento y de la energía de la partícula incidente. La teoría predice que la sección tiene un valor máximo cuando la velocidad del proyectil se iguala a la del electrón de la subcapa del cual el electrón es extraído [Woldseth, 1973]. La figura I.9, ilustra gráficamente el comportamiento y los valores de la sección eficaz de ionización de la capa K y L para protones de energías en el intervalo típico en el cual PIXE es usado con frecuencia.

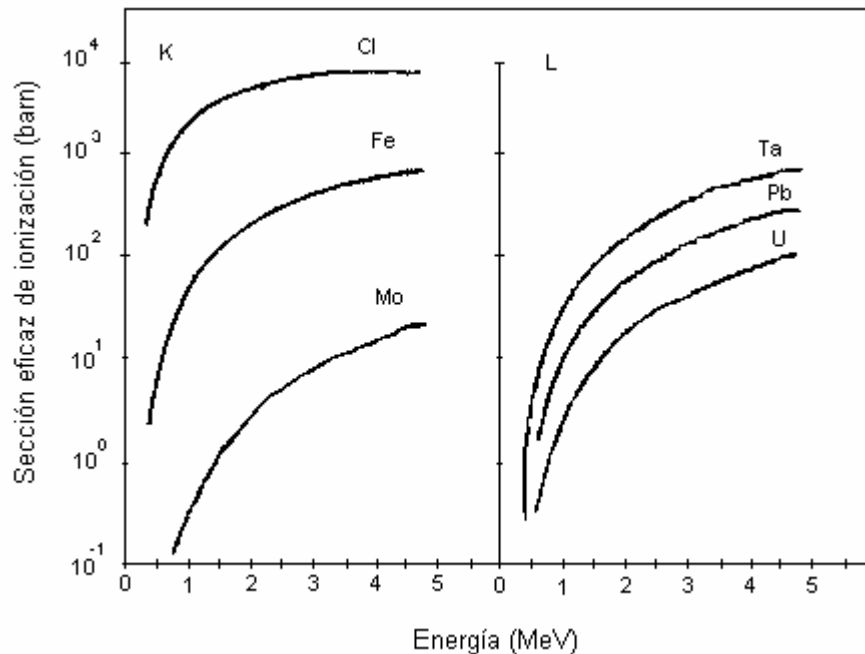


Figura I.9. Secciones eficaces de ionización de las capas K y L en función de la energía del protón y el número atómico del material Z.

La sección  $\frac{d\sigma}{d\Omega}$  de producción de rayos está relacionada con la sección de ionización  $\frac{d\sigma}{d\Omega_i}$  por la

relación:  $\frac{d\sigma}{d\Omega} = \omega \frac{d\sigma}{d\Omega_i}$ , el factor “ $\omega$ ” de rendimiento de fluorescencia puede tener un valor entre 0 y 1. El

número de rayos-X producidos por el bombardeo de una muestra puede calcularse usando la sección  $\frac{d\sigma}{d\Omega}$

de producción de rayos-X usando una ecuación más compleja que la ecuación I-4.

## I.11. Uso de aceleradores para el análisis de materiales.

Como ya se mencionó los aceleradores de energía baja ( $\leq 100$  MeV) se usaron inicialmente para medir secciones de reacciones nucleares y también para generar datos presentados en las Tablas Nucleares. Esta actividad se realizó desde que fueron desarrollados los primeros aceleradores (1931) hasta la década de los 70. Muchos de estos aceleradores se convirtieron en infraestructuras obsoletas para su uso en física nuclear, ya que se consideró que la mayoría de estas investigaciones ya se habían realizado, por lo que muchos de estos laboratorios fueron cerrados. Sin embargo, a finales de esa década se dio inicio a nuevos usos de aceleradores de energías bajas, siendo los principales: la modificación de materiales por implantación de iones, irradiación de materiales con haces de electrones para producir cambios químicos, esterilización de materiales de uso quirúrgico con haces de electrones, producción de aislantes dieléctricos, modificación superficial de materiales con irradiación de iones pesados, implantación de B, P y As en Si para la producción de chips electrónicos y microcircuitos electrónicos, análisis elemental de materiales por el bombardeo con iones, etc. Del nuevo uso de los aceleradores el que interesa en esta tesis es el de análisis de materiales por el bombardeo con iones. Estas técnicas se denominan en el idioma inglés Ion Beam Analysis (“IBA”) y nosotros las denominamos como TAON.

El arreglo experimental para el uso de las TAON es el mismo que se muestra en la figura I.2. Sin embargo, para esta aplicación se supone que la  $\frac{d\sigma}{d\Omega}$  es conocida, ya sea que se usen valores experimentales o la sección de Rutherford.

Para una película delgada constituida de un solo elemento atómico y con densidad atómica superficial  $Nt$  (átomos/cm<sup>2</sup>), la ecuación I-1 se puede reescribir como:

$$N \cdot t = \frac{H}{C \Delta\Omega \frac{d\sigma}{d\Omega}(E_i, \theta, \phi)} \quad \text{I.5}$$

donde  $H$ ,  $C$  y  $\Delta\Omega$  son parámetros que se obtienen del experimento. La precisión de éste método para obtener  $Nt$  dependerá de que tan bien se conozca la sección  $\frac{d\sigma}{d\Omega}$ . El espesor  $t$  de una película se puede

obtener usando TAON, sólo si la densidad del material es conocida, por lo que, con las TAON se puede determinar la densidad atómica superficial, i. e., el número de átomos/cm<sup>2</sup>.

## **I.12. Algunas características de las TAON**

Las TAON son muy versátiles y pueden resolver problemas de análisis de materiales, para los cuales otras técnicas de análisis no son utilizables. El éxito de estas técnicas en procesos de producción de materiales es notable. Estas técnicas se usan rutinariamente para evaluar parámetros de procesos de producción de películas delgadas generadas por métodos asistidos por plasmas. En revistas científicas especializadas en el uso de TAON, principalmente la revista “Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B” [www.elsevier.com], se publican investigaciones acerca de las aplicaciones de estas técnicas.

A continuación se mencionan algunas características de las TAON:

- 1) Son técnicas de análisis no destructivas, ya que las muestras son bombardeadas en un área  $\leq 1 \text{ mm}^2$ , por lo que se reservan para ser analizadas posteriormente, por otras técnicas de materiales.
- 2) Son técnicas multi-elementales, es decir, se pueden deducir simultáneamente las concentraciones de todos o la mayoría de los elementos que constituyen la muestra irradiada.
- 3) Son sensibles a la medición de los “perfiles” de concentración de elementos dentro de la muestra. Se denomina perfil a la determinación de la concentración de elementos como función de la profundidad, medida con respecto a su superficie. Esta propiedad permite estudiar la calidad de películas de materiales delgados, es decir, permite determinar si las películas son o no homogéneas.
- 4) Son técnicas cuantitativas absolutas, tanto para determinar las concentraciones de los elementos así como para la obtención de los perfiles de estos. Por lo anterior, no se requiere el uso de materiales estándares para calibración.
- 5) El tiempo de bombardeo de una muestra generalmente es de unos minutos ( $\leq 10$  minutos).
- 6) Existen programas de cómputo que sirven para analizar los espectros de energía de las muestras bombardeadas.

Algunas desventajas en el uso de las TAON

- 1) Se requiere de la instalación de un acelerador de partículas, que se considera de costo alto.
- 2) Estas técnicas no son del tipo “llave en mano”, comparado con otras técnicas de análisis de materiales, ya que requiere un alto grado de especialización el poder seleccionar la TAON adecuada para realizar el análisis de un material complejo.
- 3) Estas técnicas no son sensibles a la composición química de los elementos en la muestra, ya que sólo se determinan porcentajes atómicos de las concentraciones. Por ejemplo, en el caso de películas de óxido de fierro, la técnica no reconoce cuantas moléculas son de FeO o de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

### **I.13. Principios físicos del uso de las TAON**

Los principios involucrados para el análisis de espectros de energía de partículas, generados por el bombardeo de una muestra y deducir la concentración atómica de los elementos, se describen a continuación. Por simplicidad se menciona que se va analizar un material en forma de película delgada formada por un solo elemento. La discusión para un material más complejo se hace posteriormente.

- 1) La sección transversal de dispersión  $\frac{d\sigma}{d\Omega}(E, \theta, \phi, Z_1, Z_2)$ . Este parámetro es proporcional a la probabilidad para describir el tipo de colisión entre las partículas del haz y los núcleos del blanco (colisiones elásticas, inelásticas o reacciones nucleares.).
- 2) Cinemática de reacciones nucleares. Con esta teoría se deduce la llamada ecuación  $Q$ , con la cual se puede calcular la energía de las partículas que se producen por las colisiones provocadas en el bombardeo. En el caso de colisiones elásticas se usa “El Factor Cinemático” y se puede demostrar que este se puede deducir de la ecuación  $Q$ .
- 3) Potencia de frenamiento o sección atómica de frenado. Este fenómeno se debe principalmente a la interacción de los iones incidentes con los electrones de las muestras bombardeadas. Además es el fenómeno responsable de que, con algunas de las TAON, se pueda deducir el perfil de la concentración de elementos en la muestra.
- 4) Esparcimiento de la pérdida de energía (straggling en el idioma inglés). Este fenómeno se debe a la pérdida de energía debida a los múltiples encuentros individuales de los iones incidentes. Por este

fenómeno se limita el uso de las TAON para obtener el perfil de concentraciones atómicas a profundidades de sólo algunas  $\mu\text{m}$ .

Estos 4 fenómenos físicos serán discutidos con algún detalle en esta tesis. El cálculo de todos estos parámetros en la ecuación I-1 para el análisis de un espectro es difícil de realizar. Se han desarrollado programas de cómputo para este cálculo, los cuales se mencionarán posteriormente.

### I.13.1. La sección transversal

Ya se ha mencionado en puntos anteriores acerca del parámetro  $\frac{d\sigma}{d\Omega}$ , conocido como sección transversal diferencial, que es proporcional a la probabilidad relacionada con el tipo de colisión que ocurre entre el proyectil y los núcleos de la muestra. En las figuras III.9 - III.10 se muestran ejemplos de  $\frac{d\sigma}{d\Omega}$  de reacciones nucleares.

### I.13.2. Cinemática de Reacciones Nucleares

En la figura I.10, se representa esquemáticamente los parámetros usados en la cinemática de una RN.

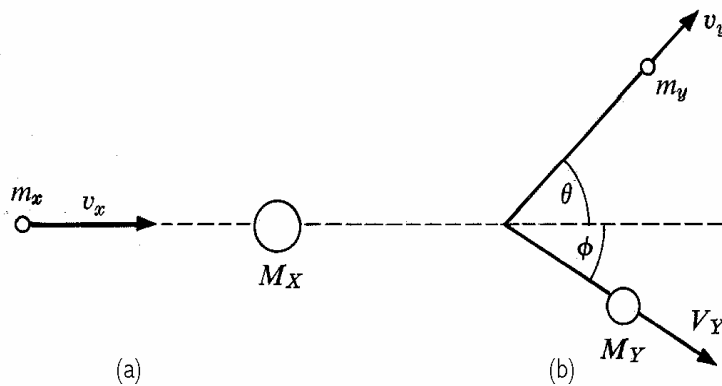


Figura I.10. Una reacción nuclear:  $X(x, y)Y$ . Las partículas antes de la colisión son  $(x, X)$  y después de la colisión son  $(y, Y)$ .

En las reacciones nucleares se utiliza la relación deducida por Albert Eistein en la teoría de la relatividad especial, el cual establece que toda energía  $E$  tiene asociada una masa inercial “ $m$ ” o masa en reposo multiplicada por la velocidad de la luz “ $c$ ”:

$$E = mc^2$$

Un parámetro que caracteriza una reacción nuclear  $X(x, y)Y$ , es la  $Q$  de la RN, que también se usa para representar la ecuación de la conservación en una energía de la colisión, y se escribe como:

$$Q = [(m_x + M_x) - (m_y + M_Y)]c^2 = (E_Y + E_y) - (E_X + E_x), \quad \text{I.6}$$

Donde los símbolos  $E$  son las energías cinéticas de las partículas involucradas en la colisión. El valor  $Q$  puede ser positivo, negativo o cero. Cuando  $Q > 0$  a las RN se les denominan exoenergéticas y si  $Q < 0$  se les denomina endoenergéticas. Finalmente, cuando  $Q = 0$  es el caso de una dispersión elástica, las partículas antes y después de la colisión, son las mismas.

La cinemática de las RN es objeto de estudio en la física nuclear experimental. Dicho estudio consiste en calcular la energía cinética  $E_y$  de las partículas “y”, cuando se proporciona la energía del proyectil  $E_x$  y las masas de todas las partículas. Entonces, se puede calcular la  $Q$  de la RN y el ángulo  $\theta$ , que es el ángulo en que se coloca el detector para medir la energía de la partícula “y”.

Las ecuaciones relacionadas con la cinemática se obtienen usando las leyes de conservación de energía y del momento lineal. A continuación se indica el álgebra para calcular  $E_y$ .

En la mayoría de los casos, el núcleo blanco está inicialmente en reposo y por lo tanto tiene energía cinética nula. En tal caso, la ecuación de la conservación de energía, puede expresarse como:

$$Q = [(m_x + M_x) - (m_y + M_Y)]c^2 = (E_Y + E_y) - E_x \quad \text{I.7}$$

Haciendo referencia a la figura I.10, la ley de conservación del “momento línea vectorial”:  $\vec{P}_x = \vec{P}_y + \vec{P}_Y$  da origen a dos ecuaciones escalares:

$$m_x v_x = m_y v_y \cos \theta + M_Y V_Y \cos \phi \quad \text{I.8a}$$

$$0 = m_y v_y \sin \theta - M_Y V_Y \sin \phi \quad \text{I.8b}$$

Usando las ecuaciones I.7, I.8a y I.8b, algebraicamente se puede eliminar la velocidad  $V_Y$  y el ángulo  $\phi$ . También se usa la hipótesis de que las partículas tiene velocidades no relativistas, i. e., se usa la relación clásica:  $E = \frac{1}{2}mv^2$ . Entonces podemos expresar la energía cinética de la partícula saliente “y” como una ecuación cuadrática de  $\sqrt{E_y}$ :

$$\sqrt{E_y} = \frac{\sqrt{m_x m_y E_x} \cos \theta \pm \left\{ (m_x m_y E_x \cos^2 \theta) + (M_Y + m_y) [E_x (M_Y - m_x) + M_Y Q] \right\}^{1/2}}{(M_Y + m_y)} \quad . \quad \text{I.9}$$

Definimos los parámetros “a” y “b” para simplificar la notación en la ecuación I.9:

$$\sqrt{E_y} = a \pm \sqrt{a^2 + b} \quad \text{I.10}$$

donde,

$$a = \frac{\sqrt{m_x m_y E_x}}{M_Y + m_y} \cos \theta \quad \text{y} \quad b = \frac{E_x (M_Y - m_x) + M_Y Q}{(M_Y + m_y)}$$

En el caso de colisiones elásticas la  $Q = 0$  debido a que  $m_x = m_y = m$  y  $M_x = M_Y = M$ . Se puede establecer la siguiente relación:

$$\frac{E_y}{E_x} = K = \left( \frac{M_x \cos \theta + \sqrt{M_Y^2 - M_x^2 \sin^2 \theta}}{M_x + M_Y} \right)^2 \quad \text{I.11}$$

A  $K$  se le denomina Factor cinemático y se aplica frecuentemente en RBS. Puede observarse que  $K$  depende del ángulo  $\theta$ , de la masa del proyectil, de la masa del blanco y que  $K < 1$ . En la técnica RBS el detector se coloca en ángulo fijo grande ( $100^\circ \leq \theta < 180^\circ$ ). La energía de las partículas dispersadas cambiará debido a que varía el factor  $K$ , según la masa del núcleo dispersor. Por esta razón a RBS se le suele denominar “espectrometría por reflexión”. Puede deducirse de la ecuación. I.11 que  $K$  es cercano a la unidad cuando  $m_x \ll M_x$ , por lo que  $E_x \cong E_y$ ; y que  $K \ll 1$  cuando  $M_x$  tiene valores cercanos a  $M_x$ , por lo que  $E_y$  disminuye a cero.



### I.13.3. Potencia de frenamiento

La pérdida de energía por unidad de longitud  $\frac{dE}{dx}$  de los iones incidentes en un material, es descrita por una fuerza que puede compararse con una “fuerza de fricción” y es debida a la interacción de los iones incidentes con la nube de los electrones de la muestra. Niels Bohr fue el primero en realizar una teoría para dar una explicación a este fenómeno [Chu, 1978], deduciendo la siguiente ecuación:

$$\frac{dE}{dx} = \frac{2\pi Z_x^2 e^4}{E} N Z_x \ln \frac{E}{I} \quad \text{I.12}$$

donde  $E$  es la energía del ión incidente con carga eléctrica  $Z_x e$ ,  $N$  es el número de átomos por unidad de volumen de la muestra con número atómico  $Z_x$  e  $I$  es el promedio de la energía de ionización.

Para ilustrar este fenómeno, se supone que la muestra es una película delgada de espesor  $t$  y es bombardeada con iones monoenergéticos de energía  $E_0$  ( $p$ ,  $d$ ,  $\alpha$ , etc.). Debido a que los iones incidentes interaccionan con la nube de electrones, estos mantienen su viaje en línea recta y sólo cuando chocan con los núcleos atómicos, lo cual ocurre esporádicamente, los iones son dispersados o absorbidos por los núcleos, figura I.11.

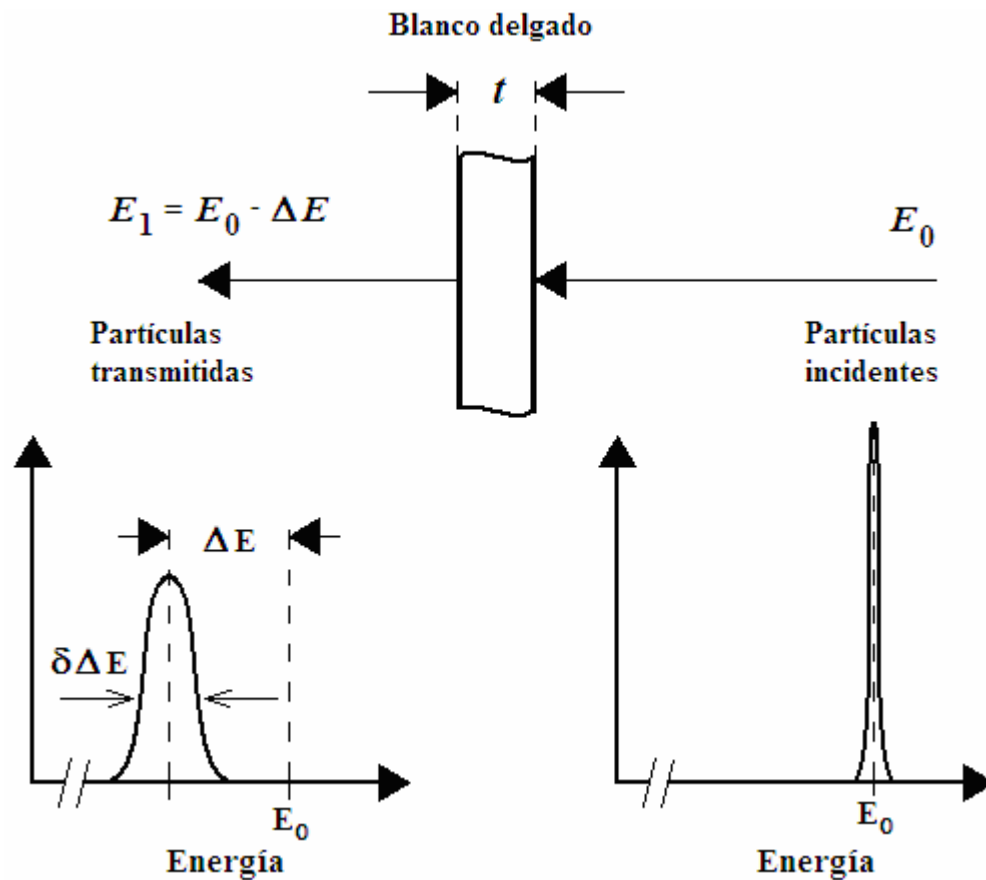


Figura I.11. Pérdida de energía  $\Delta E$  de una partícula con energía  $E_0$  que incide en una película de espesor  $t$ , con el esparcimiento de energía. El haz se considera monoenergético por lo que su dispersión en energía es representado por una función  $\delta$  de Dirac.

Existen muchas publicaciones de teorías sobre el cálculo de  $\frac{dE}{dx}$  y en la comparación con valores experimentales se obtienen diferencias no mayores a un 10%. Los valores de  $\frac{dE}{dx}$  se presenta en la literatura en forma de tablas y de gráficas [Ziegler, 1955]. Y en algunos casos, se presentan por medio de ecuaciones empíricas [Andersen, 1977, Montenegro, 1992].

#### I.13.4. Pérdida de energía por átomo y ley de Bragg

Es común en la literatura científica que en lugar de usar  $\frac{dE}{dx}$ , se emplea la pérdida de energía por átomo  $\varepsilon$ , definida por la siguiente ecuación:

$$\varepsilon = \frac{1}{N} \frac{dE}{dx} \quad \text{I.13}$$

Al parámetro  $\epsilon$  se le define como la sección atómica de frenado y se expresa en unidades de  $10^{-15}$  eV·cm<sup>2</sup>. Los valores de  $\epsilon$  para los materiales Au, Ag, Cu, Al, O y Be, cuando son bombardeados con protones de energías en el intervalo de 0.01 a 10 MeV, se presenta en forma gráfica en la figura I.12. Puede observarse la tendencia descrita por la ecuación I.13, mostrando que el valor de  $\epsilon$  se incrementa con el valor de  $Z_X$  y en un cierto intervalo de energías  $E_x$ ,  $\epsilon$  disminuye cuando  $E_x$  aumenta.

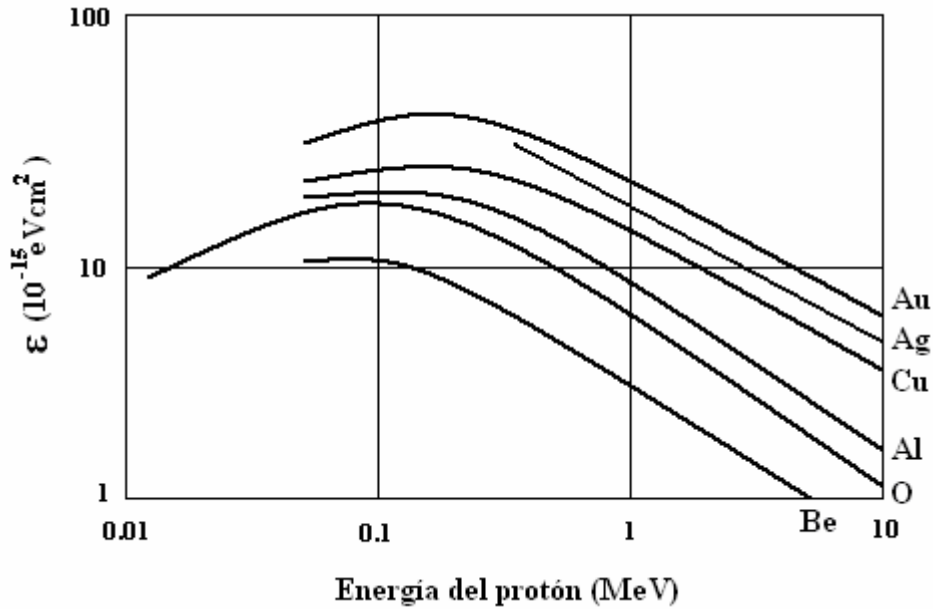


Figura I.12. Gráfica de la sección de pérdida de energía por átomo  $\epsilon$  en función de la energía de protones para diferentes átomos blanco.

Cuando el material que forma el blanco está compuesto por más de un elemento, la sección eficaz de frenamiento es la suma de las secciones eficaces de cada uno de los elementos que lo componen. Por ejemplo, para un compuesto o molécula de dos elementos  $A_m B_n$ , siendo  $m$  y  $n$  las cantidades relativas de éstos, Bragg postuló que la sección de frenamiento, denominada Ley de Bragg [Bragg, 1905], se puede escribir como:

$$\epsilon^{A_m B_n} = m\epsilon^{A_m} + n\epsilon^{B_n} \tag{I.20}$$

donde  $\epsilon^{A_m B_n}$  es la sección eficaz de frenamiento en un material compuesto por  $m$  átomos de  $A$  y  $n$  átomos de  $B$ ,  $\epsilon^{A_m}$  y  $\epsilon^{B_n}$  son las secciones eficaces de  $A$  y  $B$  respectivamente, la generalización es obvia para un compuesto o molécula compleja de  $n$  átomos.

### I.13.5. Esparcimiento de la pérdida de energía (STRAGGLING)

A las fluctuaciones en la pérdida de energía de iones, que inciden en un material, se le llama esparcimiento en la energía, conocido con el término "stragglng" en el idioma inglés [Holloway, 1938]. En la figura I.11 se observa un blanco delgado, de espesor "t", con número de átomos por unidad de área  $Nt$  y número atómico  $Z_x$ , que es bombardeado con iones monoenergéticos de energía  $E_0$  y carga eléctrica  $Z_x e$ . El efecto en el blanco es una pérdida de energía  $\Delta E$ , por lo que la energía de los iones después de haber colisionado con el blanco es:

$$E_1 = E_0 - \Delta E \quad \text{I.21}$$

Sin embargo, los iones emergentes del blanco ya no tendrán una energía única, sino que tienen una distribución de energías cuyo promedio es  $E_1$ . Esta dispersión en la energía se puede representar por una distribución gaussiana  $G(E)$  descrita por la siguiente función:

$$G(E) = \frac{1}{\Omega\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{E-E_1}{\Omega}\right)^2\right] \quad \text{I.22}$$

donde  $\Omega$  es la desviación estándar de la distribución con centro en la energía promedio  $E_1$ . El esparcimiento en energía limita la precisión de las TAON para determinar el perfil de los elementos, debido que empeora la resolución en energía.

Existen muchas teorías para explicar el fenómeno de esparcimiento de energía. Una de las teorías más simples es la teoría de Bohr quien dedujo la siguiente expresión para  $\Omega$  [Bohr, 1915]:

$$\Omega^2 = 4\pi(Z_x e^2)^2 Z_x Nt \quad \text{I.23}$$

Esta teoría predice que la desviación estándar  $\Omega$  es proporcional a  $\sqrt{t}$ . Cuando se tiene un "blanco grueso", este se puede considerar como una sucesión de capas delgadas. Las figuras I.11 e I.13 ilustran esquemáticamente el ensanchamiento de la energía por la penetración del haz en las capas sucesivas. Las distribuciones Gaussianas son más anchas entre más penetra el haz.

Existen otras teorías más modernas y sofisticadas que la de Bohr, tal como la teoría de Lindhard y Scharff [Lindhard et al., 1961], pero en la práctica la teoría de Bohr es suficiente para el análisis de materiales usando TAON.

#### **I.14. Uso de TAON para un blanco grueso**

Los iones que inciden en un blanco delgado lo atraviesan con muy poca pérdida energía, de tal manera que, en promedio, la energía de salida es muy cercana a la incidente. La generalización al concepto de blanco grueso se hizo en la sección anterior, en el cual el blanco se divide en una sucesión continua de “capas delgadas”. El haz incidente, a una profundidad “ $x$ ”, pierde una energía  $\Delta E_x$  y su energía a esta profundidad es  $E(x) = E_0 - \sum_i^n \Delta E_{x,i}$ , donde la suma se realiza sobre todas las capas, siendo  $i = 0$  en la superficie del material. La figura I.13, es una representación esquemática de los conceptos de blanco grueso, pérdida de energía sucesiva en diferentes capas, ensanchamiento (straggling). También se ilustra la dispersión del haz incidente por diferentes capas del blanco grueso.

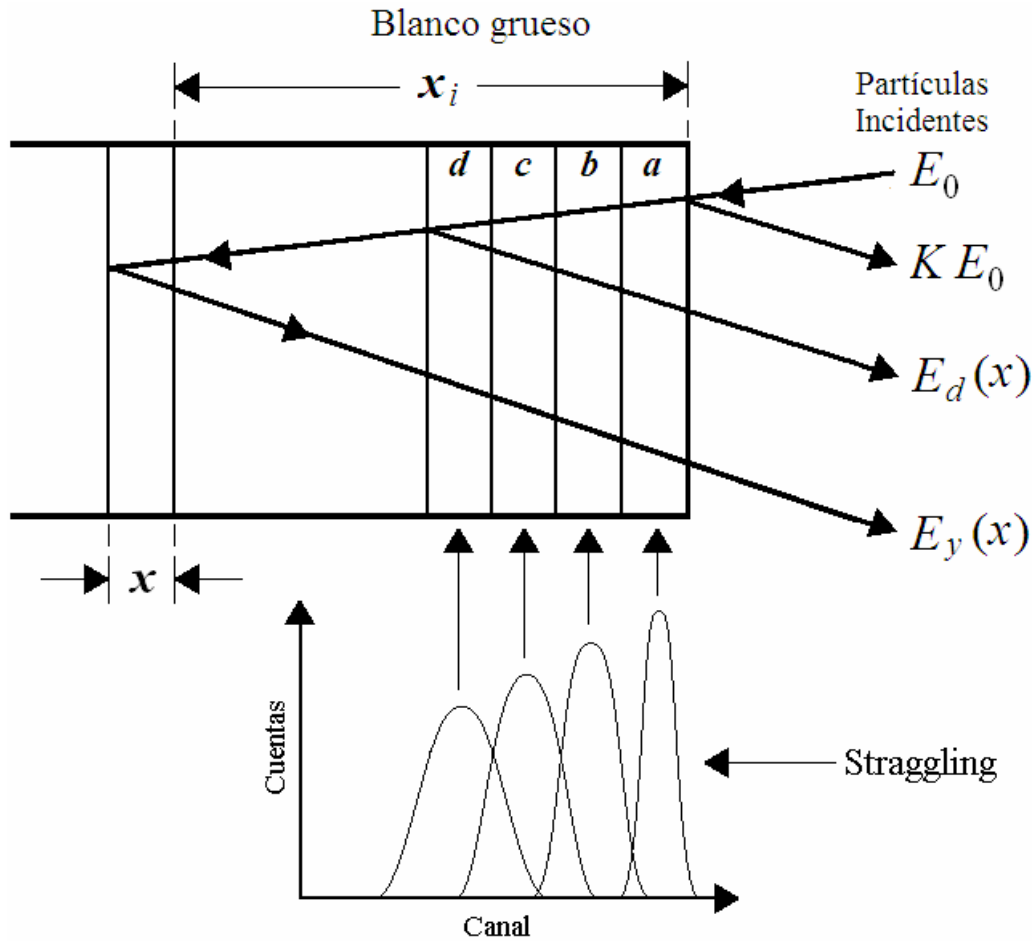


Figura I.13. Pérdida de energía y straggling de iones monoenergéticos que inciden sobre un blanco grueso.

La generalización de la ecuación I-1 es aplicable a un blanco grueso de un solo elemento, en el cual la colisión entre el núcleo blanco y el proyectil es una dispersión elástica. Las figuras I.13 y I.14 ilustran los términos que intervienen en el cálculo del espectro de energía  $H(E_y)$ :

$$H(E_y(x)) = C \cdot \Delta\Omega \frac{d\sigma}{d\Omega}(E_x, \theta, \phi) \cdot \delta N t(x) \quad \text{I.24}$$

La energía  $E_y(x)$  de las partículas, medidas en el detector, puede calcularse usando la potencia de frenamiento.  $E_y$  se puede escribir como:

$$E_y(x) = KE(x) - \sum \Delta E_s \quad \text{I.25}$$

donde  $K$  es el factor cinemático de la colisión y  $E(x) = E_0 - \sum \Delta E$ . Una complicación para calcular  $H(E_y)$  es que se tiene que considerar el fenómeno del esparcimiento en energía. Pero la generalización del cálculo del espectro para un blanco con “j” elementos puede realizarse.

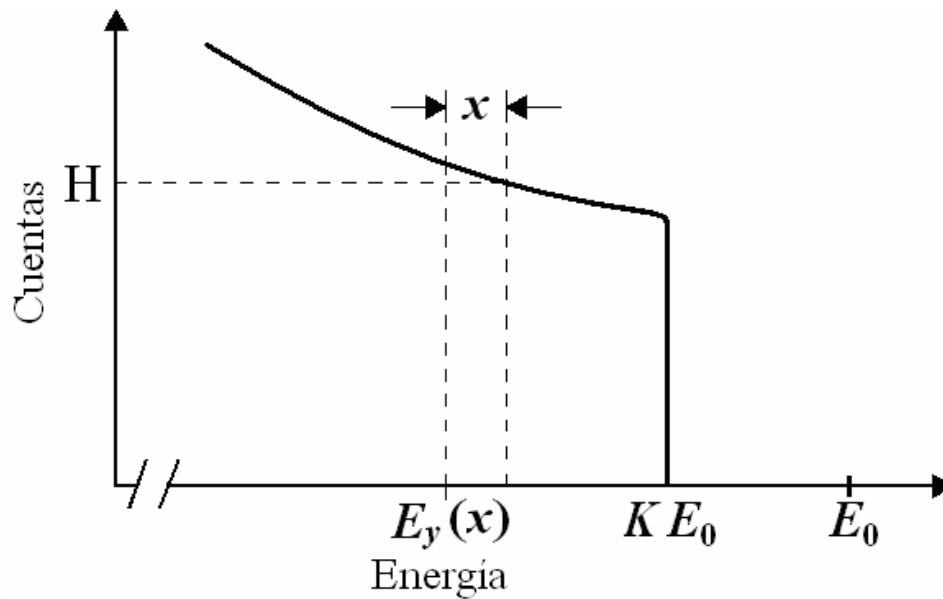


Figura I.14. Espectro resultante para el proceso de retrodispersión a una profundidad  $x$  dentro de un blanco grueso.

Científicos del área del análisis de materiales han desarrollado programas de cómputo que se pueden adquirir comercialmente (SIMNRA, WinDF, GUPIX). Originalmente fue muy popular usar el programa denominado RUMP. Ahora se emplea en forma muy generalizada el software SIMNRA, de las siglas en el idioma inglés Simulation Nuclear Reaction Analysis. Este programa describirá con algún detalle en el Capítulo III y fue el que se usó para el análisis de los materiales, objeto de esta tesis.

## Capítulo II

### El uso del Acelerador Van de Graaff de 5.5 MV para el análisis de las zeolitas

#### II.1. Obtención y preparación de muestras estudiadas

Por las numerosas zonas volcánicas que hay en el país se han encontrado yacimientos de zeolitas naturales en varios estados. En el sureste de México, al norte del pueblo de Etna, Oaxaca, se encontró en 1972 un yacimiento que está constituido casi únicamente por zeolitas, mordenita y clinoptilolita [Mumpton, 1973]. Este podría ser el primer descubrimiento de zeolitas minerales en rocas sedimentarias de México. Luego se encontraron otros yacimientos de estos minerales en este mismo estado [Pablo-Galán y Chávez-García, 1996]

Sin embargo, las zeolitas han sido usadas en edificios, muros, cimientos y otras estructuras desde tiempos de los mayas y zapotecos, predominando en los famosos edificios arqueológicos de Mitla y Monte Albán. También, como era de esperarse, son encontradas en los muros de la catedral de Oaxaca, la Soledad.

También se encuentra un yacimiento en Ixtlán de los Hervores, Michoacán. En el estado de Sonora se han reportado dos yacimientos, uno rico en clinoptilolita en el municipio de Rayón y el otro conteniendo erionita en el municipio de Agua Prieta. En el rancho El Cajón se encuentra un yacimiento abundante en heulandita, chabasita y clinoptilolita. En Tetuachi, en el municipio de Arizpe, se encontró clinoptilolita, mordenita, heulandita y en San Pedro se encontraron depósitos de clinoptilolita-heulandita [Ostrooumov et al., 2002]. También se encuentran yacimientos en el estado de Tlaxcala, San Luís Potosí, Puebla y Guanajuato.

Las zeolitas estudiadas en esta tesis fueron colectadas en los estados de Oaxaca y Tlaxcala. Arcillas colectadas del mismo sitio también fueron analizadas con las TAON. Algunas de las zeolitas naturales fueron modificadas en el laboratorio para mejorar su aplicación. Los resultados de estas comparaciones se resumen en la Tabla III.4, en el Capítulo III.



Una de las ventajas del uso de las TAON es la simplicidad de preparación de los materiales para su análisis. La preparación de las muestras consistió en moler los materiales usando un mortero de ágata hasta reducirlos a un polvo fino. El uso de esta clase de mortero es para evitar contaminación de los materiales. Pastillas (pellets) de estos polvos fueron producidos comprimiendo estos con émbolo en un cilindro de acero inoxidable usando una prensa de 8 toneladas de presión. Estas pastillas fueron bombardeadas con diferentes tipos de haces producidos por el Acelerador Van de Graaff y son clasificados como “blancos gruesos”, ya que los iones solo penetran algunas micras.

## II.2. El acelerador Van de Graaff de 5.5 MV

Para el análisis de las pastillas de materiales zeolíticos y arcillas fue usado el acelerador Van de Graaff (VDG) de 5.5 Megavolts (MV) localizado en el Instituto de Física de la UNAM (IFUNAM). A este tipo de aceleradores se les denomina así en honor a su inventor Robert Van de Graaff, quien desarrolló un sistema para generar alto voltaje en la Universidad de Princeton, en el año de 1929. Sin embargo, fue hasta 1935 cuando este tipo de generador se pudo usar para acelerar iones y así usarse en laboratorios de física nuclear.

El acelerador VDG del IFUNAM es de tipo vertical y el voltaje máximo que se puede aislar es de 5.5 MV. La figura II.1 es una fotografía del edificio que alberga este acelerador, de aproximadamente 30 metros de altura.



Figura II.1. Edificio del acelerador Van de Graaff de 5.5 MV del IFUNAM

Un fotografía del Van de Graaff de 5.5 del IFUNAM se muestra en la figura II.2, donde se puede observar sus dimensiones relativas respecto a personas. El tanque, de un peso de 14 toneladas, contiene un gas dieléctrico (nitrógeno) que sirve para aislar el alto voltaje a alta presión, aproximadamente a 15 atmósferas/cm<sup>2</sup>. Otros equipos periféricos asociados al acelerador pueden observarse en la fotografía.

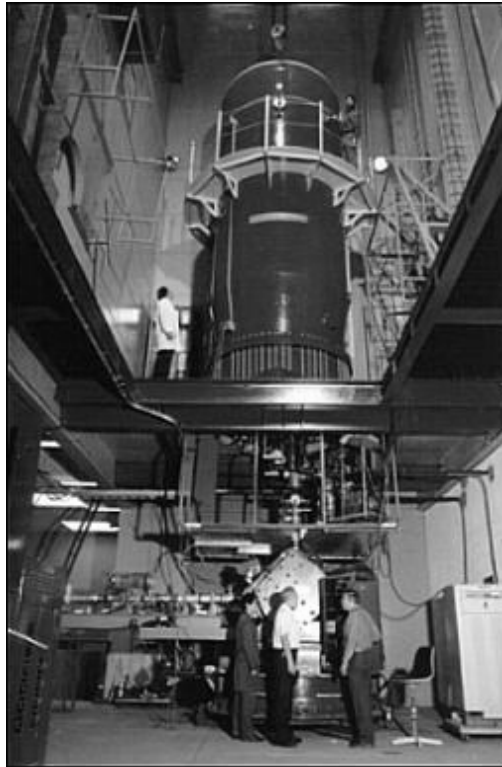


Figura II.2. Fotografía del acelerador Van de Graaff de 5.5 MV del Instituto de Física de la UNAM.

La figura II.3 es un diagrama simplificado del acelerador Van de Graaff de 5.5 MeV donde se muestran esquemáticamente las principales componentes del acelerador: 1) Polea inferior y motor impulsor 2) Columna y anillos equipotenciales, 3) Polea superior, 4) Banda transportadora de carga eléctrica, 5) Domo metálico, 6) Fuente de iones, 7) Tanque para contener el gas dieléctrico. Algunos de los sistemas periféricos asociados al acelerador: a) Sistema de transporte de haz, b) Electroimán selector de energías de 90° , c) líneas de transporte de haz, d) Sistema de regulación de alto voltaje y e) Cámara de experimentación.

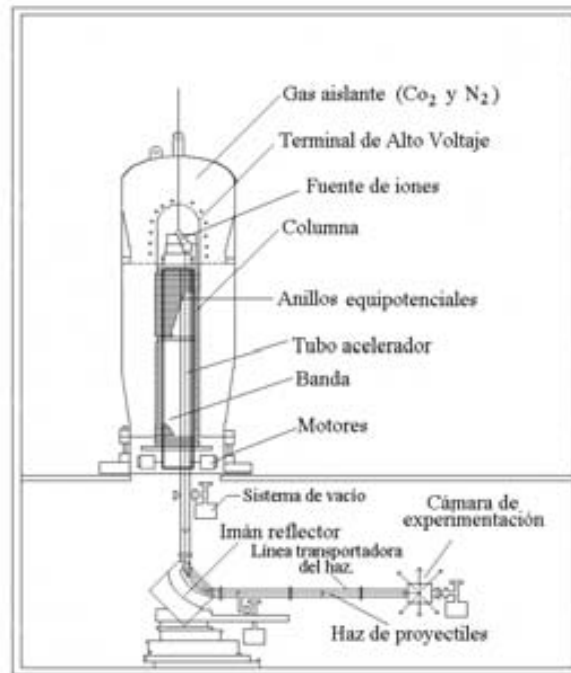


Figura II.3. Diagrama simplificado del laboratorio del acelerador Van de Graaff de 5.5 MeV.

### II.3. Principios de operación de un acelerador Van de Graaff.

El principio de funcionamiento del cualquier tipo de acelerador electrostático, se basa en la interacción de campos eléctricos producidos por fuentes de voltaje  $V$ , sobre la carga eléctrica  $q$  de un ión. La definición de una unidad de energía denominada “electrón-voltio” se ilustra en la figura II.4. Esta figura ilustra las componentes principales con la cuales se puede describir el funcionamiento de un acelerador. La fuente de voltaje se representa por una batería eléctrica, los electrodos se representan por un condensador de placas planas, que es el sitio donde se produce un campo eléctrico debido a la aplicación del voltaje  $V$ . Los iones pueden ser electrones generados por un filamento u otro tipo de iones como protones, partículas alfa, etc. (producidos por “una fuente de iones”).

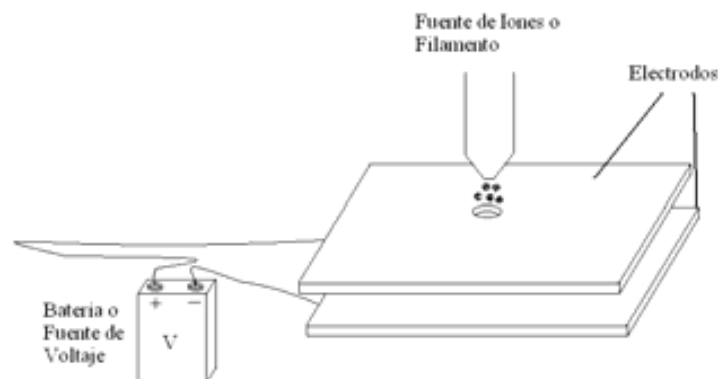


Figura II.4. Diagrama de las componentes usadas para describir el funcionamiento de un acelerador de partículas. Esta figura se usa también para definir la unidad “electrón-voltio”.

Un tubo de rayos-X, el monitor de una computadora o el cinescopio de una TV, según la descripción, funcionan como aceleradores de partículas, en los dos últimos casos electrones. Sin embargo, en la práctica no se les refiere a esos aparatos con este nombre.

El esquema de la figura II.4 se puede usar para relacionar el incremento de la energía cinética  $E$  de un ión de carga  $q$  con el voltaje  $V$ , a través de la siguiente ecuación:

$$E = V \cdot q \quad \text{II.1}$$

Las unidades que se usan en física para la energía son los julios en el sistema MKS o ergios en el sistema CGS. Sin embargo, para cuantificar la energía de los iones acelerados se acostumbra usar el electrón-voltio (eV) o sus múltiplos: KeV =  $10^3$  eV, MeV =  $10^6$  eV, TeV =  $10^{12}$  eV, etc. El uso de las unidades de “eV” se debe a la relación simple de la ecuación anterior, en la cual la energía es numéricamente igual al voltaje.

Desde un punto de vista de la mecánica clásica, la energía cinética  $E$  de una partícula está relacionada con la masa en reposo  $m_0$  y la velocidad  $v$ , por la siguiente relación:

$$E = \frac{1}{2} m_0 v^2 = V \cdot q \quad \text{II.2}$$

Una consecuencia muy importante de la última ecuación es que la energía de las partículas es independiente de la masa y solo depende de la carga.

La sobre simplificación del esquema de la figura II.4 para describir el funcionamiento de cualquier tipo de acelerador electrostático no es obvia, sin embargo, vamos ilustrar como estos conceptos se pueden usar para describir la operación del acelerador Van de Graaff de 5.5 MV.

### **II.3.1. Generación del alto voltaje**

Los componentes relacionados con la generación de alto voltaje  $V$  de un acelerador Van de Graaff, son: a) Poleas inferior y polea superior, b) motor impulsor de la polea inferior, c) peines de carga y descarga de carga eléctrica de la banda, d) banda transportadora de la carga eléctrica, d) motor impulsor, d) columna, e) domo metálico y f) fuente de alto voltaje de inducción de carga eléctrica.

En las figuras II.5 y II.6 se muestran fotografías de algunas de estas componentes en el caso del acelerador Van de Graaff de 5.5 MV.

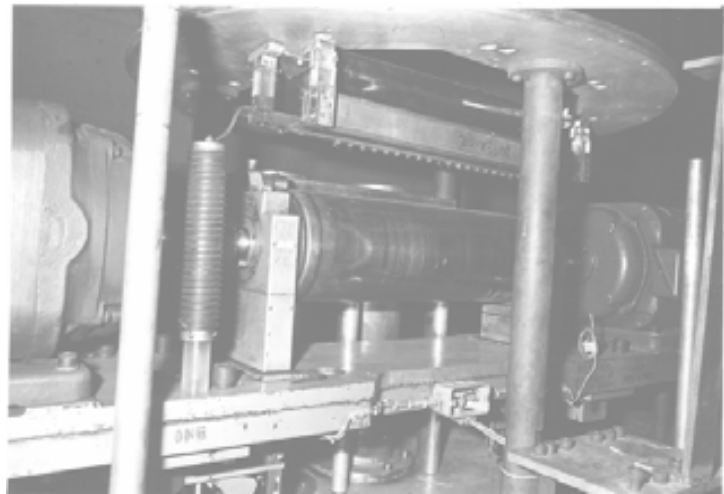


Figura II.5. Del lado izquierdo la banda transportadora de carga eléctrica. Del lado derecho la polea inferior acoplada al motor impulsor de la banda y los electrodos de inducción de carga.

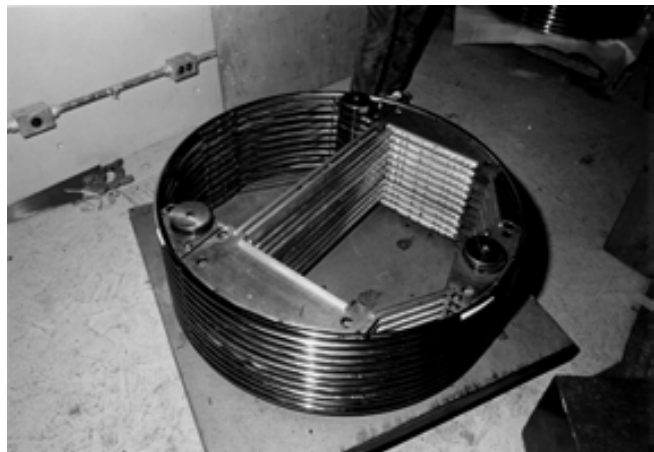


Figura II.6. Del lado izquierdo se muestra la parte superior de la columna, el plato superior, la polea superior, la banda tensa y el domo metálico. Del lado derecho se muestra una de las 12 secciones de la columna.

La generación de alto voltaje en este tipo de acelerador se logra por el transporte de carga eléctrica inducida desde el nivel de tierra y transportada por la banda al domo metálico, que está en la parte superior de la columna. La carga es inducida en la banda mediante “efecto corona”, producida por un campo eléctrico intenso generado por una fuente de alto voltaje que se conecta a dos electrodos sin tocar físicamente la banda. Cada uno de los electrodos tiene el mismo ancho que la banda y uno tiene una serie de agujas con puntas agudas, cuya forma asemeja a la de un peine. El otro electrodo es una barra metálica pulida. La carga eléctrica inducida en la banda puede variarse cambiando el voltaje de ésta fuente, la cual tiene un intervalo de operación de 0 a 50 KV. El peine inferior se conecta al lado positivo de la fuente de CD y el electrodo pulido al lado de tierra. De esta forma se inducen cargas

positivas sobre la superficie de la banda. Las cargas positivas, transportadas mecánicamente por la banda en movimiento, son neutralizadas por los electrones del domo a través de una malla metálica (peine superior) que está en contacto con la banda. En la superficie del domo metálico pulido se distribuye homogéneamente la carga  $Q$  positiva. El alto voltaje  $V$ , que se produce por la carga  $Q$  en la terminal de alto voltaje (TAV), está dado por la relación:

$$V = \frac{Q}{C} \quad \text{II.3}$$

donde  $C$  es la capacidad eléctrica, cuyas unidades se expresa en faradios y depende de factores geométricos. El domo metálico para este acelerador tiene la forma de una bala.

La figura II.7 representa el circuito eléctrico equivalente del generador de alto voltaje del sistema Van de Graaff.

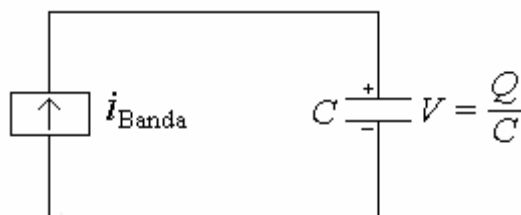
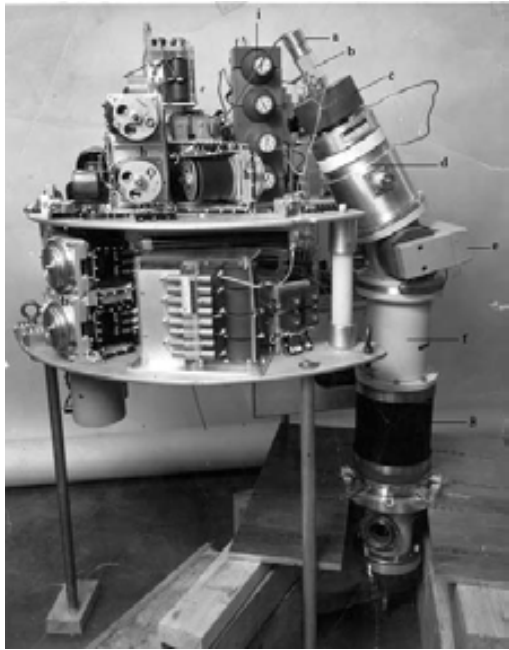


Figura II.7. Circuito equivalente para representar la generación de alto voltaje  $V$  en un acelerador Van de Graaff, por el transporte de carga eléctrica al domo eléctrico.

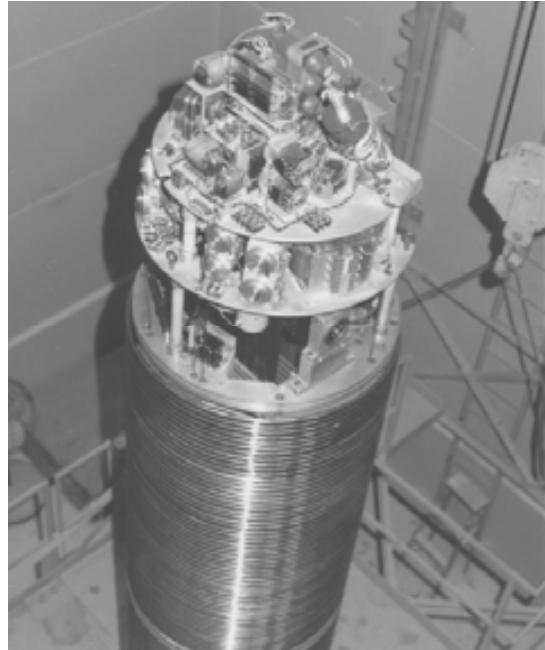
La relación entre  $Q$  y la corriente  $i$ , es:  $Q = \int idt$ . Si el condensador esta siempre recibiendo carga eléctrica, el voltaje  $V$  teóricamente puede ser arbitrariamente grande. Sin embargo, en la práctica existen límites para aislar altos voltajes. Posteriormente hablaremos sobre corrientes eléctricas que descargan el domo eléctrico.

### II.3.2. Fuente de iones

Como ya se mencionó, cuando al generador de alto voltaje se le ensambla una fuente de iones y además el tubo acelerador, el generador de alto voltaje se convierte en un acelerador de partículas. La fuente de iones se localiza sobre el “plato superior”. El domo metálico encierra a la fuente de iones. La figura II.8 son dos fotografías de la fuente de iones del acelerador usado en esta tesis.



a)



b)

Figura II.8. a) La fuente de iones, circuitos eléctricos y electrónicos asociados y  
b) La Terminal de Alto Voltaje (TAV) instalada en la parte superior de la columna.

La figura II.9 es un diagrama donde se indican las fuentes de voltaje requeridas para la operación de la fuente de iones. La fuente de iones del Acelerador es del tipo de radio-frecuencia y sólo se pueden acelerar iones a partir de gases. En la terminal hay 4 tanques que almacenan gases de hidrógeno, deuterio,  $^4\text{He}$  y  $^3\text{He}$ . La botella de ionización está hecha de cuarzo, con una longitud de 20 cm y un diámetro de 3.8 cm, a la cual se le aplica la energía de un oscilador de radio-frecuencia de 145 MHz, a través de dos electrodos en forma de anillos separados por una distancia de 10 cm que rodean a la botella. La botella de la fuente de iones está al vacío y se le introduce el gas seleccionado, usando el “control del selector de gas”. Cuando sucede la ionización se forma un plasma con los iones positivos y los electrones entremezclados. La fuente de iones está rodeada por un imán toroidal cuyo campo magnético confina el plasma en el eje de la botella. Un voltaje positivo aplicado en el plasma quita los electrones y los iones positivos son extraídos de la botella por un orificio (canal de salida). Los iones son posteriormente acelerados por un voltaje de extracción y enfocados por una fuente tipo “Einzel”. Es importante resaltar que la corriente de haz  $i_{\text{haz}}$ , disminuye la carga eléctrica  $Q$  de la terminal de alto voltaje, debido a los electrones del plasma generados en la fuente de iones. Una característica especial de esta fuente de iones es que hay un selector magnético, con el cual se escoge la carga eléctrica y la masa del ión que va a ser inyectado al tubo acelerador.

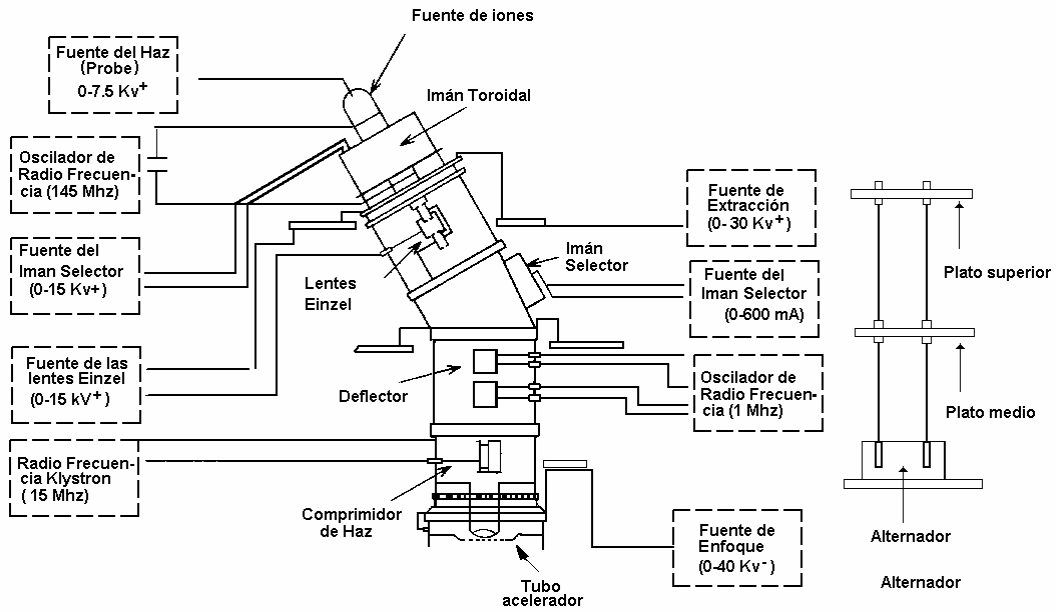
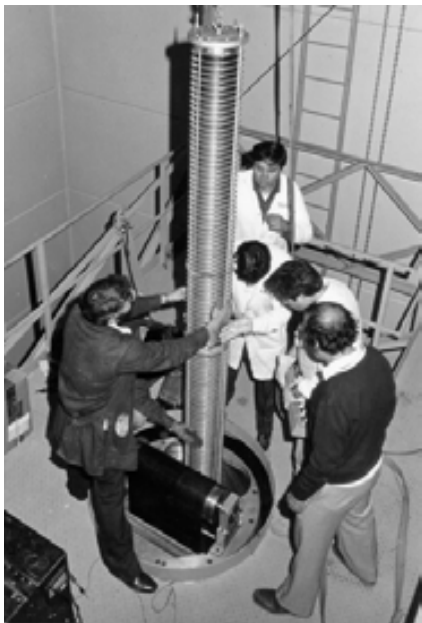


Figura II.9. Diagrama donde se muestran las fuentes de voltaje asociadas para la operación de la fuente de iones del acelerador Van de Graaff de 5.5 MV.

### II.3.3. El tubo acelerador

El tubo acelerador es, como su nombre lo indica, la componente donde el haz de iones es acelerado en la dirección de su eje. Para que el haz pueda ser transportado se requiere que el tubo se evacue a un alto vacío (del orden de  $10^{-6}$  torr). Las figuras II.10 a) y b) son fotografías del tubo acelerador del acelerador Van de Graaff de 5.5 MV



a)



b)

Figura II.10. a) Maniobras que se realizaron para colocar el tubo acelerador dentro de la columna y b) Las dimensiones del tubo acelerador.



La estructura del tubo acelerador es de anillos de vidrio, pegados a electrodos metálicos de aluminio. Estos electrodos también tienen la forma de anillos planos. La separación de los electrodos es la misma que la de los planos equipotenciales de la columna, por lo que la longitud total del tubo es igual a la de la columna. El diámetro exterior del tubo es de 24.5 cm, el diámetro interior de 14.5 cm. y tiene un peso de 300 Kg. El tubo acelerador está sustentado en forma independiente a la columna y la conexión eléctrica se hace a través de resortes conductores. Estos resortes unen cada disco del tubo acelerador con su correspondiente plato equipotencial de la columna.

El voltaje total  $V$  generado en la terminal de alto voltaje no se aplica en forma total, sino que este se divide en pasos  $\delta V_i$  que se aplica entre dos electrodos contiguos. Para este propósito se diseña un “divisor de voltaje” usando resistencias conectadas en serie, colocadas dentro de la estructura de la columna del acelerador. El número de resistencias divisoras es 132, para este acelerador, y es igual al número de platos equipotenciales. El circuito eléctrico equivalente del divisor de voltaje se muestra en la figura II.11. La corriente que produce el alto voltaje en las resistencias se le denomina corriente de columna  $i_{col}$ , y es otra de las corrientes que descargan la TAV.

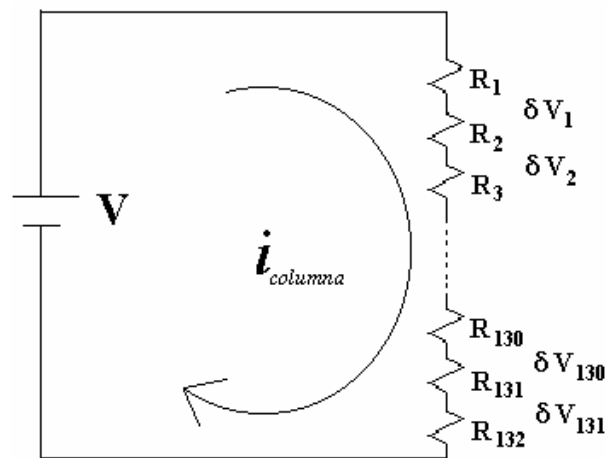


Figura II.11. Diagrama del circuito equivalente del divisor de voltaje. El máximo de la caída del voltaje  $\delta V_i$  es de 41.3 KV, cuando el acelerador se opera a 5.5 MV.

La razón por la que se establece el gradiente de voltaje a lo largo del tubo, es lograr que el haz de iones tienda a viajar a lo largo del eje del tubo, por lo que se le considera, dentro del lenguaje de óptica de iones, como una "lente delgada". El campo eléctrico disperso entre dos electrodos contiguos cuyas líneas de fuerza actúa en los iones como un efecto de "embudo", hacen que estos viajen en la dirección del eje del tubo.

## II.4. Principales equipos asociados a un acelerador

El termino “laboratorio de acelerador” y “el acelerador” en la práctica se usa como sinónimos. El objetivo de disponer de un acelerador es bombardear un “blanco” y en nuestro caso el propósito es el de aplicar una de las TAON.

Algunas de las componentes principales del laboratorio del acelerador Van de Graaff de 5.5 son:

- a) Acelerador Van de Graaff de 5.5 MV
- b) Líneas o tuberías de acero para transporte del haz
- c) Sistema de vacío (Bombas mecánicas y de difusión)
- d) Electroimán de 90° selector de energía del haz
- e) Rejillas de estabilización de energía del haz
- f) Circuitos electrónicos para la estabilización de energía de haz
- g) Cuadrupolos electrostáticos y fuentes de CD para enfocar el haz en el blanco
- h) Cámara de blancos o de experimentación
- i) Jaula de Faraday para integrar la corriente del haz
- j) Detectores de partículas
- k) Electrónica modular de pulsos eléctricos asociada a los detectores
- l) Analizador multicanal de altura de pulsos y computadora para la adquisición de datos
- m) Consola de control
- n) El tanque del acelerador que contiene el gas dieléctrico de alta presión

La figura II.12 es una fotografía de la sala de experimentación del acelerador y se indican algunos de los equipos periféricos.

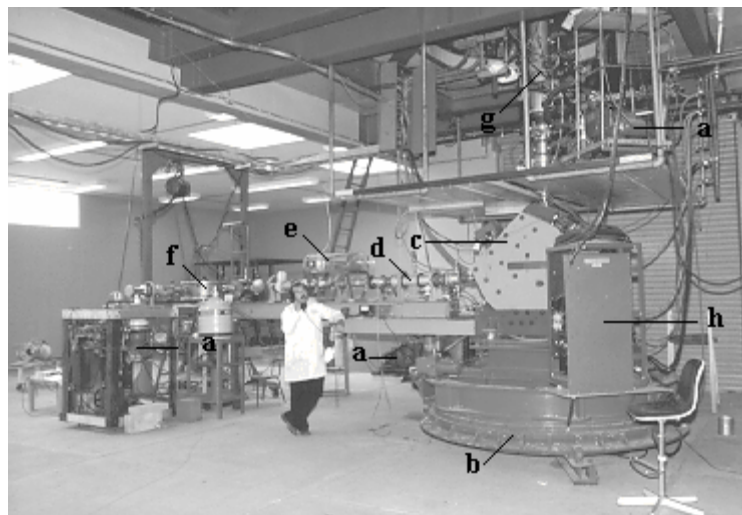


Figura II.12. Componentes que forman parte de la transportación del haz a las cámaras de experimentación, a) Sistemas de vacío, b) Base giratoria, c) Electroimán selector de energía de 90°, d) Línea transportadora del haz, e) Cuadrupolos electrostáticos, f) Cámara de experimentación, g) Octupolos electrostáticos y h) Fuente de alimentación del imán.

#### II.4.1. Puntas de coronas como auxiliar del control de estabilización del alto voltaje

Una de las características de los aceleradores Van de Graaff, es la buena estabilidad del alto voltaje  $V$  y consecuentemente la estabilización en la energía  $E$  de los iones acelerados. Una de las componentes básicas del sistema de estabilización del alto voltaje (SEV) en estos aceleradores son “las puntas de corona”, por las cuales se drena de la terminal de alto voltaje una corriente de corona  $i_{cor}$ . El mecanismo para drenar la corriente de corona consiste de un sistema de 12 agujas, similares a las agujas que se usaban en los fonógrafos, con puntas muy afiladas. Estas agujas están montadas en una pieza metálica hueca, cuya superficie es un casquete semiesférico de 15 cm de diámetro. Las puntas se montan sobre una barra en una boca del tanque del acelerador frente al domo metálico. Estas puntas se pueden acercar o retirar respecto a la terminal de alto voltaje usando un motor, el cual se activa desde la consola de control del acelerador. Cuando existe un voltaje alto  $V$  en la terminal del acelerador, se genera un campo eléctrico muy intenso que se concentra en la punta de las agujas, lo cual produce la corriente de corona. Las puntas de corona están aisladas eléctricamente del tanque y se conectan a la placa de un bulbo electrónico del tipo “tetrodo”. Este elemento en electrónica es poco conocido por las nuevas generaciones, pero aún sigue teniendo gran utilidad en algunos usos especiales. Parte del SEV son dos “rejillas” colocadas en la línea del haz a la salida del imán selector de energía. En cada una de estas rejillas se induce un voltaje cuando el haz pasa cerca de estas. Cuando el haz pasa centrado la diferencia de voltaje es nula pero cuando pierde el centro de la línea se pierde el balance y aparece un voltaje mayor respecto a la rejilla, hacia donde el haz se acerca más. A través de un circuito electrónico, los voltajes de la rejilla de control se conectan a la “reja” del tetrodo y funciona como un circuito de “retroalimentación negativa”, lo cual produce variaciones pequeñas en la corriente de corona casi instantáneamente, lo que permite que la energía de los iones se mantenga constante.

#### II.4.2. El Imán de 90° selector de energía

Un electroimán es una componente típica en la línea de conducción del haz. El electroimán asociado al acelerador tiene 3 funciones: 1) desviar el haz un ángulo de 90° respecto a la dirección con la que sale del acelerador para dirigirlo hacia la cámara de experimentación, 2) medir en forma precisa la energía de las partículas del haz y 3) seleccionar los iones por su carga eléctrica y su masa. La figura II.13, muestra una fotografía del imán de 90°.



Figura II.13. Imán selector de energía de 90° junto con su fuente de voltaje, montados sobre la base giratoria.

El requerimiento de un analizador de energía de haz es debido a que los aceleradores electrostáticos no tienen una forma absoluta de medir el alto voltaje  $V$ , y por consiguiente la energía  $E$  de los iones.

La ecuación que relaciona la energía  $E$  del haz cuando es desviado por un campo magnético  $B$  producido por el electroimán, se conoce como la ley de Barber [Bygrave, 1960]:

$$BR = \frac{1}{qe} \sqrt{E + mc^2} \quad \text{II.4}$$

donde,  $R$  es el radio de curvatura de la trayectoria del haz dentro del imán,  $mc^2$  es la energía en reposo de las partículas del haz y  $q = ze$  con  $z = 1, 2, 3, \dots$ , es la carga eléctrica de las partículas del haz. Si

$\frac{E}{mc^2} \ll 1$  (caso no relativista), la ecuación anterior se reduce a:

$$BR = 144 \sqrt{\frac{mE}{z^2}} \quad (\text{Kilogauss} \cdot \text{centímetros}) \quad \text{II.5}$$

donde ahora las unidades son:  $m$  en u. a. m.,  $z = 1, 2, 3, \dots$ , y  $E$  en MeV. El valor de  $R$  se determina con métodos de calibración de aceleradores [Andrade, 2003]. El valor de  $R = 60.5$  cm fue determinado

para este imán, con el cual se puede calcular la constante  $k = \frac{z^2 R^2}{(144)^2 m}$ , la cual solo depende de la

masa  $m$  del ión. La relación entre  $E$  y  $B$  se puede describir:

$$E = k \cdot B^2 \quad [\text{MeV}] \quad \text{II.6}$$

Esta ecuación se usa para calcular el campo  $B$ .

## II.5. Circuito eléctrico equivalente para describir el funcionamiento de un acelerador Van de Graaff

En la figura II.11 se presentó el circuito equivalente de un acelerador Van de Graaff para describir la generación de alto voltaje  $V$ , producido por la carga eléctrica  $Q$ , debido a la integración de corriente de banda  $i_{banda}$ . Sin embargo, como se vio en las secciones anteriores, existen corrientes eléctricas que descargan el domo metálico, las cuales son: a) la corriente  $i_{col}$ , que se drena por las resistencias de columna, b) la corriente de haz  $i_{haz}$ , debida al flujo de iones que son generados en la fuente de iones y c) la corriente que se drena por las puntas de corona  $i_{cor}$ , que se usa para estabilizar el alto voltaje  $V$  de operación del acelerador. Mantener  $V$  constante ( $Q$  constante) implica que la corriente de entrada al domo, que es la transportada por la banda  $i_{banda}$ , sea igual a la suma de las corrientes de salida:  $i_{col}$ ,  $i_{cor}$  e  $i_{haz}$ . Lo anterior se puede expresar por la siguiente ecuación:

$$i_{banda} = i_{col} + i_{cor} + i_{haz} \quad \text{II.7}$$

El balance de estas corrientes se puede representar con el circuito equivalente, mostrado en la figura II.14.

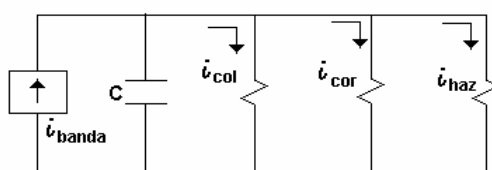


Figura II.14. Muestra un circuito eléctrico equivalente que representa el balance de las corrientes que descargan el domo metálico y mantienen constante el voltaje  $V$  del acelerador.

Un sistema hidromecánico es usado para representar la operación del acelerador a un voltaje constante, figura II.15. En este símil la cantidad de agua almacenada en el tinaco representa el voltaje  $V$ , el nivel de agua en el tinaco dependerá de las magnitudes de los 3 flujos de agua de descarga y del flujo de agua de subida. En éste diagrama se usó la misma notación que en el caso del acelerador para representar las corrientes: de corona  $i_{cor}$ , columna y haz. Si la corriente de corona  $i_{cor}$  disminuye

ligeramente, la carga  $Q$  en la terminal aumenta, por lo tanto, la energía de los iones del haz. Si por el contrario  $i_{cor}$  incrementa, la energía de los iones disminuirá.

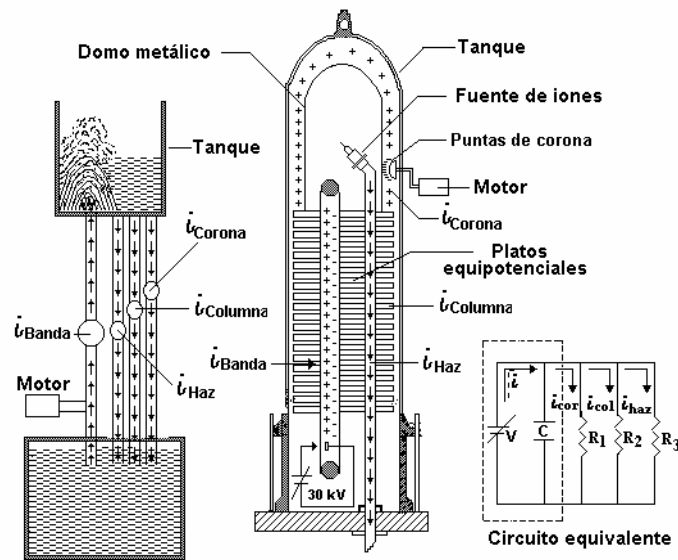


Figura II.15. Símil de un sistema hidráulico para representar la operación de un acelerador Van de Graaff.

## II.6. Detector de barrera superficial y electrónica asociada

La figura II.15 muestra el sistema de medición que se usa en experimentos típicos del empleo de las TAON. Una de las componentes básicas es un detector de barrera superficial, donde las partículas con carga eléctrica, que inciden en el volumen sensible de este, producen pulsos de voltaje cuya amplitud es proporcional a la energía  $E$  de cada una de las partículas. La amplitud de los pulsos a la salida del detector es del orden de algunos milivoltios y requiere de módulos electrónicos (pre-amplificador y amplificador) para amplificarlos linealmente y aumentar su amplitud a niveles de algunos voltios (máximo 10 voltios), con el objetivo de poder medir la amplitud de los pulsos usando una tarjeta electrónica, denominado “Sistema Analizador (Multicanal) de Altura de Pulsos”, la cual está acoplada a una computadora personal. Los resultados del experimento constituyen lo que se denomina “espectro de altura de pulsos” y se presenta como una gráfica en la que, el eje horizontal es la amplitud de voltaje máximo de los pulsos y el eje vertical es el número de pulsos. Este espectro se convierte en espectro de energía cuando se realiza la calibración del detector y que describimos en esta sección.

La figura II.16 es un diagrama del detector de barrera superficial (DBS) y el sistema electrónico asociado. Este sistema se denomina como espectrómetro de energía y es descrito con detalle en la literatura [Bygrave, 1970] y aquí solo se describe brevemente.

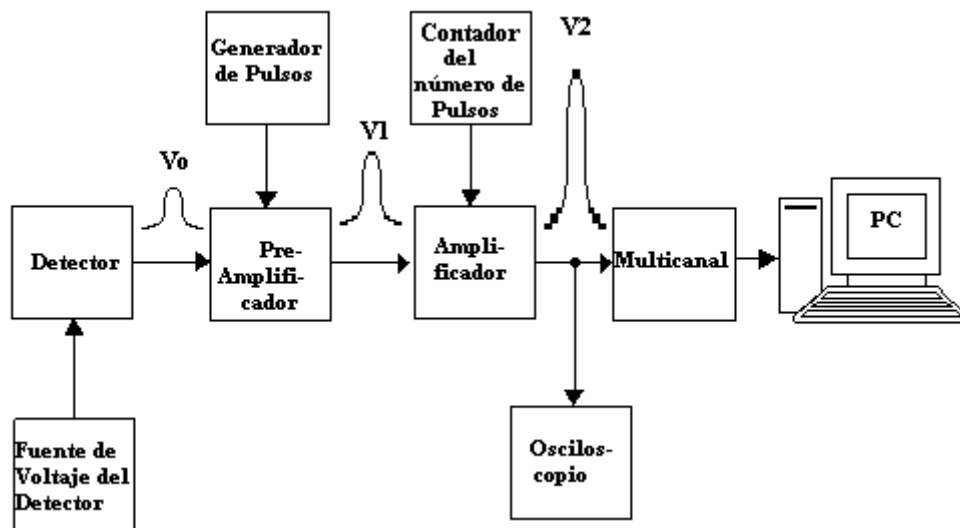


Figura II.16. El diagrama representa en forma esquemática la electrónica de pulsos de voltaje que se utiliza en la adquisición de datos en experimentos en el empleo de TAON.

El detector de barrera superficial eléctricamente es un diodo y está constituido principalmente por silicio. Cuando se usa este diodo como detector de radiación ionizante, el voltaje de operación es en el sentido de no conducción (o alta resistencia eléctrica). El diagrama de la figura II.16, indica la fuente de voltaje DC que se usa para “polarizar” el detector, i. e., establecer un campo eléctrico a través de los electrodos.

La forma geométrica del detector es de un cilindro en cuyas caras transversales se ponen los contactos eléctricos (electrodos), siendo uno de estos una película de oro con un espesor de  $\approx 500 \text{ \AA}$  y en el otro electrodo es una película delgada de aluminio. Un diagrama de un detector de barrera superficial se muestra en la figura II.17.

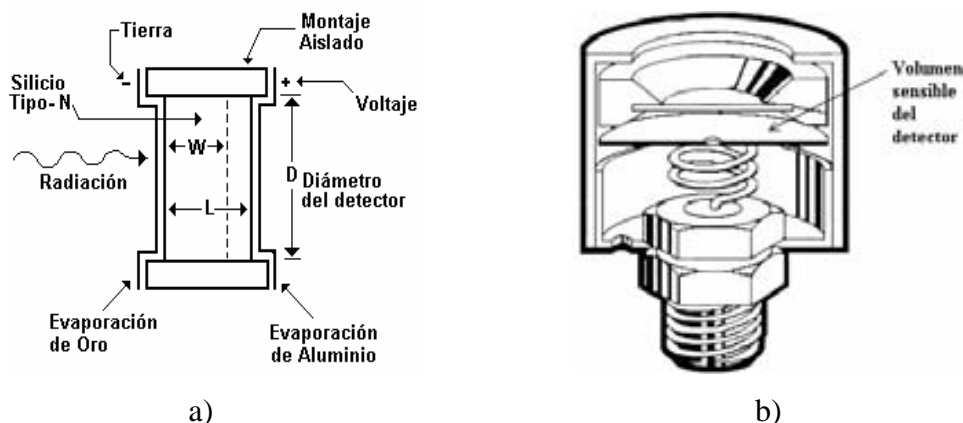


Figura II.17. a) Diagrama de un detector de barrera superficial de partículas y b) estructura mecánica del detector con el volumen sensible de oro.

El espesor del detector se selecciona según el tipo de partículas y su energía. Parte del diseño del experimento es seleccionar el espesor del detector de barrera superficial, para lo cual es necesario

calcular las posibles energías de las partículas que se pueden producir por el bombardeo de las muestras. Estos cálculos se realizan usando la ecuación I-14, que resume la teoría de las colisiones entre los iones incidentes y los núcleos blancos.

En la sección I.13.4 se definió el intervalo de energía como el espesor dentro del material en el cual una partícula pierde toda su energía. Usando la pérdida de energía, descrita por la potencia de frenamiento, es posible calcular el intervalo de energía de una partícula en un material. Usando estos cálculos se justifica al haber seleccionado un detector de 1000  $\mu\text{m}$  de espesor, que es suficiente para que en el detector pierdan toda su energía partículas  $\alpha$ , con energía  $\leq 45$  MeV y protones con energía  $\leq 12$  MeV.

La función principal del pre-amplificador es de acoplamiento de impedancias entre el detector y el amplificador. El pre-amplificador también forma los pulsos del detector por medio de un circuito de diferenciación.

El amplificador se caracteriza con un parámetro llamado “Ganancia”  $G$ , y se define como la razón entre las amplitudes del pulso de salida y el de entrada. El valor de  $G$  puede seleccionarse con un control (potenciómetro) y puede estar en el intervalo de 2.5 - 1500. Por ejemplo, si la ganancia  $G = 1000$  y los pulsos de entrada son de 1 mV, los pulsos de salida tendrán una amplitud de 1 voltio.

El sistema de análisis de amplitud de pulsos de voltaje se hace con una tarjeta electrónica que se acopla a una computadora personal. La tarjeta censa la amplitud máxima de cada pulso y las convierte a dígitos, convirtiendo señales analógicas a dígitos. Este es un “Sistema Multicanal de Análisis de Altura de Pulsos” (SMAAP). A la digitalización de los pulsos se les denota como número de “canal”,  $C$ , y son números enteros de la forma  $2^n$ . El número total de canales de la tarjeta, que se uso en esta tesis, fue de 2048 canales.

### **II.6.1. Calibración en energía del detector y el espectro de altura de pulsos**

A continuación se describe con cierto detalle las características de espectros de energías que se generan con el detector de barrera superficial.

Las partículas que se inciden al detector tienen diferentes energías  $E$ , por lo tanto, el detector producirá una distribución de pulsos eléctricos con diferentes amplitudes. La relación entre  $E$  y  $v_0$  es lineal. La amplitud de salida del pre-amplificador  $v_1$  es proporcional a  $v_0$ . La amplitud de los pulsos de salida  $v_2$



es proporcional a la ganancia  $G$ , seleccionada del amplificador y será proporcional a la energía  $E$  de cada partícula. El sistema multicanal de análisis de pulsos analiza pulsos con una tensión máxima  $v_2$  de 10 voltios, que convierte amplitud de pulsos a dígitos en el formato de  $2^n$ . A cada amplitud  $v_2$  se le asigna un dígito denominado canal  $C$ , por lo que pulsos de 10 voltios se clasifican con el número de canal 2048. A los Pulsos con valores de  $v_2 = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8$  y  $9$  voltios, el sistema les asignará los canales: 2, 4, 8, 16, 32, 64, 128, 256 y 512 respectivamente. El multicanal además de clasificar los pulsos por su altura, cuenta el número de estos. Esta información se presenta como una gráfica, donde el eje horizontal es el número de “canal” y el vertical es el número de pulsos correspondiente al canal.

La relación entre número de Canal  $C$  y energía  $E$ , se puede resumir analíticamente por relaciones de proporcionalidad ( $\sim$ ), dado que  $v_2 \sim v_1 \sim v_0 \sim E \sim C$ . Estas relaciones de proporcionalidad se pueden resumir analíticamente como:

$$E = bC + O \quad \text{II.8}$$

El parámetro  $b$  (energía/canal) lo selecciona el usuario a través de la ganancia  $G$  del amplificador. El parámetro  $O$  tiene unidades de energía y se le denomina como “offset”. La determinación de  $b$ , normalmente se hace usando fuentes radiactivas que emiten partículas  $\alpha$ , que se hacen incidir en el detector, ajustando así la ganancia  $G$  del amplificador. Tomando la energía de las partículas  $\alpha$  como referencia, se obtiene el valor de  $b$  y  $O$ . A este proceso se le llama “CALIBRACIÓN DE ENERGÍA DEL DETECTOR”.

La figura II.18, muestra un espectro de energía de calibración del detector, para el cual se uso una fuente triple de partículas  $\alpha$  cuyos elementos radiactivos son:  $\text{Pu}^{239}$ (5150 KeV),  $\text{Am}^{241}$ (5480 KeV) y  $\text{Cm}^{241}$ (5800 KeV), los números entre paréntesis son las energías del decaimiento más intenso del radioisótopo indicado. En este ejemplo la ganancia  $G$  se seleccionó para que los parámetros  $b$  y  $O$  tuvieran los siguientes valores:  $b = 7.82$  KeV/canal y  $O = 78$  KeV.

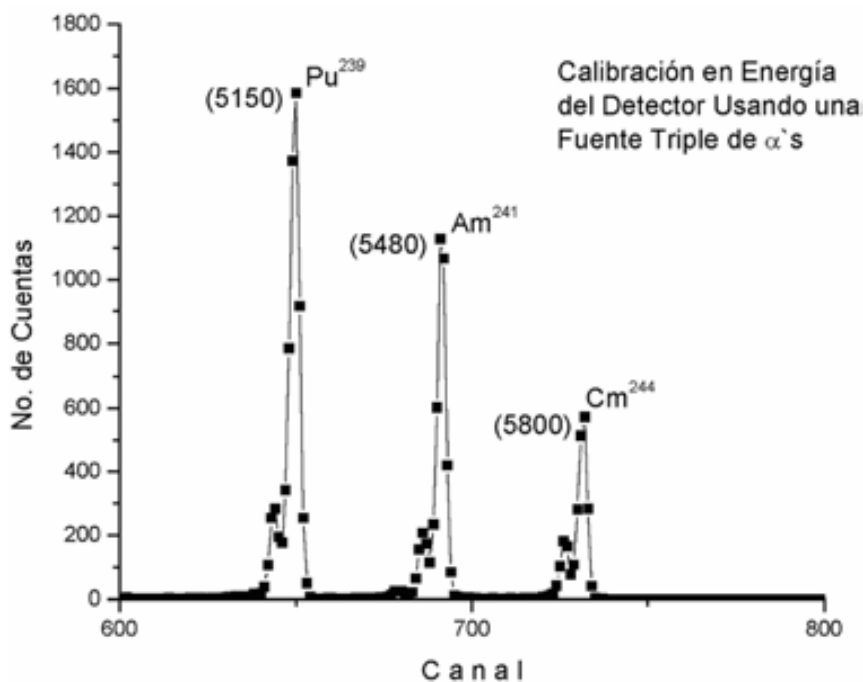


Figura II.18. Espectro de altura de pulsos para un detector de barrera superficial generado por la incidencia de partículas proveniente de una fuente triple de partículas  $\alpha$ .

## II.7. El Detector criogénico de Si(Li)

Se mencionó en el Capítulo I que una de las TAON usada en esta tesis es la denominada PIXE, en la cual las muestras bombardeadas con iones se producen rayos-X característicos de los átomos de la muestra. El detector de fotones y el pre-amplificador se enfrían a temperaturas de nitrógeno líquido (-195 °C) con el objeto de disminuir el “ruido electrónico” y mejorar la resolución en energía del sistema. Por lo tanto, al sistema se le denomina criogénico. El detector es un semiconductor y cuando un fotón es absorbido, en el volumen sensible del detector, se origina un pulso eléctrico cuya amplitud es proporcional a la energía del fotón. Los detectores de rayos-X se fabrican de silicio dopado con impurezas de litio y se les denota como Si(Li). Otro material que se llega usar para fabricar estos detectores es germanio hiperpuro, Ge(Hp). La diferencia principal de los detectores criogénicos comparados con los detectores de barrera superficial, es que los primeros tienen un espesor de algunos centímetros, mientras que los segundos sus espesores son de fracciones de milímetros.

Los mecanismos más importantes por lo cual los fotones son absorbidos en el detector son: 1) Efecto Compton, 2) Efecto fotoeléctrico y 3) Creación de pares. Solo los dos primeros fenómenos son importantes para fotones con energías menores de 1000 KeV y se describirán brevemente.

### II.7.1. Efecto Compton

Este fenómeno se describe como la colisión elástica del fotón con un electrón, lo cual se ilustra esquemáticamente en la figura II.19. El fotón se considera como una partícula con masa en reposo nula, energía cinética  $E_\gamma = h\nu$  y magnitud momento lineal  $p = h\nu/c$ , donde “h”, “c” y “v” son la constante de Planck, la velocidad de la luz y la frecuencia electromagnética asociada al fotón, respectivamente.

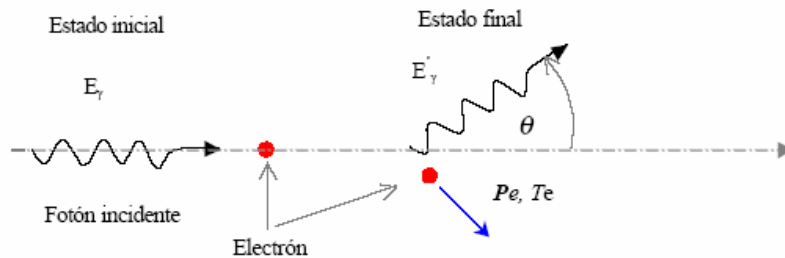


Figura.II.19. Representación esquemática del efecto Compton.

Usando las ecuaciones de conservación de energía y de momento lineal para una colisión elástica entre fotón y electrón, se puede deducir la energía  $E'_\gamma$  del fotón dispersado, al ángulo  $\theta$ , y la energía  $T_e$  del electrón dispersado, y son descritas por las siguientes ecuaciones:

$$E'_\gamma = \frac{E_\gamma}{1 + \frac{h}{m_0c}(1 - \cos \theta)} \quad \text{II.9}$$

$$T_e = E_\gamma - E'_\gamma \quad \text{II.10}$$

La energía máxima que puede obtener el electrón dispersado se le denomina como “el filo Compton” y ocurre cuando el ángulo  $\theta = 180^\circ$ . Esto se interpreta como una “colisión de frente” entre el fotón incidente y el electrón. Un resultado importante que se puede derivar de las dos últimas ecuaciones es que, por este efecto un fotón no le puede ceder toda la energía al electrón dispersado.

La sección transversal para el efecto Compton, que es proporcional a la probabilidad de que ocurra esta colisión, se deduce de la teoría electrodinámica cuántica y es descrita por una ecuación analítica [Arya, 1968]. Aquí solo mencionaremos que la probabilidad de dispersión Compton a 10 KeV representa solo el 1% de la probabilidad del efecto Fotoeléctrico, y es proporcional al número atómico del detector e inversamente proporcional a la energía de los fotones.

## II.7.2. Efecto Fotoeléctrico

El efecto consiste en que fotones incidentes sobre átomos de un material, con número atómico  $Z$  y energía “ $h\nu$ ”, son totalmente absorbidos por los electrones más ligados, preferentemente electrones de la capa K, la figura II.20, ilustra esquemáticamente este efecto. A estos electrones se les denomina como “fotoelectrones” y son expulsados del material con una energía  $T_f$  igual a la energía del fotón absorbido menos la energía de enlace  $\phi$ , denominada también como “función de trabajo”:

$$T_f = h\nu - \phi \quad \text{II.11}$$

La sección transversal para el efecto fotoeléctrico también se deduce de la electrodinámica cuántica, aquí solo mencionaremos que la probabilidad de que ocurra este fenómeno es proporcional a  $Z^5$  y su dependencia con la energía del fotón es proporcional a:  $1/(h\nu)^{7/2}$ . La absorción fotoeléctrica de rayos-X en silicio es el proceso predominante por debajo de los 50 KeV

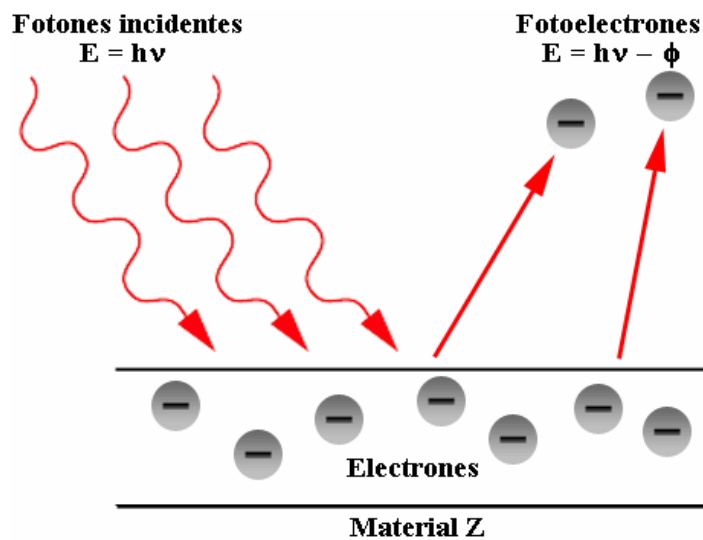


Figura II.20. Diagrama del efecto fotoeléctrico. Los fotones incidentes son absorbidos por los electrones del medio dotándoles de energía suficiente para escapar de éste.

# Capítulo III

## Software, desarrollo experimental y resultados del análisis de los materiales zeolíticos y arcillas

### III.1. Software para el análisis de espectros de energías

En este Capítulo se presentan espectros de energías producidos por el bombardeo de las muestras y el análisis de estos, a través de diferentes TAON, para medir la composición elemental de las zeolitas y arcillas. Un resumen del análisis de las muestras analizadas se presenta en la Tabla III.4 y también se presenta una discusión de los resultados.

Uno de los atractivos del uso de las TAON es que se han desarrollado programas de cómputo para el análisis de los espectros de energías. Los nombres de algunos de estos programas, usados por la comunidad que usa TAON, son: RUMP, WINDF, SIMNRA, SENRAS, GISA, RBX, ALEGRIA, etc. Algunos de los programas para el análisis de los espectros de rayos-X son: GUPIX, GEOPIXE, PIXAN, PIXEKLK, SAPIX, WINAXIL, WITSHEX, etc. Estos programas pueden ser adquiridos comercialmente.

En el laboratorio del Acelerador Van de Graaff de 5.5 MV se han comprado los derechos de uso de: SIMNRA, WINDataFurnace, GUPIX y GUPIXWIN.

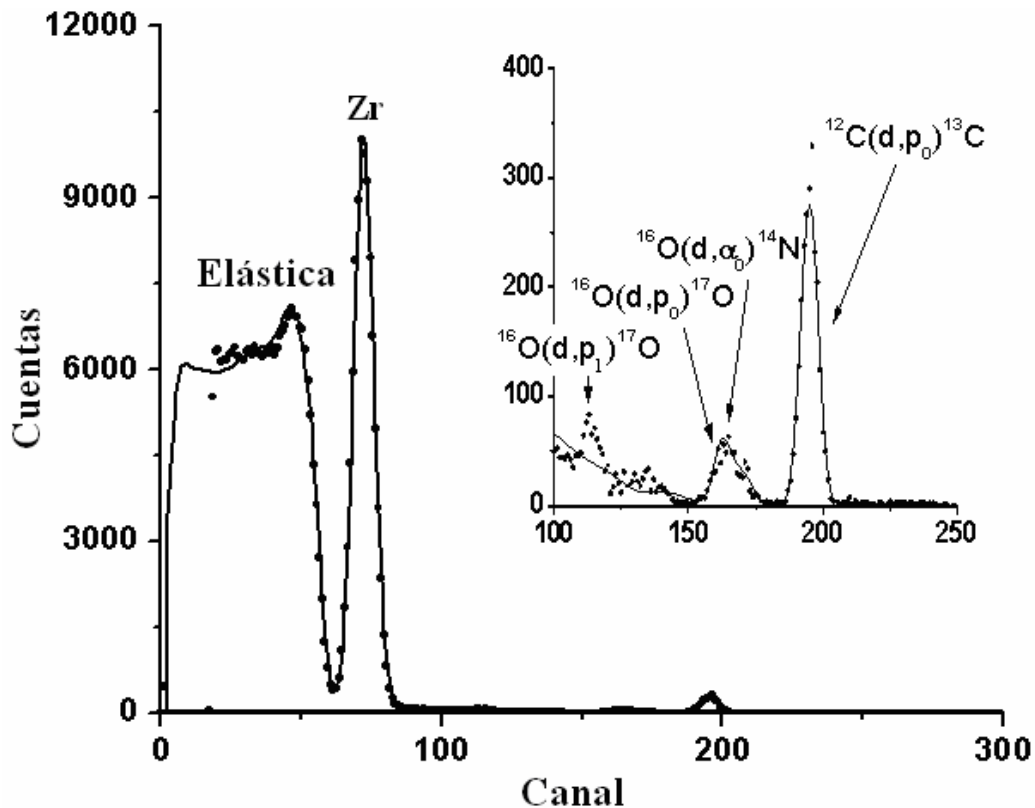
La mayoría de estos paquetes son programas de “simulación” a diferencia del programa WINDataFurnace que es un programa de ajuste, el cual en forma automática calcula las concentraciones atómicas de los elementos que constituyen la muestra. La calidad del ajuste se determina por el cálculo de  $\chi^2$ .

Para analizar los espectros se usaron los programas SIMNRA y GUPIXWIN, los que se describirán con algún detalle.

## III.2. El programa SIMNRA

Este paquete básicamente es un programa de “simulación” y fue desarrollado por Matej Meyer del Max-Planck-Institut für Plasmaphysik, en Garching, Alemania [SIMNRA, Home Page]. El paquete SIMNRA es mejorado frecuentemente y las actualizaciones se obtienen por Internet. Algunas TAON usadas con este paquete son: Rutherford Backscattering Spectrometry (RBS), Elastic Backscattering Spectrometry (EBS), Nuclear Reaction Analysis (NRA), Energy Recoil Detection Analysis (ERDA), etc.

La figura III.1, representa el espectro de energía experimental de una muestra (puntos negros). El espectro de energía es de una película delgada de óxido de zirconio dopada con iterbio que tiene, como contaminante, carbono.



La figura III.1. Simulación de una película de  $\text{ZrO}_x[\text{Yb}]$  producida sobre un sustrato de silicio. El espesor de la película y la estequiométrica se obtiene de la simulación. La gráfica chica muestra los intervalos donde se detectan las reacciones producidas.

El usuario introduce el espectro de energía como un archivo ASCII, cuya estructura es de dos columnas, siendo la primera: el número de “canal” y la segunda el número de cuentas/canal. Otra información que debe introducirse son las condiciones de cómo se realizó el experimento, las cuales son: partículas que

constituyen el haz (p, d,  $\alpha$ , etc.), su energía, la calibración de energía del detector y el producto del número total de partículas y el ángulo sólido del detector, la resolución en energía, así como el ángulo de dispersión  $\theta$ , en el cual se coloca el detector, etc. En la simulación del espectro el usuario crea teóricamente la estructura de un blanco. En el caso de que el blanco sea “grosso”, este se puede dividir en muchas capas (“layers” en el idioma inglés), cuyo espesor total se especifica en múltiplos de monocapas. La unidad de una monocapa es  $10^{15}$  átomos/cm<sup>2</sup>. En cada una de las capas se especifica la concentración atómica en % de los elementos que la constituyen.

En la figura III.2, a) se describen las condiciones experimentales, en b) como se crea la película y en c) el sustrato de silicio. En SIMNRA el sustrato se describe como un “blanco grosso” y se identifica como la capa 2, con un espesor muy grande.

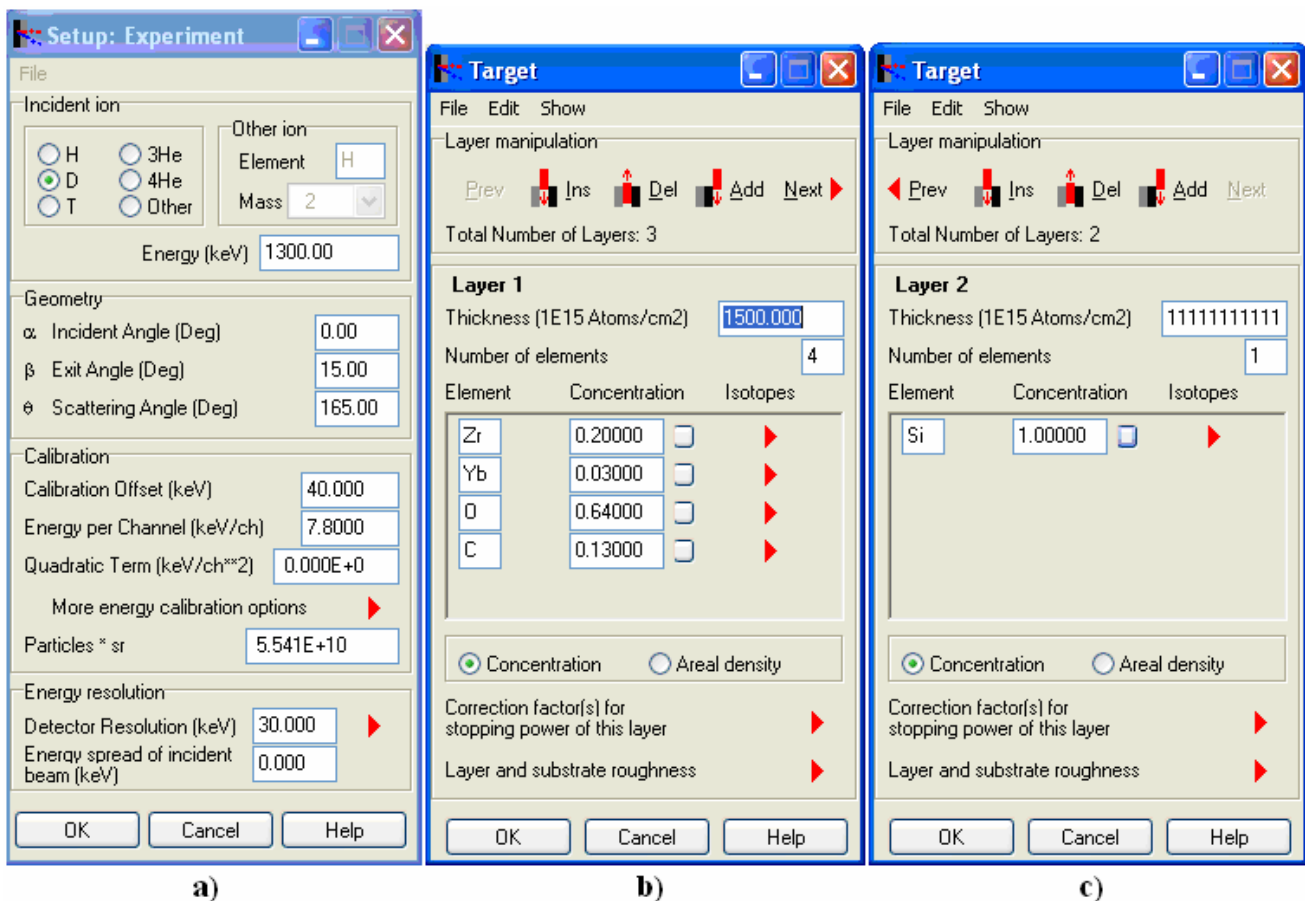


Figura III.2. Ventanas del programa SIMNRA en las que se introducen, a) los datos experimentales, b) el espesor de la película y las concentraciones de los elementos que “componen” esa capa y c) el sustrato como capa gruesa constituido por silicio.

El método de simulación es de prueba y error, el usuario propone una estructura de blanco y SIMNRA calcula un espectro teórico que se muestra como línea continua y se grafica sobre el espectro experimental para su comparación. La estructura del blanco que reporta SIMNRA es cuando existe una buena concordancia entre el espectro experimental y el calculado por el software.

### **III.3. El programa GUIXWIN**

GUIX y GUIXWIN son paquetes de software muy versátiles para el análisis de espectros PIXE para muestras que se pueden considerar blancos delgados, intermedios y gruesos. El programa se aplica cuando la producción de rayos-X se realiza por el bombardeo con haces de partículas cargadas (p, d,  $^3\text{He}$  o  $^4\text{He}$ ). La energía de los fotones generados por el bombardeo de la muestra es medida vía un detector criogénico Si(Li) o uno de germanio hiperpuro Ge(Hp). Estos softwares fueron desarrollados en la Universidad de Guelph, en Ontario, Canada. Originalmente GUIX se escribió para el sistema DOS pero ya fue sustituido por GUIXWIN, el cual mantiene la mayor parte de las características del programa original pero ahora para el sistema operativo Windows [GUIX, Home Page].

PIXE es una técnica de análisis multielemental y los espectros son usualmente complejos, ya que cada elemento origina uno o varios picos debido a las líneas de emisión de rayos-X. Esos picos pueden ser descritos analíticamente por una función gaussiana y generalmente están sobre un fondo de energía continuo. Este fondo de fotones ha sido explicado y es discutido en la literatura [Johansson, 1995]. La figura III.3, representa un espectro típico de PIXE.



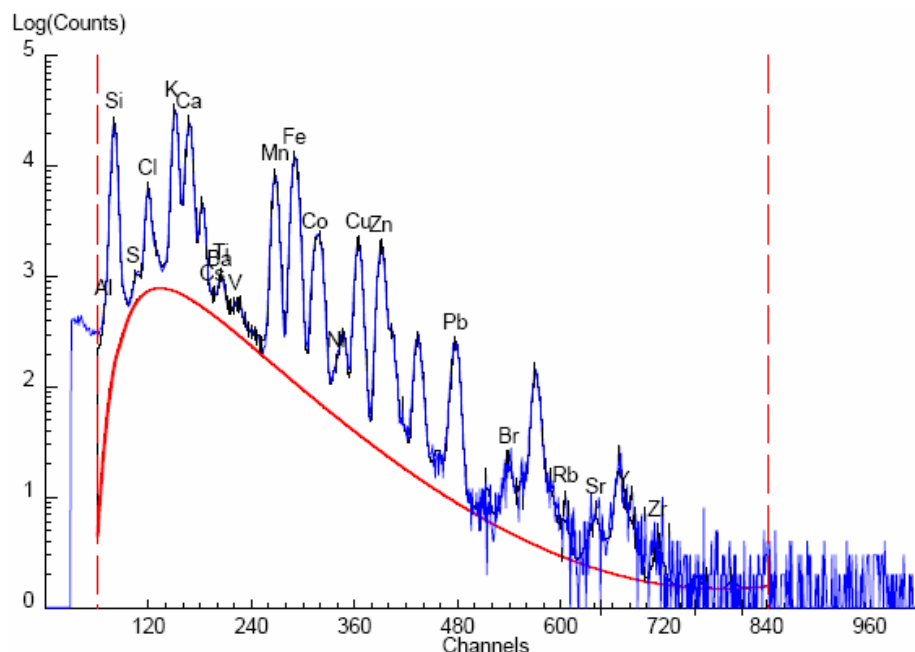


Figura III.3. Espectro típico de PIXE producido de bombardear vidrio con protones de 1 MeV  
 Los picos de los elementos que constituyen a la muestra son indicados.

Para lograr cuantificar las concentraciones elementales de una muestra, a partir de este espectro, es necesario determinar el fondo y restarlo para calcular el área neta de cada uno de los picos. Cada pico corresponde a una línea principal de emisión de las capas K, L o M. Finalmente con las áreas, el programa extrae las intensidades de los picos y las convierte a concentraciones elementales.

El usuario del programa GUPIXWIN define las condiciones de cómo se realizó el experimento, es decir, tipo de partícula del haz, energía, geometría de detección, tipo de blanco (delgado, intermedio o grueso), tipo de detector y su ángulo sólido, la eficiencia de detección de fotones, calibración en energía del detector, “filtros” entre la muestra y el detector, la carga eléctrica integrada del haz sobre la muestra, etc. Con el programa se pueden obtener las concentraciones mayoritarias de la muestra y también las concentraciones de los elementos a nivel de trazas. Las unidades de las concentraciones de los elementos a nivel de trazas se reportan en  $\mu\text{g}/\text{gr}$  (ppm) y para elementos mayoritarios en % en peso.

El bombardeo de las muestras puede realizarse al vacío o con un haz externo (haz al aire). La figura III.4, representa esquemáticamente el sistema de PIXE para el bombardeo de la muestra en la atmósfera. Una película delgada de Kapton o aluminio se usa contener el vacío entre la línea de transporte de haz y la atmósfera. En esta tesis se usó un haz externo.

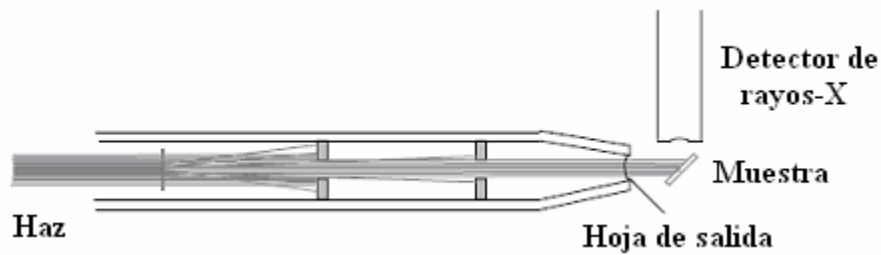


Figura III.4. Configuración para haz externo en PIXE.

Para análisis de las muestras por PIXE normalmente se bombardea un material estándar (patrón de calibración), del cual las concentraciones son conocidas y certificadas. Estos estándares se pueden adquirir en el Organismo Internacional de Energía Atómica [OIEA, Home Page] o en el National Institute of Standards and Technology [NIST, Home Page]. Un criterio para seleccionar el estándar es que debe ser similar a las muestras que se van analizar.

En este trabajo usamos como material estándar el denominado “Buffalo” cuyos elementos y concentraciones se muestran en la Tabla III.1, y la figura III.5, muestra el espectro de PIXE para este estándar.

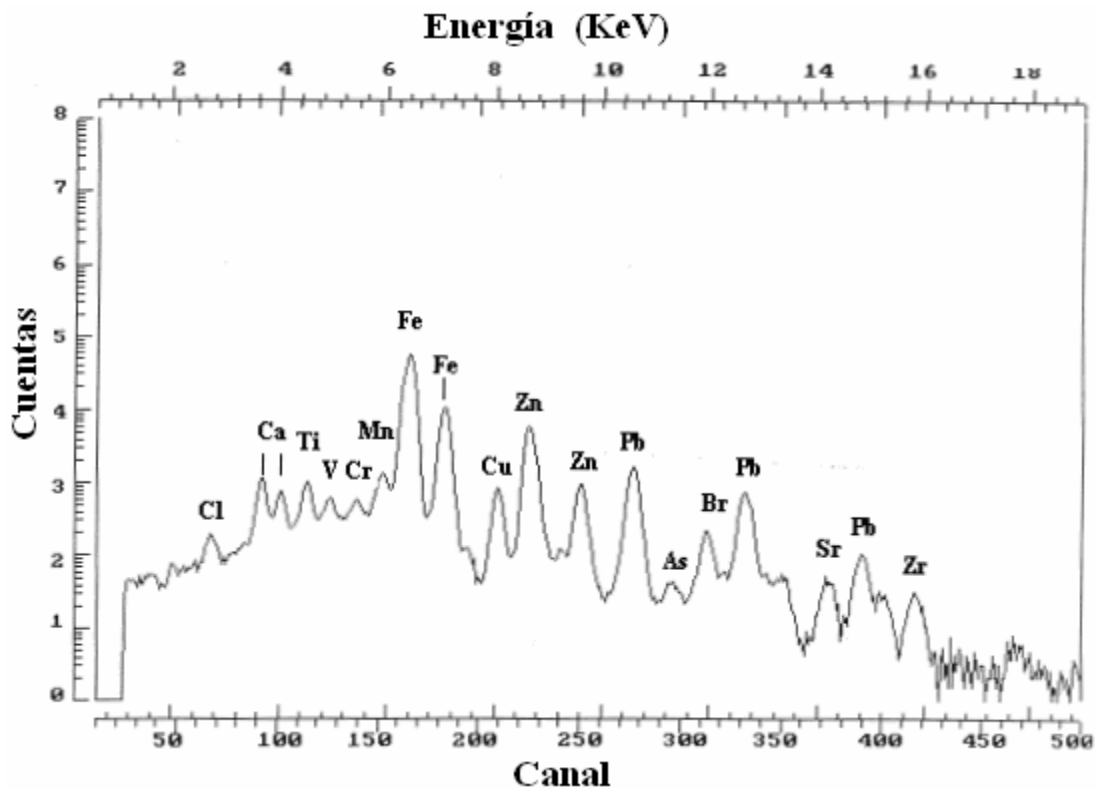


Figura III.5. Espectro PIXE del estándar Buffalo, con un filtro de Al de 38  $\mu\text{m}$  de espesor y un detector Le(Ge)

**TABLA III.1**  
**Concentraciones del estándar Buffalo, [www.nist.gov/](http://www.nist.gov/)**

Elemento	Concentración % wt	Elemento	Concentración µg/gr (ppm)	Elemento	Concentración µg/gr (ppm)	Elemento	Concentración µg/gr (ppm)
<b>Al</b>	5.80	Ag	<2.0	Ga	14.0	Sc	11.0
<b>Si</b>	29.0	As	23.0	La	28.0	Sr	130.0
<b>Ca</b>	2.70	Ba	390.0	Li	43.0	Th	7.0
<b>Fe</b>	4.10	Be	2.0	Mn	560.0	V	85.0
<b>K</b>	1.90	Bi	<10.0	Mo	<2.0	Y	23.0
<b>Mg</b>	1.20	Cd	3.0	Nb	14.0	Yb	2.0
<b>Na</b>	0.59	Co	16.0	Nd	25.0	Zn	430.0
<b>P</b>	0.10	Cr	140.0	Ni	43.0		
<b>Ti</b>	0.26	Cu	87.0	Pb	140.0		

### III.4. Ejemplos de espectros de zeolitas analizadas con diferentes TAON

Ya se mencionó que el objetivo de esta tesis es la determinación de las concentraciones del mayor número de elementos presentes en las zeolitas y las arcillas estudiadas. Sin embargo, este objetivo no se puede lograr con el uso de una sola TAON, por lo que fue necesario usar una combinación de diferentes métodos, bombardeando las muestras con diferentes haces. Las TAON utilizadas y los diferentes haces empleados, fueron:

- a) RBS usando un haz de  $^3\text{He}^+$  de energía de 2000 keV
- b) RBS/NRA usando un haz de  $^2\text{H}^+$  de energía de 1300 keV
- c) PIXE usando un haz externo de  $^1\text{H}^+$  con energía de 3000 keV
- d) SEM-EDS usando un haz de  $e^-$  con energía de 20 keV.

Estrictamente hablando PIXE y SEM-EDS no son TAON porque el bombardeo no produce fenómenos directamente relacionados con los núcleos atómicos, pero la metodología experimental es similar.

La experiencia acumulada usando diferentes TAON es: a) la sensibilidad de RBS es buena para la detección de elementos “pesados” y es pobre para elementos “ligeros”, b) NRA es muy sensible para

determinar elementos tales como C, N y O, usando un haz de deuterio. c) PIXE y SEM-EDS son sensibles para determinar concentraciones de elementos a nivel de trazas y concentraciones muy bajas, en niveles del %.

A continuación se presentan algunos ejemplos de los espectros analizados con diferentes TAON.

### III.4.1. El método RBS

La figura III.6, representa un espectro típico (puntos) de una zeolita bombardeada con un haz de  $^3\text{He}^+$  de energía 2000 keV, el detector de barrera superficial se situó a un ángulo  $\theta = 165^\circ$ . La línea sólida es la simulación del espectro usando el programa SIMNRA, con el cual se obtuvo la concentración atómica en % de la muestra. El programa puede mostrar la contribución parcial de cada uno de los elementos del blanco, tal como se indica en la figura.

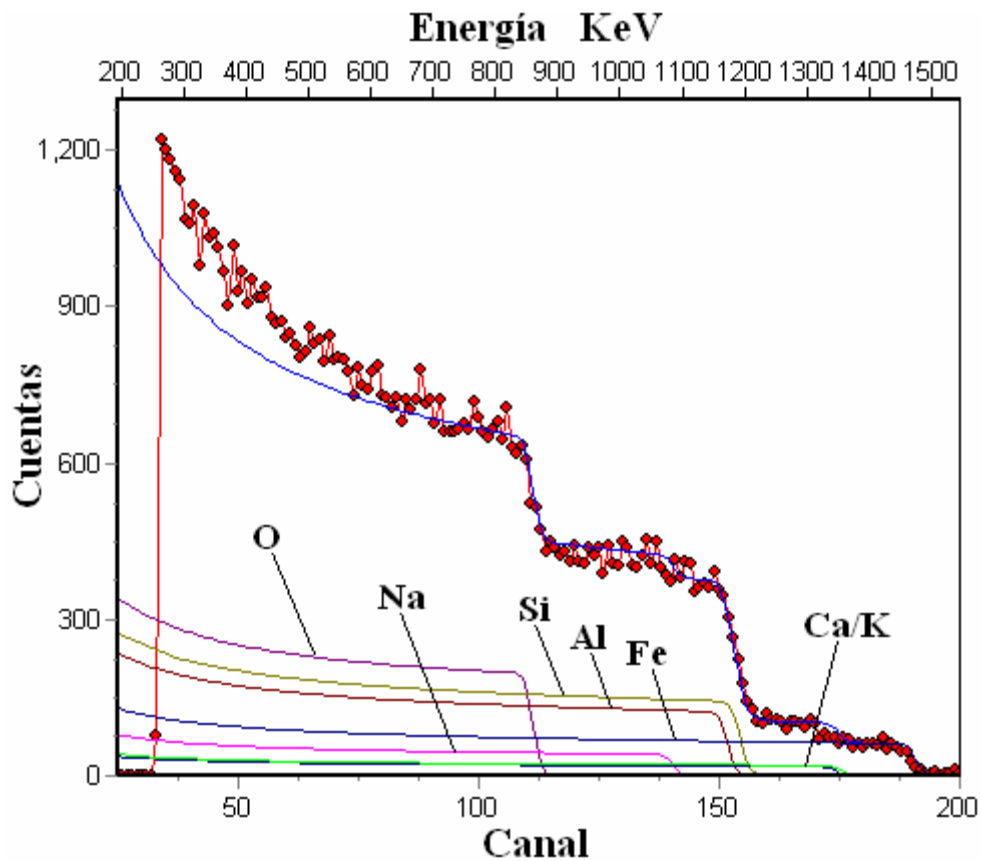


Figura III.6. Espectro RBS obtenido de bombardear una zeolita con un haz de  $^3\text{He}^+$  de energía 2 MeV, con  $\theta = 165^\circ$ . La línea sólida sobre el espectro es la suma de las contribuciones parciales de Si, O Al, Na, Fe, Ca/K, y Fe.

La simulación del espectro se hizo usando secciones RBS (ver eq. I.4) que describen la dispersión elástica de los proyectiles del haz con los núcleos. Las concentraciones de los elementos mayoritarios de las muestras son: O, Al y Si. Otros elementos con menor concentración son: Na, Ca/K y Fe, sin embargo, la precisión de RBS es pobre para la cuantificación de estos elementos por tener concentraciones bajas (~%). Para la determinación de la concentración de estos elementos con una mejor precisión fue necesario usaron otras TAON, y se presentan posteriormente.

En la figura III.7, se presentan los parámetros usados para la simulación del espectro. La zeolita es representada como un blanco grueso descrito por solo una monocapa con un espesor de  $1.0 \times 10^{22}$  átomos/cm<sup>2</sup> y las concentraciones de los elementos usados: O, Na, Al, Si, Ca/K y Fe.

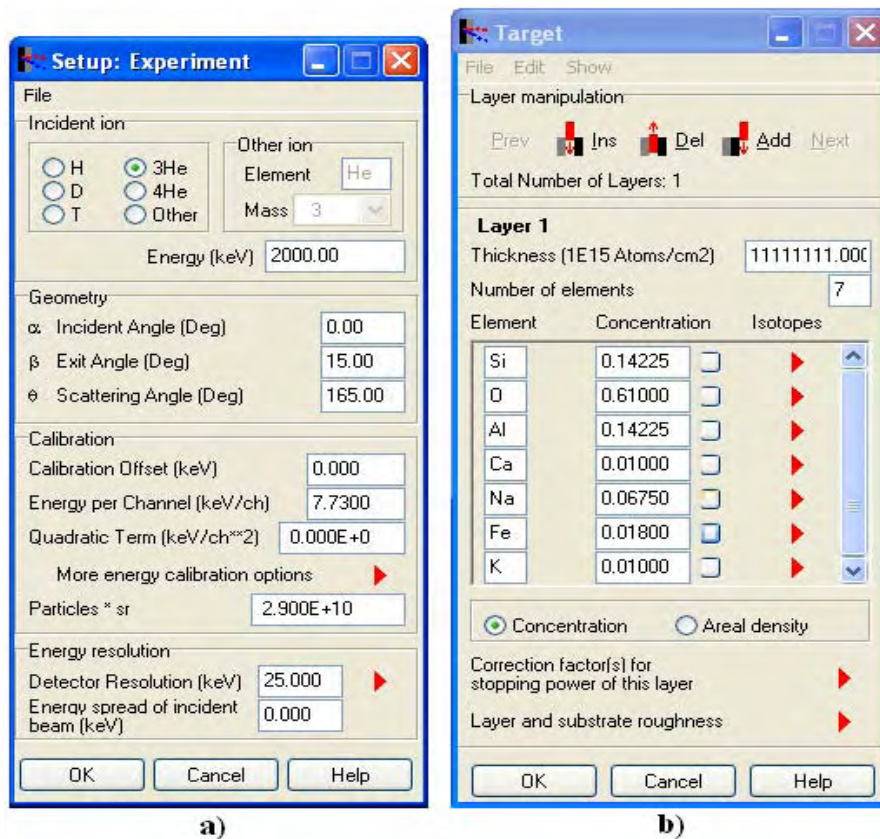


Figura III.7. Configuración en el bombardeo de una zeolita con un haz de  $^3\text{He}^+$  con, a) los datos experimentales y, b) los elementos que componen esa capa.

### III.4.2. El método RBS/NRA

La figura III.8, representa un espectro típico (puntos rojos) de la misma zeolita analizada con RBS, pero ahora bombardeada con un haz de  $^2\text{H}^+$ , con energía de 1300 KeV. El detector de barrera

superficial también se colocó a un ángulo  $\theta = 165^\circ$ . En el espectro experimental se pueden identificar dos regiones: 1) la región RBS de energía baja (canales 0-150), generada por la dispersión elástica de los deuterones por los núcleos de Si, Al, y O, y 2) la región de RN de energía alta (canales 150- 400), que corresponde a partículas producidas por las siguientes reacciones nucleares exoenergéticas:  $^{12}\text{C}(\text{d}, \text{p}_0)^{13}\text{C}$ ,  $^{16}\text{O}(\text{d}, \text{p}_0)^{17}\text{O}$ ,  $^{16}\text{O}(\text{d}, \text{p}_1)^{17}\text{O}$  y  $^{16}\text{O}(\text{d}, \alpha)^{14}\text{N}$ . SIMNRA calcula simultáneamente (línea sólida) las regiones RBS y RN.

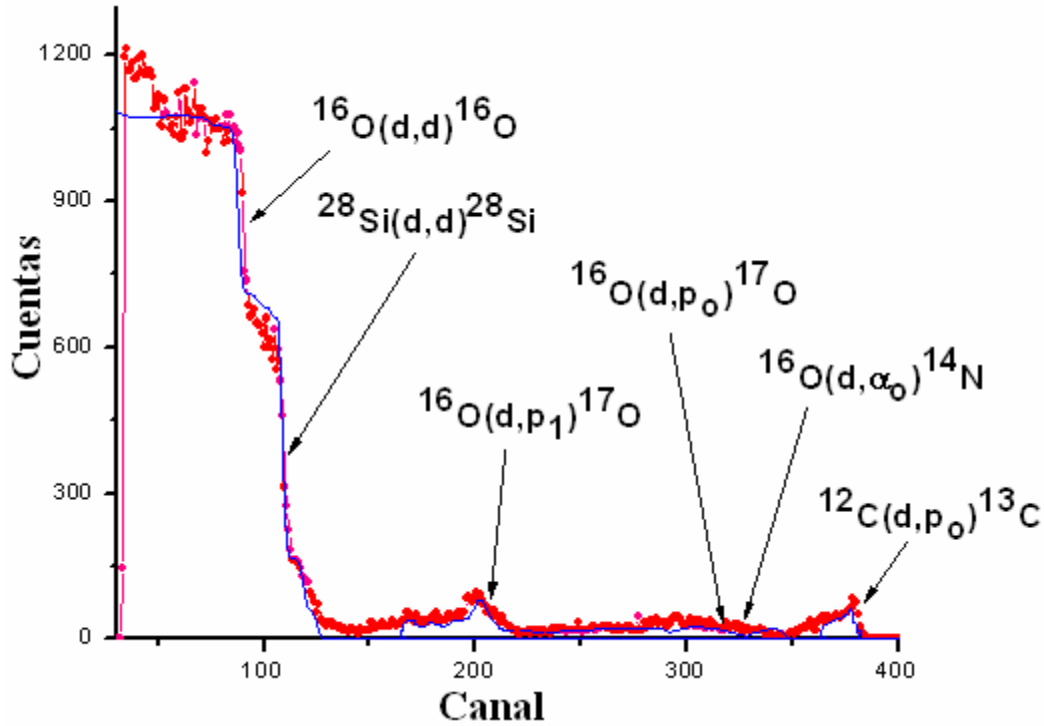


Figura III.8. Espectro de una zeolita bombardeada con un haz de deuterio de energía de 1300 KeV, con  $\theta = 165^\circ$ . Las reacciones nucleares identificadas en el espectro son indicadas, lo mismo que la región de dispersión elástica.

Se detectó la presencia de C en la zeolita a través de RN. Es importante hacer notar que con el haz de  $^3\text{He}$  no fue posible identificar la contribución de C debido a que la sección RBS de  $^3\text{He}+\text{C}$  es relativamente pequeña y además su concentración es del orden del %. Las concentraciones de C y O pueden determinarse por simulación del espectro usando las secciones diferenciales de RN, que fueron obtenidas de Internet en la dirección [www-nds.iaea.org/ibandl/](http://www-nds.iaea.org/ibandl/). Las figuras III.9 y III.10, son gráficas de las secciones transversales de,  $^{16}\text{O}(\text{d}, \text{p}_0)^{17}\text{O}$ ,  $^{16}\text{O}(\text{d}, \text{p}_1)^{17}\text{O}$ ,  $^{16}\text{O}(\text{d}, \alpha)^{14}\text{N}$  y  $^{12}\text{C}(\text{d}, \text{p}_0)^{13}\text{C}$ , que fueron utilizadas en este trabajo.

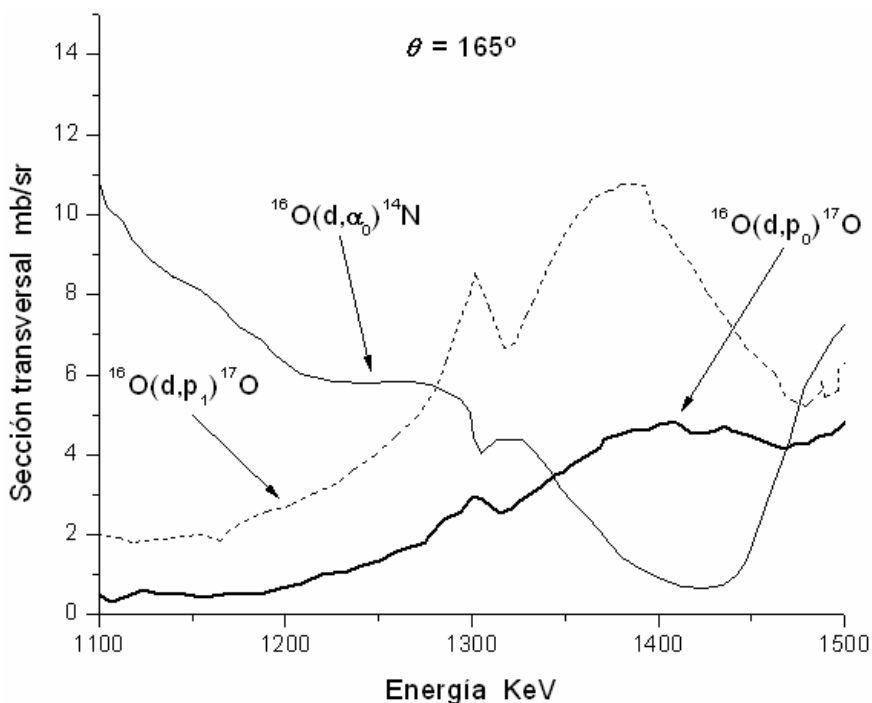


Figura III.9. Representación de la  $\frac{d\sigma}{d\Omega}$  para  $^{16}\text{O}(d, p_0)^{17}\text{O}$ ,  $^{16}\text{O}(d, p_1)^{17}\text{O}$  y  $^{16}\text{O}(d, \alpha_0)^{14}\text{N}$  con  $\theta=165^\circ$  y energía de bombardeo de 1100 - 1500 KeV, [Kim H. C. et al., 1964 y G. Amsel, 1964].

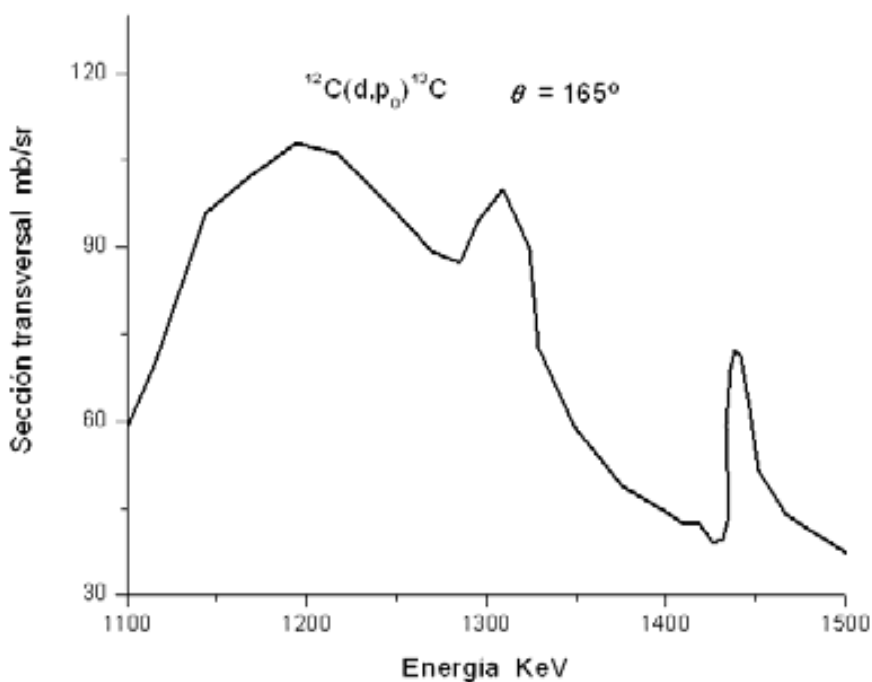


Figura III.10. Representación de la  $\frac{d\sigma}{d\Omega}$  de  $^{12}\text{C}(d, p_0)^{13}\text{C}$ , con  $\theta=165^\circ$  y energía de bombardeo 1100 - 1500 KeV [Kashy E. et al., 1964 y Amsel G. 1960].

Las imágenes en la figura III.11 a) representan los parámetros experimentales usados para la simulación del espectro y b) representa los parámetros usados para la simulación de la zeolita, la cual

se consideró como un blanco grueso descrito por solo una monocapa de espesor de  $2.13 \times 10^{15}$  átomos/cm<sup>2</sup>.

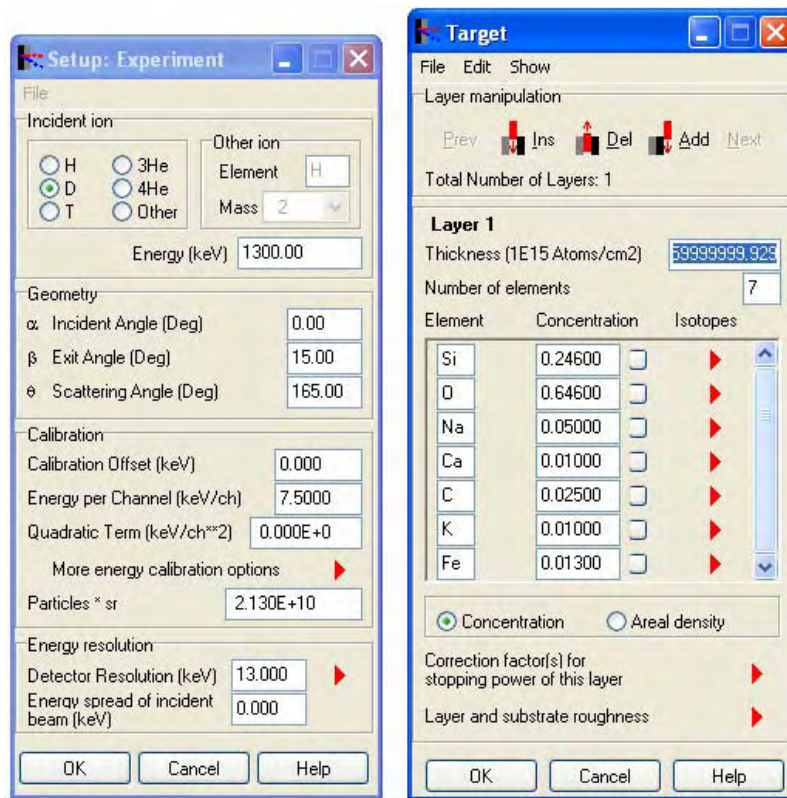


Figura III.11. Parámetros usados para la simulación de una zeolita con un haz de  $^2\text{H}^+$ : a) los datos experimentales y, b) las concentraciones en % atómico de los elementos que constituyen el blanco representados por una capa “gruesa”.

Las concentraciones de los elementos obtenidos con la simulación del espectro de RBS usando el haz de  $^3\text{He}^+$  se usaron para simular la región de energía baja del espectro. Es importante hacer notar que la simulación de la región RBS se podría haber realizado suponiendo que el blanco está constituido solo por Si y O. Esto se debe a que el haz de deuterio no tiene la resolución en masa para distinguir Al y Si, tampoco se pueden diferenciar las contribuciones de Ca/K y Fe. La explicación de esta limitación de esta técnica se debe a que el factor cinemático [eq. I.11], para estos elementos es muy cercano y las energías de los deuterones dispersados, por estos núcleos, son muy cercanas y las diferencias en energías son mucho menores con respecto a la resolución en energía del detector de barrera superficial

Como se mencionó el método RBS/NRA es muy sensible para la determinación de las concentraciones de O y C. La determinación de las concentraciones de O está sobreestimada, ya que se obtiene por RBS y RNA.



### III.4.3. El método PIXE

La figura III.12, representa un espectro típico PIXE de una zeolita bombardeada con un haz externo de protones con 3000 KeV de energía. Un detector criogénico Le(Ge) de germanio hiperpuro sensible a energía baja de rayos-X, fue usado para medir el espectro. El detector se colocó a un ángulo de  $90^\circ$  respecto a la dirección del haz. La normal de las muestra bombardeadas tenían un ángulo de  $45^\circ$  respecto a la dirección del haz. Un filtro de aluminio de  $38 \mu\text{m}$  de espesor fue colocado frente al detector para atenuar rayos-X provenientes de K y Ca, y así reducir la distorsión en el espectro por apilamiento de pulsos (pile-up). Un detector de barrera superficial puesto a  $\theta = 176^\circ$  (geometría Cornell) fue usado simultáneamente en los experimentos PIXE para medir el espectro de energía de los protones retrodispersados y deducir la carga total del haz en cada medición. En el espectro pueden observarse picos de los siguientes elementos identificados: K, Ca, Ti, Mn, Fe, Zn, Rb, Sr, Zr. En otras muestras se identifican además de los elementos anteriores: V, Cr y Pb.

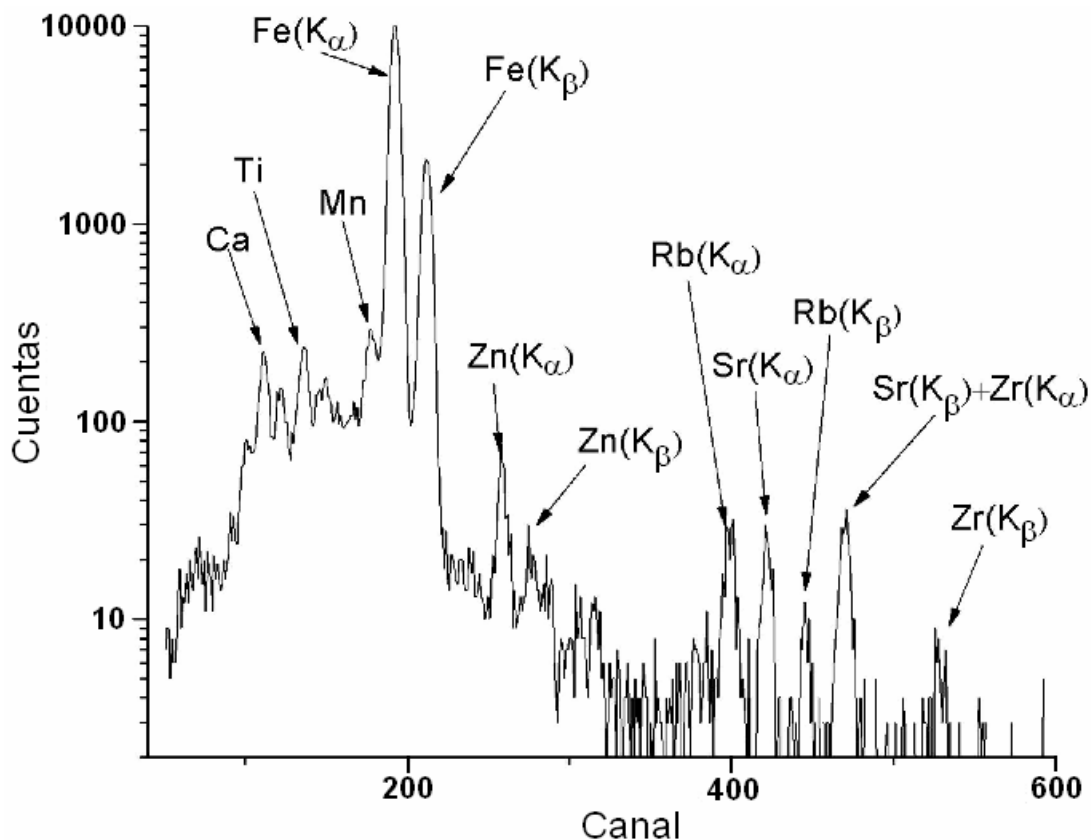


Figura III.12. Espectro de una zeolita bombardeada con un haz externo de  $^1\text{H}$  de energía 3000 KeV, con  $\theta = 90^\circ$ . Los elementos identificados son indicados por medio de la calibración (Buffalo).

La Tabla III.2, indica las concentraciones de los elementos de la zeolita que se identificaron por el análisis, en unidades de  $\mu\text{g}/\text{gr}$ .

**TABLA III.2**

**Resultado de las concentraciones del espectro analizado con PIXE**

Elemento	Concentración $\mu\text{g}/\text{gr}$ (ppm)	Elemento	Concentración $\mu\text{g}/\text{gr}$ (ppm)	Elemento	Concentración $\mu\text{g}/\text{gr}$ (ppm)
S	597	Mn	97	Ga	23
K	8967	Fe	4735	As	0
Ca	632	Co	41	Rb	41
Ti	97	Ni	6	Sr	6267
V	49	Cu	14	Zr	162
Cr	0	Zn	62	Pb	0

**III.4.4. El método SEM-EDS**

Los microscopios de barrido (SEM, Scanning Electron Microscope, en el idioma inglés) además de usarse para tomar imágenes de las muestras en una pequeña área (del orden de algunas  $\mu\text{m}^2$ ), se pueden usar también para obtener la composición elemental de donde se generó la imagen. Estos instrumentos disponen de un detector criogénico de rayos-X Si(Li) y los espectros de fotones son idénticos a los obtenidos con el sistema de PIXE. El uso de esta técnica analítica se abrevia como SEM-EDS.

La diferencia básica entre SEM-EDS y PIXE es la forma de excitación de las muestras para generar los rayos-X característicos de la muestra. En el primer caso se usa un haz de electrones de energía baja y en el segundo caso, como ya se mencionó, la excitación se hace a través de bombardeo con iones principalmente protones.

El sistema SEM-EDS, del laboratorio de microscopia del IFUNAM (JEOL modelo 5600LV), se utilizó para el análisis complementario de las zeolitas y arcillas. En la figura III.13, se muestra un espectro de energía de fotones para una zeolita analizada. La energía de los electrones fue de 20 KeV, por lo que los electrones penetran solo algunas micras de la muestra

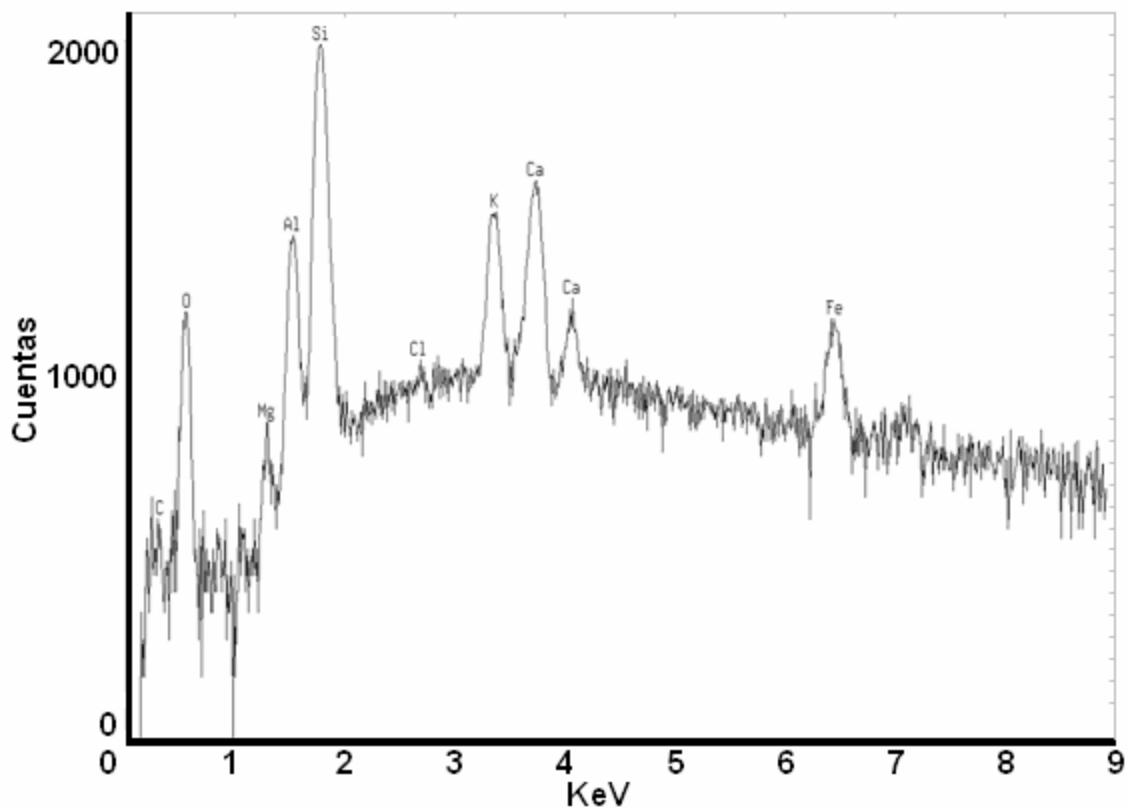


Figura III.13. Espectro de rayos-X de una zeolita medido con el sistema SEM-EDS. La energía del haz de electrones fue de 20 KeV y el haz barrió la muestra en una área de 500 x 500  $\mu\text{m}$ .

La Tabla III.3, muestra el reporte de las concentraciones del análisis de la zeolita, que se hace en unidades de % atómico y % en peso. El programa normaliza las concentraciones al 100% de solo los elementos detectados.

**TABLA III.3**

**Reporte de las concentraciones del espectro analizado con SEM-EDS**

<b>Elemento</b>	<b>% Atómico</b>	<b>% en Peso</b>
<b>O</b>	33.59	20.22
<b>Mg</b>	0.42	0.38
<b>Al</b>	4.24	4.31
<b>Si</b>	37.05	39.16
<b>K</b>	6.85	10.08
<b>Ca</b>	11.08	16.72
<b>Fe</b>	3.64	7.65
<b>Cl</b>	0.08	0.11
<b>C</b>	3.04	1.37
<b>Total</b>	100.00	100.00

Es importante mencionar que el software utilizado en el SEM-EDS no puede ser modificado por el usuario y en general las concentraciones reportadas de las muestras analizadas se consideran como reales. Posteriormente discutiremos algunas diferencias en las concentraciones de las muestras usando SEM-EDS y PIXE.

Puede observarse en el espectro de la figura III.11 que SEM-EDS es sensible para medir concentraciones de elementos ligeros tales como C, O, Mg y Al. Estos elementos no fueron detectados por el sistema PIXE. Una explicación de estas diferencias es que con SEM-EDS, el bombardeo se hace en vacío y no existe ninguna película que atenué los rayos-X de energías bajas que inciden al detector. Otra diferencia entre los espectros SEM-EDS y PIXE es que en el primer método no son detectados elementos más pesados que el Fe.

### III.5. Resumen y discusión de los resultados del análisis de las muestras

La tabla III.4 muestra la comparación de las concentraciones elementales de las 7 muestras analizadas usando la combinación de los métodos: RBS, RBS/NRA, PIXE y SEM/EDS. Las muestras M1, M2 y M3 fueron zeolitas naturales, M4 (K10) y M5 (Taff) fueron zeolitas naturales modificadas, y M6 y M7 fueron arcillas.

El tratamiento al que fueron sometidas las zeolitas M4(K10) y M5(Taff), consistió en calcinarlas a 800 °C por seis horas, con el fin de eliminar la materia orgánica, después se lavaron con agua acidulada (solución de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> al 10%). Luego se vuelven a calcinar a 700 °C por cuatro horas y se pasan por una malla 100, para eliminar los grumos. Al final si la zeolita tiene un ph ≤4, es indicativo de que ya esta lista. El tratamiento es con el fin de crear sitios ácidos y poder usar la zeolita como catalizador en reacciones de síntesis orgánica.

**TABLA III.4**  
**CONCENTRACIONES ELEMENTALES DE ZEOLITAS Y ARCILLAS**

<b>Z</b>	<b>Zeolitas Naturales</b>			<b>Zeolitas Naturales Modificadas</b>		<b>Arcillas</b>	
	<b>M1</b>	<b>M2</b>	<b>M3</b>	<b>M4</b>	<b>M5</b>	<b>M6</b>	<b>M7</b>
<b>C (%)</b>	2.2	3.2	3.2	3	1.7	3.2	3.1

<b>O (%)</b>	58.2	58.7	58.9	60	58.9	58.2	57.6
<b>Mg (%)</b>	0.34	0.38	0.16	0.26	0.42	nd	0.54
<b>Al (%)</b>	3.2	2.8	3	3	2.9	3	2.8
<b>Si (%)</b>	24.5	24.8	25.6	27.6	25.8	24.2	27.9
<b>S (%)</b>	0.059	0.36	0.13	nd	4.2	0.74	0.51
<b>Cl (%)</b>	nd	0.11	nd	nd	nd	nd	0.42
<b>K</b>	9904	12019	15609	3292	16642	1246	2288
<b>Ca</b>	7917	4011	5767	1463	8917	1806	6219
<b>Ti</b>	641	954	1189	2756	2772	172	477
<b>V</b>	52	83	19	89	289	83	88
<b>Cr</b>	nd	nd	nd	46	61	nd	nd
<b>Mn</b>	nd	68	308	36	270	17	0
<b>Fe</b>	7316	9065	15558	16891	34498	9858	10452
<b>Co</b>	41	47	21	0	36	35	0
<b>Ni</b>	nd	nd	nd	nd	20	21	nd
<b>Cu</b>	14	13	5	nd	14	27	12
<b>Zn</b>	51	51	88	33	85	88	91
<b>Rb</b>	38	19	197	67	162	nd	7
<b>Sr</b>	5100	405	238	46	450	167	318
<b>Zr</b>	162	101	413	440	158	62	68
<b>Pb</b>	nd	nd	nd	nd	30	nd	nd

Las unidades de las concentraciones de los elementos: C, O, Mg, Al, Si, S y Cl están en % en peso.

Las unidades de las concentraciones de los otros elementos están en  $\mu\text{g}/\text{gr}$  (ppm).

Las letras “nd” significa que el elemento no se detectó en la muestra.

Con el método RBS se pudieron determinar elementos: Si, Al y O que son elementos con concentraciones mayoritarias. El método RBS/NRA es muy sensible para determinar las concentraciones de O y C. Con los métodos PIXE y SEM-EDS se pudieron determinar las concentraciones de V, Cr, Fe, Ni, Cu, Zn, Rb, Sr, Zr y Pb cuyos niveles de concentración están en ppm o del orden del %.

Como se puede observar en los espectros de las figuras III.6, III.8, III.12 y III.13, algunos elementos pueden ser detectados por varias técnicas. Por ejemplo, el O puede ser medido con las técnicas; RBS, NRA y SEM-EDS. Las concentraciones de O obtenidas con RBS y NRA son similares. La precisión del método RBS/NRA para la determinación de O depende principalmente de conocimiento de las secciones transversales de las reacciones nucleares inducidas por el bombardeo con deuterones en núcleos de oxígeno. Estas secciones fueron tomadas de Internet en la dirección de “IBANDL” y se consideran bien establecidas, por lo que la precisión en la determinación de oxígeno se considera buena.

El método RBS normalmente en la literatura especializada no se considera un buen método para la determinación de O cuando está en concentraciones bajas. Sin embargo, en las muestras analizadas, el O es el elemento de mayor concentración (> 57% en peso), debido a que los compuestos mayoritarios de las zeolitas son moléculas de óxido de silicio y óxido de aluminio. Este es el argumento principal de la buena concordancia de la determinación de O por los métodos RBS y RBS/NRA.

Es importante señalar que las concentraciones obtenidas de O por SEM-EDS fueron cerca de la mitad que las determinadas por los métodos RBS/NRA y RBS. Esta gran discrepancia es debida al hecho de que el software de SEM-EDS usa una sección transversal errónea para evaluar la producción rayos-X, en O excitados con electrones de energía de 20 KeV. Como se mencionó el usuario no tiene acceso al software del sistema SEM-EDS.

Se puede observar en la Tabla III.4 que las concentraciones de C están en el rango de 1.7 a 3.2 % en peso. Estas concentraciones fueron determinadas con el método RBS/NRA y existen importantes diferencias comparadas con las concentraciones determinadas con el método SEM-EDS. La precisión de estas determinaciones dependen principalmente de la sección de la reacción nuclear  $^{12}\text{C} (d, p) ^{13}\text{C}$  usada, la cual se considera bien establecida. Por lo anterior, se puede concluir que en el software del sistema SEM-EDS las secciones de producción de rayos-X, en C excitado con electrones, no son correctas.

En la tabla III.4, se pueden observar algunas diferencias entre la composición de las muestras analizadas. Por ejemplo, las concentraciones de elementos como Rubidio y Zirconio son bajas en las arcillas comparadas con las zeolitas naturales y modificadas, y el Vanadio es detectado en todas las muestras pero en mayores cantidades en las zeolitas modificadas. Concentraciones altas de Azufre fueron encontradas en la zeolita modificada M5 (Taff). Esto era de esperarse si se considera que esta zeolita es obtenida con un tratamiento con ácidos minerales tales como el ácido sulfúrico.

# Conclusiones

El trabajo en esta tesis puede ilustrar la utilidad del uso de TAON para el análisis de materiales como es el caso de los materiales zeolíticos y arcillas, en el cual hay que realizar el análisis de un gran número de muestras.

Las ventajas del uso de estas técnicas comparadas con otros métodos convencionales son:

- 1) La preparación de muestras requiere de poca manipulación, ya que solo requiere convertir los materiales a un polvo fino para producir pastillas (pellets) para ser irradiadas con iones. Este proceso no introduce contaminación de otros elementos en las muestras si se compara, por ejemplo, en lo laborioso que es preparar muestras por el método de absorción atómica.
- 2) El análisis de los materiales es multielemental tal como se ilustra en el caso del uso de PIXE y SEM-EDS, ya que en una sola irradiación se pueden determinar las concentraciones de más de 10 elementos, en tiempos del orden de 10 minutos. Estos métodos tienen las propiedades de ser sensibles para la determinación de las concentraciones de elementos tanto a nivel de trazas como las concentraciones mayoritarias en las muestras.
- 3) Existen softwares amigables como SIMNRA y GUPIXWIN, con los cuales se pueden analizar rápidamente los espectros de energía.
- 4) Estos métodos no son destructivos por lo que las muestras, después de ser irradiadas, se pueden usar para su estudio con otras técnicas de análisis de materiales (difracción de rayos-X, espectrometría Raman, espectrometría de infrarrojo, etc.).
- 5) En general, estos métodos se consideran absolutos porque no requieren de materiales estándares, ya que la determinación de las concentraciones se basa en las medias de la integración de la carga eléctrica del haz, el ángulo sólido del detector y las secciones transversales de interacción entre los proyectiles del haz y los átomos de las muestras. El uso de TAON se aplica para certificar materiales estándar que se utilizan en otras técnicas de análisis de materiales.
- 6) El uso de un haz de deuterio de energía baja es muy útil para la cuantificación de elementos ligeros como Li, Be, B, C, N, O, etc., a través de reacciones nucleares. La determinación de estos elementos puede ser difícil de calcular con otras técnicas analíticas de materiales.

Como se mencionó una de las técnicas analíticas más usadas para el análisis de materiales es la SEM-EDS. Pero la experiencia directa es que esta técnica da resultados erróneos para elementos ligeros como el Carbono y el Oxígeno. Por lo que esta técnica debe usarse con precaución o calibrar el sistema mediante un estándar.

En el caso de la zeolita Taff (M5), la cual tenía un tratamiento químico, se encontraron trazas de Vanadio y Cromo, con 289 y 61 ppm, respectivamente. Tales trazas podrían tener afectaciones en la producción de gasolinas, aceites y contaminar el aire. Por lo tanto, el uso de este material en la industria petroquímica debe estudiarse a fondo para mejorar su aprovechamiento.

En todas las zeolitas se encontraron trazas de Vanadio, aunque en cantidades  $<90$  ppm. El caso de la zeolita K10 (M4) es similar al del la zeolita Taff pero en menores cantidades 89 y 46 ppm de Vanadio y Cromo, respectivamente [Andrade, 2008].

En el caso del uso de las zeolitas en alimento para animales como: aves, peces y ganado; porcino, vacuno, caprino y bovino, las trazas de Rubidio, Zirconio, Cobalto, Hierro, Manganeso, Plomo, Cromo, Vanadio, Azufre y Potasio podrían causar efectos en su salud. Esto requiere de un análisis complejo y a largo plazo de tales efectos.

En agricultura trazas de Rubidio, Zirconio, Cobalto, Hierro, Manganeso, Plomo, Cromo, Vanadio, Azufre y Potasio podrían afectar los sembradíos o sus productos, además de los efectos sobre los suelos.

En la mayoría de las muestras se encontró Estroncio en cantidades no mayores a 450 ppm, excepto en la zeolita natural (M1) en la cual se encontraron 5100 ppm, que es una cantidad alta, aún tomando en cuenta que este elemento ocurre de forma natural en muchos compartimentos del medio ambiente, pero es más de 10 veces de las demás muestras. Por lo tanto, debe de poner atención ya que es una zeolita natural.

Los elementos encontrados son: C, O, Mg, Al, Si, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Rb, Sr, Zr y Pb, elementos que no hubieran sido encontrados por una sola técnica, en su conjunto. Este trabajo demostró las ventajas y desventajas de cada técnica, Confirmando que las TAON son



excelentes técnicas para el análisis de materiales. El uso de cada técnica dependerá del material que se desea analizar.

El objetivo principal fue hacer un análisis elemental de zeolitas para mostrar las trazas que podrían influir de manera negativa en los procesos para los cuales son usadas. Para demostrar sus efectos es necesario hacer un estudio profundo para cada proceso. Principalmente en las aplicaciones que pueden afectar la salud humana y/o el medio ambiente.

# Apéndice A



Available online at [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com)



Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 266 (2008) 2379–2382



[www.elsevier.com/locate/nimb](http://www.elsevier.com/locate/nimb)

## Characterization of natural and modified zeolites using ion beam analysis techniques

E. Andrade<sup>a,\*</sup>, C. Solís<sup>a</sup>, J.M. Aceves<sup>b</sup>, R. Miranda<sup>b</sup>, J. Cruz<sup>a</sup>, M.F. Rocha<sup>c</sup>, E.P. Zavala<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Instituto de Física, Departamento de Física Experimental, Universidad Nacional Autónoma de México, Apdo. Postal 20-364, 01000 México, Mexico

<sup>b</sup> Facultad de Estudios Superiores Cuautitlan Itzcalli, Departamento de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, 1 de Mayo S/N, Cuautitlan Itzcalli, Edo. de México, C.P. 74540 Mexico, Mexico

<sup>c</sup> Escuela Superior de Ingeniería Mecánica y Eléctrica, Instituto Politécnico Nacional, U.P. "Adolfo López Mateos", Zacatenco, Del. Gustavo A. Madero, Mexico D.F. 07738, Mexico

Available online 18 March 2008

### Abstract

Zeolites are very important materials in catalytic and industrial processes. Natural, modified and synthetic zeolites have a wide range of uses because of their good adsorption, ion exchange capacity and catalytic properties. Mexico is an import source of natural zeolites, however their utilization in the natural form is limited due to the presence of trace metallic impurities. For example, metals such as vanadium and chromium inhibit the elimination of sulfur in hydrocarbons. Therefore, it is important to know the precise composition of the zeolite material. In this work, we report the elemental characterization of zeolites using various IBA techniques.  $^3\text{He}^+$  and  $^2\text{H}^+$  beams were used to measure the major element concentrations (Si, Al, O, C) by RBS and NRA. PIXE and SEM-EDS were used to measure the total trace element content (V, Cr, Fe, Ni, Cu, Zn, Rb, Sr, Zr, Pb, etc). Additionally, XRD was used to study the zeolite crystal structure. © 2008 Elsevier B.V. All rights reserved.

PACS: 61.05; 6105.-a; 61.05.Np

Keywords: Modified zeolite; Natural zeolite; SEM-EDS; PIXE; RBS; NRA; Spectroscopy

### 1. Introduction

Zeolites are materials with a wide range of industrial applications [1]. The production of gasoline uses thousands of tons per year. Zeolites have also application in agriculture [2], aquaculture [3], solar energy storage, etc. The production of ecological detergent is another use of these materials, and new uses of these solids are reported almost every year.

Zeolites are a group of hydrated crystalline aluminosilicate minerals that may be obtained either from natural sources (certain volcanic rocks) or manufactured synthetically. There are however, many natural zeolite materials with no synthetic counterpart and vice versa, and natural

zeolites can be modified in order to improve the physical and chemical properties. A complete material characterization is required, in order to explore the potential use of a given zeolite. In particular, the detection of trace elements calls for analytical procedures able to provide high sensitivity, accuracy and reproducibility, and at the same time practical and simple, so to allow processing of a high number of samples.

The main objective of this work is to determine the elemental concentration of natural and modified zeolites by applying a combination of Ion Beam Analysis (IBA) and Scanning Electron Microscopic coupled with Energy Dispersive X-ray (SEM-EDS) techniques. The trace and major element composition of these materials are reported for certain types of zeolite. Additionally, we analyzed clay samples from the same place where the natural zeolites were collected.

\* Corresponding author. Tel: +52 55 5622 5055; fax: +52 55 5622 5046. E-mail address: [andrade@fisica.unam.mx](mailto:andrade@fisica.unam.mx) (E. Andrade).

## 2. Experimental

Natural zeolites and clays were collected from Tlaxcala and Oaxaca states in Mexico. All these materials were ground and reduced to a fine powder in order to make pellets 1 cm in diameter and 3 mm thick.

We applied different IBA methods for the determination of the atomic composition of the pellet samples, since a complete analysis is not possible with a single method. The sensitivity of the Rutherford backscattering (RBS) is good for the detection of heavy elements and is low for light elements. Nuclear Reaction Analysis (NRA) using a  $^2\text{H}^+$  beam is often used to measure concentrations of medium light elements such as oxygen and carbon. Particle induced X-ray emission (PIXE) and SEM-EDS have a good sensitivity to measure trace elements. X-ray Diffractometer measurements (Phillips Model Krystalloflex 5000) were used to study the crystal structure of the samples.

The pellets were bombarded with three different ion beams produced by the National Autonomous University of Mexico CN 5.5 MV Van de Graaff and the 9SDH-3 MV NEC Pelletron accelerators [4]: (I) A 2 MeV  $^3\text{He}$  beam for RBS method, (II) a 1.30 MeV deuterium beam for a combination NRA method, (III) an external 3 MeV proton beam for PIXE analysis, (IV) a SEM-EDS operated with a 20 keV electron beam (JEOL model-5600LV).

For the RBS and NRA experiments a 500  $\mu\text{m}$  thick surface barrier detector equipped with standard electronics set at  $\theta = 165^\circ$  was used to measure the particle energies produced from the bombarded sample. For these experiments no absorbing foil in front of the detector was used in order to measure, in the same spectrum, the low energy region corresponding to the elastically backscattered beam particles ( $^2\text{H}^+$  and  $^3\text{He}^+$ ) and the high energy region corresponding to the particles produced by NR with O and C.

A cryogenic low energy germanium (LEG) detector was used in the PIXE experiments. A surface barrier detector set at  $\theta = 176^\circ$  (Cornell geometry) was used to simultaneously measure the backscattered (BS) proton energy spectrum with the PIXE spectra [5]. The BS spectrum was used to monitor the total beam charge for each measurement. An aluminum foil 38  $\mu\text{m}$  thick was used in front of the LEG detector in order to absorb the soft X-rays (with energies below Ca X-rays) to reduce pile-up pulses.

## 3. Results and discussion

Fig. 1 shows a typical experimental energy spectrum (dots) of one of the zeolites sample (Z1) bombarded with a 2 MeV  $^3\text{He}^+$  beam. The solid line represents the SIMNRA [6] simulation code used to obtain the elemental atomic concentrations. This method provides the major sample element concentrations (Si, Al and O). This analysis provides also the Fe, Ca/K and Mg concentrations, but the accuracy is poor due to the fact that these elements are in

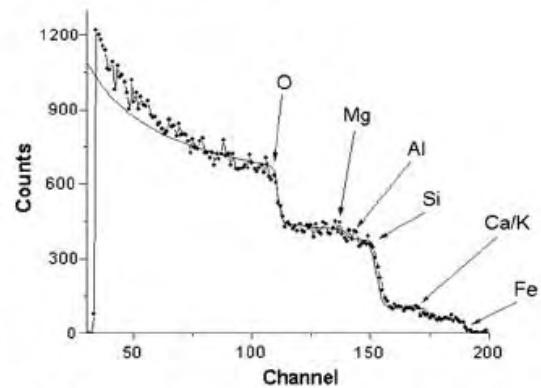


Fig. 1. A typical RBS spectrum of a 2 MeV  $^3\text{He}$  beam from the zeolite 1 sample. The surface barrier detector was set at  $\theta = 165^\circ$ . The solid line represents the SIMNRA simulation code of the spectrum used to obtain the elemental atomic concentrations.

very low concentrations (a few wt%). Therefore, it is not the most appropriate technique to measure those elements.

Fig. 2 shows a typical energy spectrum (dots) of the sample Z1 bombarded with a 1.30 MeV deuterium beam. Two regions can be observed in the spectrum: a) the high energy part, where the nuclear reaction (NR) yields from  $^{12}\text{C}(\text{d,p})^{13}\text{C}$ ,  $^{16}\text{O}(\text{d,p}_1)^{17}\text{O}$  and  $^{16}\text{O}(\text{d},\alpha)^{12}\text{C}$  are indicated and b) the low energy (RBS region), due to the  $^2\text{H}^+$  backscattered from the Si and O. A NRA was applied to determine the O and C concentrations. The NR cross section for the  $^{12}\text{C}(\text{d,p})^{13}\text{C}$ ,  $^{16}\text{O}(\text{d,p}_1)^{17}\text{O}$ ,  $^{16}\text{O}(\text{d},\alpha)^{12}\text{C}$  reactions were obtained from the Ion Beam Analysis Nuclear Data Library web site ([www-nds.iaea.org/iband](http://www-nds.iaea.org/iband)) and they were used to obtain the O and C concentrations.

Fig. 3 shows the experimental PIXE spectrum of the sample Z1 bombarded with the external 3 MeV proton beam. The trace element concentrations of the samples

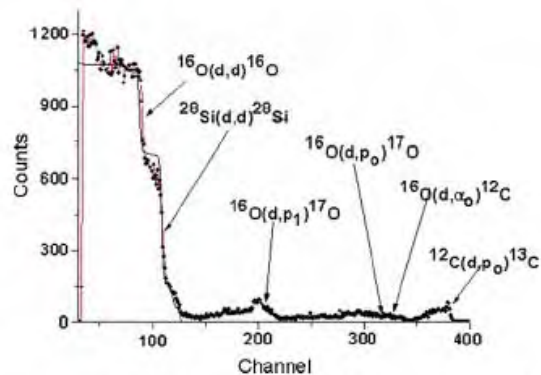


Fig. 2. The experimental spectrum of 1.30 MeV deuterium beam from the zeolite 1. The surface barrier detector was set at  $\theta = 165^\circ$ . The particle yields from the  $^{12}\text{C}(\text{d,p})^{13}\text{C}$ ,  $^{16}\text{O}(\text{d,p}_1)^{17}\text{O}$  and  $^{16}\text{O}(\text{d},\alpha)^{12}\text{C}$  nuclear reaction are indicated. The RBS energy region of the spectrum is also shown.

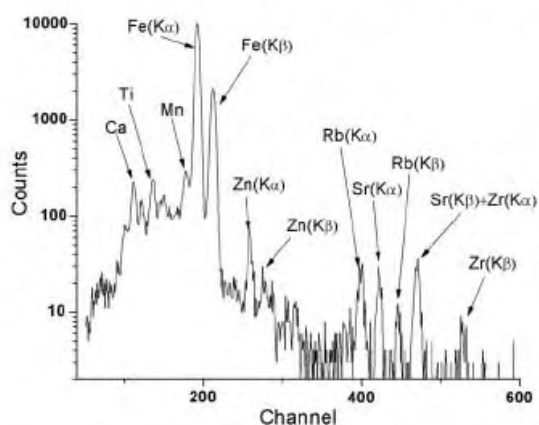


Fig. 3. PIXE spectrum of the zeolite 1 obtained with an external 3 MeV proton beam. A cryogenic Ge(Li) X-ray detector was set at  $\theta = 135^\circ$ .

were deduced applying the GUPIX [7] software. The matrix element concentrations ( $\text{SiO}_2$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) obtained from the RBS and the NRA method were input in the GUPIX code to obtain the trace elements concentrations. This technique allowed the measurement of the following elements: Ca, K, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Zn, Sr, Rb, Zr and Pb.

Fig. 4 shows the SEM-EDS X-ray energy spectrum of the sample Z1 irradiated with a 20 keV electron beam scanned in a  $500 \mu\text{m} \times 500 \mu\text{m}$  area. This method complements the PIXE measurements and allows measurement of the concentration of low Z elements such as Si, Al, Mg, O and C. It can be observed in this spectrum the lack of sensitivity for the detection of trace elements heavier than Fe. The PIXE and SEM-EDS results for K, Ca and Fe were seen to be in good agreement.

The zeolites XRD reveals the presence of montmorillonite:  $\text{Al}_{1.67}\text{Mg}_{0.33}\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2\text{Na}_{0.33}(\text{H}_2\text{O})_3$  and that this constitute more than 50% of the sample. The other identi-

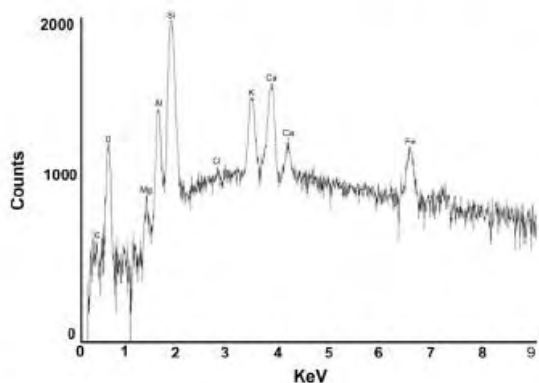


Fig. 4. SEM-EDS spectrum obtained with a 20 keV electron beam from the zeolite 1.

fied crystalline phases are: quartz ( $\text{SiO}_2$ ), anorthite ( $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ), calcite ( $\text{CaCO}_3$ ) and albite ( $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ) (data not shown). Most of the elements measured with the IBA and SEM-EDS (except hydrogen which could not be detected) are in the crystalline compounds found by the XRD.

Table 1 shows the comparison of the elemental concentrations of seven samples measured with the combination of IBA and SEM-EDS. The samples M1, M2, M3 are natural zeolites. M4 (K10) and M5 (Taff) are modified natural zeolites, M6 and M7 are clay samples. The major element concentrations of Si, Al and O are from the RBS analysis. The carbon concentrations were obtained with RBS/NRA measurements, and the trace elements were measured with PIXE and SEM-EDS.

It may be observed in Figs. 1–4 that some elements can be detected with different techniques. For instance O can be measured by RBS, NRA and SEM-EDS techniques. The O concentrations obtained by RBS and the NRA methods were similar. The precision of the NRA method depends mainly on the knowledge of the  $^2\text{H}^+ + ^{16}\text{O}$  NR cross sections and they are considered well established. However, RBS is normally not a very good technique to measure low O concentrations because this signal is often on top of a large background signal. However, in this case the RBS method is of good precision because O is a major component of the samples (concentrations are  $\geq 57 \text{ wt}\%$ ).

Table 1

A summary of the samples element concentrations measured with a combination of the IBA and SEM-EDS methods. The C, O, Mg, Al, Si, S, Cl, K, Ca and Fe concentrations are in % wt. The other elements are in  $\mu\text{g/g}$ .

Element	M1	M2	M3	M4	M5	M6	M7
C (%)	2.2	3.2	3.2	3.0	1.7	3.2	3.1
O (%)	58.2	58.7	58.9	60.0	58.9	58.2	57.6
Mg (%)	0.34	0.38	0.16	0.26	0.42	nd	0.54
Al (%)	3.2	2.8	3.0	3.0	2.9	3.0	2.8
Si (%)	24.5	24.8	25.6	27.6	25.8	24.2	27.9
S (%)	0.06	0.36	0.13	nd	4.2	0.74	0.51
Cl (%)	nd	0.11	nd	nd	nd	nd	nd
K (%)	1.0	1.2	1.6	3.3	1.7	1.2	0.2
Ca (%)	0.8	0.4	0.6	0.2	0.9	0.2	0.6
Ti	641	954	1189	2756	2772	172	477
V	52	83	19	89	289	83	88
Cr	nd	nd	nd	46	61	nd	nd
Mn	nd	68	308	36	270	17	0
Fe (%)	0.7	0.9	1.6	1.7	3.4	1.0	1.0
Co	41	47	21	0	36	35	0
Ni	nd	nd	nd	nd	20	21	nd
Cu	14	13	5	nd	14	27	12
Zn	51	51	88	33	85	88	91
Rb	38	19	197	67	162	nd	7
Sr	5100	405	238	46	450	167	318
Zr	162	101	413	440	158	62	68
Pb	nd	nd	nd	nd	30	nd	nd

The samples M1, M2, M3 are natural zeolites. M4 (K10) and M5 (Taff) are natural modified zeolites. M6 and M7 are clay samples. The error in the determination of the elements concentrations was estimated 10% (nd means not detectable).

It is important to point out that the O contents determined by SEM–EDS were about half of the concentration determined by the IBA method. This discrepancy may be due to the fact that the SEM–EDS software uses the wrong electron transition in O X-ray production cross sections to evaluate the O concentration.

The C concentration in Table 1 varied from 1.7 to 3.2 wt%. The precision for these measurements depends mainly on the  $^{12}\text{C}$  (d,p)  $^{13}\text{C}$  NR cross sections, but they are considered well established.

Some differences in composition among the studied samples can be observed in Table 1. For instance, elements such as Rb and Zr are lower in the clays relative to the natural and modified zeolites, and vanadium is detected only in the modified zeolites. High levels of S were found in the modified zeolite M7 (taff). This is not surprising if we consider that this zeolite is obtained by treating natural zeolites with mineral acids such as sulfuric acid.

#### 4. Conclusions

This work illustrates the advantage of using IBA over other standard techniques to measure a wide range of elements in zeolite materials. IBA techniques are well established techniques that provide fast, precise and reproducible analytical procedures in order to get information on a whole range of elements that can not be easily obtained by conventional techniques. In particular the detection of trace elements is relevant for the selection of zeolites for potential use in industry. For instance, vanadium and chromium inhibit the elimination of hydrogen and sulfur in hydrocarbons. Some of the samples have

trace elements such as Cr and Pb, which are known to be toxic at certain concentration levels. Although these atoms are at the trace level, the potential presence of toxic metals may represent a risk when these zeolites are used for animal and human food applications.

SEM–EDS is a frequently used technique in material analysis. Our experience with this technique showed a poor accuracy for O and C analysis. Therefore, it is prudent to verify the C and O estimates with proper standards.

#### Acknowledgments

The authors wish to thank Dr. C.R. Magaña, A. Huerta, K. López and F. Jaimes for technical support. We also appreciate Dr. Pedro Bosch for useful discussion of this paper. We acknowledge the financial support from DGAPA-UNAM IN227807 and DGAPA-PAPITT IN215505.

#### References

- [1] The Economic of Zeolites, Roskill, 1998. London SW9 OJA, UK.
- [2] F.A. Mumpton, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 96 (7) (1999) 3643.
- [3] H.G. Villa, J. World Aquaculture Soc. 33 (2) (2002) 214.
- [4] E. Andrade, M. Feregrino, E.P. Zavala, J.C. Pineda, R. Jiménez, A. Jaidar, Nucl. Instr. and Meth. A 287 (1990) 135.
- [5] J.L. Ruvakaba, J.L. Monroy, J.G. Morales, K. Lopez, in: Abstracts of the Ninth International Conference on PIXE and its Analytical Applications, Guelph, Canada, 2001, p. 62.
- [6] M. Mayer, SIMNRA User Guide Technical Report IPP 9/113, Max Plank Institut Fur Plasmaphysik, Garching, Germany.
- [7] J.A. Maxwell, W.J. Teesdale, J.L. Campbell, Nucl. Instr. and Meth. B 95 (1995) 407.

# Referencias

Amsel G., Thesis, Ann. Phys., 9(1964). Pag. 297

Andersen H. H. and Ziegler J. F. *Hydrogen Stopping Powers and Ranges in All Elements*. Pergamon Press, New York, USA. (1977)

Andrade E., *Ion Beam Analysis at the University of Mexico*, Nucl. Instr. Meth. B. (1991)802. Pag. 56-57

Andrade E, Solís C., Aceves J. M., Miranda R., Cruz J., Rocha M. F. and Zavala E. P. *Characterization of Natural and Modified Zeolites Using Ion Beam Analysis Techniques*, Nucl. Instr. Meth. B. Vol. 266(2008). Pag. 2379-2382.

Arya A. P. *Fundamentals of Nuclear Physics*. Allyn and Bacon, Inc. Boston, USA. (1968). Pag. 78-109.

Beiser A. *Concepts of Modern Physics*. McGraw-Hill. New York, USA. (2003). Pag. 120-124.

Bosch G. P. and Schifter I. *La Zeolita*. Fondo de Cultura Económica. México (1997).

Bragg W. H. and Kleeen R., *Philos. Mag.* 10 (1905). Pag. 318.

Bygrave W., Treado P. and Lambert J. *Accelerator Nuclear Physics*. High Voltage Engineering Co. Massachusetts. USA. (1960). Pag. 54-58.

Chu W. K., Mayer J. W., Nicolet M. A. *Backscattering Spectrometry*. Academy Press London. California. USA (1978). Pag. 21-88.

Kashy E., Perry R. R. and Risser J. R. *Phys. Rev.* 117(1960). Pag. 1289

Green A. E. S. *Nuclear Physics*. McGraw-Hill. New York, USA. (1955).

Halliday D., Resnick R. and Krane K. S. *Física*. Vol. 2. C. Editorial Continental. México. (1995). Pag. 610,611.

IAEA-TECDOC-1190. *Instrumentation for PIXE and RBS*. International Atomic Energy Agency. Austria. (2000).

Johansson, S. A. E. and Campbell, J. L., *PIXE: A Novel Technique for Elemental Analysis*. John Wiley & Sons LTD, New York, USA. (1988).

Johansson S. A. E., Campbell J. L. and Malmqvist K. G., *Particle Induce X-Ray Emission Spectrometry (PIXE)*. John Wiley & Sons LTD. New York. USA. (1995).

Kim H. C., Seiler R. F, Herring D. F., Jones K. W. Nucl. Phys. 57 (1964). Pag. 526

Lazanu S., Lazanu I. *Analytical Approximations of the Lindhard Equations Describing Radiations Effects*. Nucl. Instr. Meth. A462 (2001). Pag. 530-535.

Leyva R. R., *Eliminación de Contaminantes en Aguas*, Rev. Int. Cont. Amb. 17(3) (2002). Pag 27-38.

Lindhard J. and Scharff M., *Energy Dissipation by Ions in the KeV Region*. Phys. Rev. 124(1961). Pag. 128-130.

Mayer Matej. *SIMNRA Home Page*. Max Plank Institut für Plasmaphysik. Germany.

Messiah A. *Quantum Mechanics*. Vol 1. John Wiley & Sons, LTD. New York, USA. (1968). Pag. 96-98, 419.

Montenegro E. C., Cruz S. A. and Vargas-Aburto C., Phys. Letters 92A. (1982). Pag. 195.

Morante F., Ramos V., Montalván J. Guerrero J., *Obtención de Zeolita Sintética Clinoptilolita en Condiciones de Laboratorio*. Rev. Tec. ESPOL. Ecuador (2005). Pag. 113-118.

Mumpton, F. A. *First Reported Occurrence of Zeolites in Sedimentary Rocks of Mexico*. American Mineralogist., 58(1973). Pag. 287-290.

Ostrooumov M., Ortiz L., Corona P. *Zeolitas de México*. Diversidad Mineralógica y aplicaciones. GEOS, 22(2002). Pag. 2, 284-285.

Pablo Galán, L., Chávez García, M. L. *Diagenesis of Miocene Vitric Tuffs to Zeolites, Mexican Volcanic Belt*. Clays and clay minerals, 44(1996). Pag. 324-338.

Woldseth R. *X-Ray Energy Spectrometry*. KeveX Co. California, USA. (1973). Pag. 1.1-1.17.

Ziegler J. F., *Hand Book of Stopping Cross-Sections for Energy Ions in All Elements*. Pergamon Press. New York, USA. (1955).