

Universidad de Sonora

División de Ciencias Exactas y Naturales

Departamento de Investigación en Física



**El saber de mis hijos
hará mi grandeza**

TESIS

“Materiales Nanoestructurados en Zeolitas”

Que presenta:

M.C. Joaquín Flores Valenzuela

Para obtener el grado en Doctor en Ciencias (Física)

Dr. Mario Flores Acosta

Director

Dr. Jorge Luis Almaral Sánchez

Codirector

Hermosillo, Sonora, Octubre 2015

Universidad de Sonora

Repositorio Institucional UNISON



**"El saber de mis hijos
hará mi grandeza"**



Excepto si se señala otra cosa, la licencia del ítem se describe como openAccess

ÍNDICE

ÍNDICE	2
ÍNDICE DE FIGURAS	4
ÍNDICE DE TABLA	7
AGRADECIMIENTOS	8
DEDICATORIA	9
OBJETIVOS	10
1 INTRODUCCIÓN	11
1.1 Generalidades.....	11
1.1.1 Zeolitas	11
1.1.2 Zeolita natural.....	11
1.1.3 Zeolita sintética.....	13
1.2 Antecedentes	14
1.2.1 Nanopartículas en zeolitas	14
2 METODOLOGÍA	16
2.1 CLÚSTERS METÁLICOS.....	16
2.1.1 Clústers metálicos en zeolitas naturales	16
2.1.2 Clústers metálicos en zeolita sintética	21
2.2 NANOPARTÍCULAS SEMICONDUCTORAS.....	21
2.2.1 Nanopartículas semiconductoras en zeolita natural.....	21
2.3 NANOPARTÍCULAS METÁLICAS	22
2.3.1 Nanopartículas en cloruro de sodio (NaCl) como matriz	22
3 RESULTADOS Y ANÁLISIS.....	24
3.1 CLÚSTERS METÁLICOS.....	24
3.1.1 COMPOSICIÓN QUÍMICA (EDS).....	24

3.1.2	Espectroscopia de infrarrojo (FTIR).....	32
3.1.3	Difracción de rayos x.....	35
3.1.4	Espectroscopia de fotoelectrones de Rx	49
3.1.5	Absorción Óptica.....	53
3.1.6	Microscopia Electrónica de Transmisión	66
3.2	NANOPARTÍCULAS SEMICONDUCTORAS.....	67
3.2.1	Espectroscopia de infrarrojo IR.....	67
3.2.2	Difracción de rayos x.....	68
3.2.3	Espectroscopía de fotoelectrones de Rx	70
3.2.4	Absorción Óptica.....	71
3.2.5	Microscopia electrónica de transmisión	73
3.3	Nanopartículas metálicas	75
3.3.1	Absorción Óptica.....	75
	CONCLUSIONES	78
4	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	79

ÍNDICE DE FIGURAS

Fig. 1.1. Estructura esqueletica de la zeolita sintetica F9-NaX.....	12
Fig. 1.2. Estructura esqueletica de la zeolita sintética A4.	14
Fig. 2.1. Equipo para condiciones de reflujo.....	17
Fig. 2.2. Equipo de recuperación de muestra por filtrado.	18
Fig. 2.3. Esquema del proceso de obtencion de clusters metalicos en zeolita natural.	19
Fig. 2.4. Esquema del proceso de estabilidad de clusters metalicos en zeolita natural.	20
Fig. 3.1. Composición química; Zeolita clinoptilolita del yacimiento.	24
Fig. 3.2. Composición química; Zeolita clinoptilolita con la tercera activación(limpieza).	25
Fig. 3.3. Composición química; Proceso de activación(limpieza) de la zeolita clinoptilolita.	26
Fig. 3.4. Composición química; Zeolita natural clinoptilolita con plomo al 0.1M.	27
Fig. 3.5. Composición química; Cantidad de plomo en la zeolita chabazita.....	28
Fig. 3.6. Composición química; a) zeolita chabazita con plomo , b) quitando plomo.	29
Fig. 3.7. Composición química; Cantidad de plomo en la chabazita de una misma concentracion(0.1M) mediante tratamientos termicos.	30
Fig. 3.8. Composición química; a) Cantidad de plomo en la chabazita de una misma concentracion(0.1M) mediante tratamientos termicos y b) Cantidad de plomo de la chabazita removido.....	31
Fig. 3.9. Espectroscopia EDX; Intercambio iónico de Na ⁺ por Pb ²⁺ en zeolita A4.....	32
Fig. 3.10. Espectros de IR; a) zeolita natural clinoptilolita del yacimiento y b) activada.....	33

Fig. 3.11. Espectros de IR; Zeolita natural clinoptilolita con plomo a) al 0.001M y b) 0.1M.	34
Fig. 3.12. Espectros de IR; a)Zeolita A4, b) al 0.001M, c) 0.05M y d) 0.1M.....	35
Fig. 3.13. Difracción de rayo X; a) zeolita del yacimiento, b) primera, c) segunda y d) tercera limpieza.	37
Fig. 3.14. Difractograma de; a) clinoptilolita yacimiento b) activada y c)con plomo al 0.1M.	38
Fig. 3.15. Difractograma de; Chabazita.....	39
Fig. 3.16. Difractograma de rayos x; a) activada b) plomo al 0.001M, c) 0.05M, d) 0.1M.	40
Fig. 3.17. Difractograma de rayos x; a) chabazita activada b) con plomo(0.001M), c) con plomo(0.001M)-Pb, d) plomo(0.05M), e) plomo(0.05M)-Pb, f) plomo(0.1M), g) plomo(0.1M)-Pb.	42
Fig. 3.18. Difractograma de rayos x; a) chabazita activada, b) con plomo al (0.1M+(T.T)), c) 3(0.1M+(T.T)), d) 5(0.1M+(T.T))-Pb.	43
Fig. 3.19. Difractograma de rayos x; a) chabazita activada b) con plomo al (0.1M+(T.T)), c) 0.1M+(T.T)-Pb d) 3(0.1M+(T.T)), e) 3(0.1M+(T.T))-Pb, f) 5(0.1M+(T.T)), g) 5(0.1M+(T.T))- Pb.....	45
Fig. 3.20. Difractogramas de rayos x; a) zeolita A4.....	46
Fig. 3.21. Difractogramas de rayos x; a) zeolita A4, b) con plomo al 0.05M., y c) 0.1M.	47
Fig. 3.22. Difractograma de rayos x; a) zeolita A4, b)con plomo al 0.05M , c) 0.05M(-Pb), d) 0.1M y c) 0.1M(-Pb).....	48
Fig. 3.23. Espectro de XPS; Zeolita natural clinoptilolita del yacimiento.	49
Fig. 3.24. Espectro de XPS; Zeolita natural clinoptilolita con la tercera activación (limpieza).	50

Fig. 3.25. Espectros de XPS; Zeolita natural clinoptilolita con plomo al 0.05M.....	50
Fig. 3.26. Espectros de XPS; Zeolita natural clinoptilolita con plomo al 0.1M.....	51
Fig. 3.27. Espectros de XPS; Señal del doblete del plomo al 0.1 M.....	52
Fig. 3.28. Espectros de XPS; a) Zeolita A4, b) con plomo al 0.1M.....	53
Fig. 3.29. Abs. Óptica; Zeolita natural clinoptilolita con plomo al a) 0.001M, b) 0.03M, c) 0.05M, d) 0.07M y e) 0.1M.....	54
Fig. 3.30. Abs. Óptica; clinoptilolita con plomo al 0.1M.....	55
Fig. 3.31 Esquema del de estabilidad del plomo en la zeolita A4.....	56
Fig. 3.32. Abs. Óptica; Zeolita A4 con plomo a) 0.001 M, b) 0.03 M, c) 0.050M, d) 0.07M y e) 0.1M.....	57
Fig. 3.33. Abs. Óptica; Zeolita A4 con plomo(deconvolución): a) 0.001M, b) 0,05M y c) 0.1M.(sin T.T)	58
Fig. 3.34 Abs. Óptica; zeolita A4 con plomo : a) al 0.001M, b) 0.03M, c) 0.05M, d) 0.07M y e) 0.1M.....	59
Fig. 3.35. Abs. Optica; zeolita A4(Deconvolución):a) al 0.001M, b) 0.05M y c) 0.1M.....	60
Fig. 3.36. Abs. Optica; Estabilidad del plomo: a) al 0.001M, b)0.03M, c) 0.05M, d) 0.07M y e) 0.1M.....	61
Fig. 3.37. Abs. Optica; Estabilidad del plomo(Deconvolución): a) al 0.001M, b) 0.05M, c) 0.1M.....	62
Fig. 3.38. Abs. Optica; Estabilidad del plomo: a) al 0.001M, b)0.03M, c) 0.05M, d) 0.07M y e) 0.1M.....	63
Fig. 3.39. Abs. Optica; Estabilidad del Pb(Deconvolución): a) al 0.001M, b) 0.05M, c) 0.1M.....	64

Fig. 3.40. Abs. Optica; Zeolita A4 al 0.001M; a) Sin T.T. b) Sin T.T.-Pb c) Con T.T. d) Con T.T.-Pb.....	65
Fig. 3.41. Microscopia electrónica de transmisión; Nanopartículas de Pb.....	66
Fig. 3.42. Microscopia electrónica de transmisión; Nanopartículas metalicas de Pb.	67
Fig. 3.43. Espectros de IR; a) Zeolita natural clinoptilolita con PbSe al 0.003M y b) 0.1M. ..	68
Fig. 3.44. Difractograma de rayos x; a) zeolita clinoptilolita del yacimiento, b) zeolita activada, c) con PbSe al 0.05M y d) 0.1M.	70
Fig. 3.45. Espectros de XPS; Zeolita clinoptilolita con PbSe al 0.1 M.....	71
Fig. 3.46. Absorción óptica: a) PbSe al 0.003M, b) 0.05M, c) 0.07M y d) 0.01M.....	72
Fig. 3.47. Microscopia electrónica de transmisión; Nanopartículas de PbSe.....	73
Fig. 3.48. Microscopia electrónica de transmisión; a) nanopartículas de PbSe y b) alta resolución.	74
Fig. 3.49. Patrones de difraccion de laue producido por nanoparticulas de PbSe en clinoptilolita.....	74
Fig. 4.1. Abs. Optica; Plomo metalico al 0.1M con ajo como reductor.	76
Fig. 4.2. Abs. Optica; Plomo metalico al 0.1M con chia como reductor.	77

ÍNDICE DE TABLA

Tabla 2.1 Proceso para el tratamiento termico.	20
Tabla 3.1. Presenta los planos cristalinos y las distancias interplanares del PbSe ₂	75

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad de Sonora por brindarme la oportunidad de estudiar en ella, por permitirme colaborar en proyectos de investigación.

Al Departamento de investigación en Física por permitirme estudiar en el Programa de Doctorado en Ciencias especialidad Física.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el otorgamiento de la beca y manutención en el transcurso del posgrado.

A la Universidad Autónoma de Sinaloa por haberme albergado en mis estancias, permitirme realizar parte de mi investigación, y aceptado en el Programa de Doctores Jóvenes con el otorgamiento de apoyo económico mensual durante mis estudios.

Al Dr. Mario Flores Acosta por haberme invitado a participar en su trabajo de investigación y por ser mi director de tesis, por el seguimiento y asesoría en cada etapa de su desarrollo: Desde la definición del tema, el anteproyecto, en la fase experimental del trabajo para la obtención de mis materiales, caracterización e interpretación de resultados, revisión de escritura, presentación de avances y la etapa final; más que todo agradezco su infinito apoyo, confianza y paciencia que me tuvo en todo este tiempo que trabajamos juntos en el desarrollo de esta tesis doctoral, por gestionarme financiamiento para la adquisición de materiales que requerí en mi fase experimental y las estancias de investigación en la Universidad Autónoma de Sinaloa, en la Facultad de Ingeniería Mochis.

Al Dr. Jorge Luis Almaral Sánchez por haber aceptado ser mi codirector de tesis, por su asesoría en la definición del tema, en el desarrollo de la misma, en la fase experimental del trabajo, en la caracterización e interpretación de resultados, revisión de escritura y su total apoyo durante mi estancia en la Universidad Autónoma de Sinaloa y finalmente, por la amistad que me brindó.

A los Doctores Santos de Jesús Castillo, Milka del Carmen Acosta, Humberto Arizpe Chávez y María Elena Zayas, por haber aceptado ser mi comité de tesis, por su apoyo, asesoría y atinadas observaciones, que enriquecieron este trabajo y mi formación como profesionalista.

Y de igual forma a mi jurado de Tesis, a los Doctores Rafael Ramirez Bon, Humberto Arizpe Chávez, Santos de Jesús Castillo, Jorge Luis Almaral Sánchez y Mario Flores Acosta.

DEDICATORIA

A mi Esposa: Elda María Armenta Cebreros

Por estar a mi lado, darme fuerzas en la vida y en el transcurso de esta etapa, por su apoyo incondicional, simplemente por todo su amor y su comprensión en todo momento, cuando más la necesité y acompañándome en lograr una de las metas más importantes en mi vida de mi formación académica y por ser mi esposa.

A mi hija: Valeria del Rosario Flores Armenta

Por darme luz a mi vida y demostrarle a ella que todo se puede con trabajo, esfuerzo, responsabilidad, dedicación y ser su mayor orgullo.

A mi Padres:

Marcelino Castro Meza y María Victoria Valenzuela Ochoa

Porque son grandes personas y siempre darme su apoyo en las buenas y en las malas, por darme la oportunidad de formarme con valores y principios que debe tener una persona para seguir en la vida, tomando en cuenta mis decisiones en todo momento de mi vida tanto académica como en lo personal, más en el camino de la educación y su preocupación para que sea alguien en la vida. Gracias padres por ser como son y más por ser su hijo.

A mis hermanos:

Jesús Marcelino, Martín Rosario y Jesús Manuel.

Porque siempre han sido y son un gran apoyo para mí, por ser los hermanos más agradables sinceros y los amigos con quienes comparto todas mis metas y logros obtenidos, simplemente por ser tan comprensivos lo cual me motiva ser para ustedes una persona que siempre estará

como un gran apoyo en sus vidas, para que persigan lo que siempre han deseado y demostrarles que todo se puede, teniendo actitud y fortaleza para alcanzar cualquier logros.

A mis Maestros:

Por todo el apoyo que me demostraron personales y profesionalmente en el transcurso de mi Doctorado, por mi formación académica y enseñándome lo más necesario; Por ser un profesional y llevar ese conocimiento a otras generaciones como un granito de arena.

OBJETIVOS

Objetivo general

Obtener materiales nanoestructurados Soportados en zeolitas como; clústers metálicos (Pb^0 , Pb^{2+}), semiconductoras (PbSe) y nanopartículas metálicas (Pb^0), en una matriz de zeolitas y de NaCl , controlando el tamaño de grano en función de los parámetros de síntesis.

Objetivos particulares

- Obtener nanopartículas semiconductoras de PbSe .
- Estudiar las diferentes etapas del proceso de síntesis del PbSe nanoestructurado.
- Estudiar el Pb ; iones, clusters y nanopartículas metálicas.
- Estudio de nanopartículas metálicas en función del tamaño y forma, alojadas en zeolita A4.
- Aumentar la cantidad de plomo en la zeolita.
- Determinar la estabilidad del plomo en la zeolita.

1 INTRODUCCIÓN

1.1 GENERALIDADES

1.1.1 Zeolitas

Las zeolitas pertenecen a la familia de los aluminosilicatos cristalinos hidratados, con elementos de los grupos I y II como cationes intercambiables. Consisten en un armazón de tetraedros de $[\text{SiO}_4]^{4-}$ y $[\text{AlO}_4]^{5-}$ conectados el uno al otro por los vértices mediante átomos de oxígeno, cuya principal característica es la gran capacidad de adsorción selectiva de los iones. En 1756 Axel Frededrik Cronstedt, un mineralógico sueco, descubrió la primera zeolita dando así el nombre de origen griego que significa *pedra que hierve*, debido a la emisión de vapor de agua cuando la piedra se calienta [1-3]. Las múltiples aplicaciones de la zeolita son tanto en la agricultura, alimentación animal, potabilización de agua como tamices moleculares, colector de desechos radioactivos, en medicina, ganadería, acuicultura, catálisis y refinado del petróleo, gasificación del carbón, separación de gases, purificación del gas natural, intercambio iónico y otras [4-9], hicieron que se le considerara el mineral del siglo XX [10]. Uno de los atractivos principales para usar zeolitas como matriz, en la síntesis de nuevos materiales, por ser transparentes en la región UV-Vis. Se han utilizado varios métodos de síntesis con zeolitas, entre ellos: impregnación [11,12] e intercambio iónico [13]. Básicamente podemos decir que existen dos grandes grupos de zeolitas: naturales y sintéticas, que se describen enseguida.

1.1.2 Zeolita natural

Las zeolitas naturales son aluminosilicatos hidratados de estructura microporosa, con gran capacidad de intercambio catiónico debido a la relación AlO_2 . Puede decirse que las zeolitas están constituidas de dos componentes principalmente que son a base de Al-O-Si, formando moléculas tetraédricas de SiO_2 y AlO_2 la cual da lugar a la formación de cavidades o jaulas interconectadas por canales con dimensiones nanométricas forma una estructura cristalina, este conjunto es regular y periódicamente ordenado en el espacio tridimensional, donde se pueden

alojar clústers metálicos y de semiconductores originando una nanoestructura con propiedades ópticas muy interesantes. El segundo componente es el conjunto de agua y cationes metálicos intercambiables, estos últimos son los que hacen a la zeolita un material extraordinariamente útil y atractivo por su amplia gama de aplicaciones en diferentes áreas del conocimiento. Su estructura forma cavidades que son ocupadas por iones y moléculas de agua con gran libertad de movimiento que permiten el intercambio iónico y la deshidratación reversible. En la Fig. 1.1 se muestra un esquema de la zeolita donde se puede apreciar las partes principales de las que está constituida, que son: Formas de caras (cuboctaedro o hexagonal) y cavidades [10].

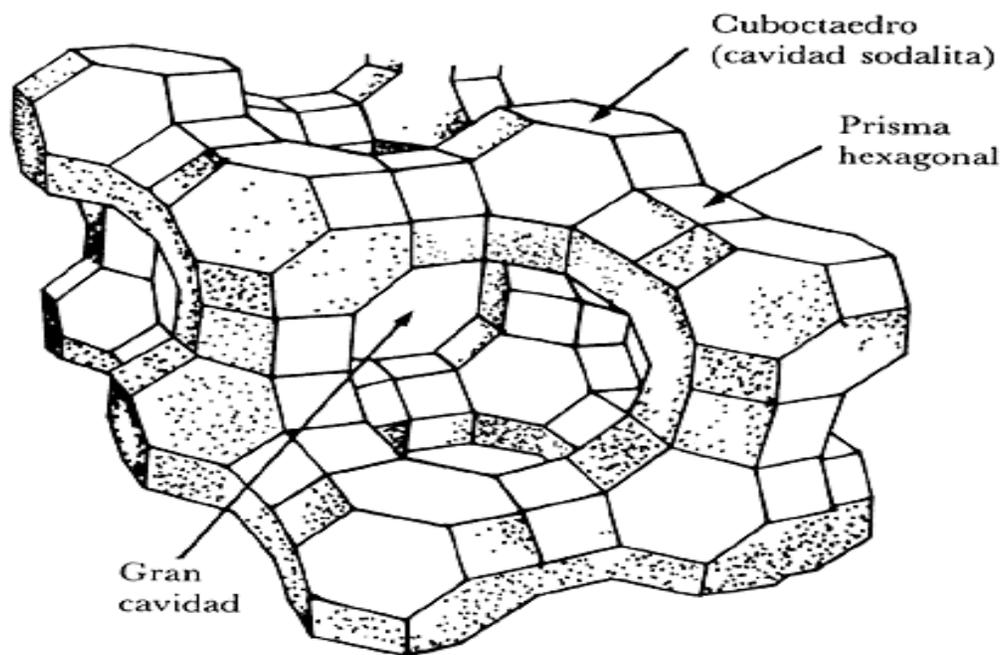


Fig. 1.1. Estructura esquelética de la zeolita sintética F9-NaX.

Algunas propiedades importantes de las zeolitas son: Diámetro de poro de 2 a 12 Å, diámetro de cavidades de 6 a 12 Å, Superficie interna de 500 a 1000 m²/g, capacidad de intercambio catiónico de 0 a 650 meq/100g, capacidad de adsorción < 0.35 cm³/g, estabilidad térmica de 200 °C a más de 1000 °C [13].

Se conocen aproximadamente 800 tipos de zeolitas [14], la unidad constructora básica de la zeolita es el tetraedro TO₄ (donde T = Si, Al) cuya unión tridimensional a través de los átomos de oxígeno da lugar a la estructura poliédrica típica de las zeolitas. Esta estructura

tridimensional presenta pequeños poros y en los que se alojan los iones intercambiables y donde tiene lugar la reacción de intercambio iónico [15]. Las unidades más comunes son SiO_4 y AlO_4 , las zeolitas se encuentran descompensadas eléctricamente por lo que necesitan incorporar cationes para mantener la neutralidad, de ahí sus propiedades de intercambio. Dichos cationes, agua u otras moléculas se acomodan en las estructuras tipo túnel. En la naturaleza se encuentra una gran variedad de zeolitas como son: La chabazita, la clinoptilolita, la erionita, la mordenita y la filipsita, las más comunes y las más abundantes en la naturaleza, además que tienen una capacidad favorable de intercambio de iones. En México las podemos encontrar en Oaxaca, San Luis Potosí, Puebla, Guanajuato y Sonora. En Sonora existen importantes yacimiento de zeolitas: Principalmente heulandita y clinoptilolita, en San Pedro, municipio de Ures; chabazita, en La Palma, municipio de Divisaderos; mordenita y herionita, en El Álamo, municipio de Agua Prieta [16].

1.1.3 Zeolita sintética

Basada en investigaciones se ha desarrollado una gran variedad de zeolitas sintéticas en donde mostramos una de ellas ya que fue utilizada en nuestro trabajo como se muestra en la Fig. 1.2, las cuales, tienen una estructura esquelética definida en la unidad sodalita la cual tienen un ion para equilibrar cargas y estar disponible para el intercambio iónico, por ejemplo la zeolita A4. Son obtenidas a partir de soluciones acuosas saturadas de composición apropiadas [17,18].

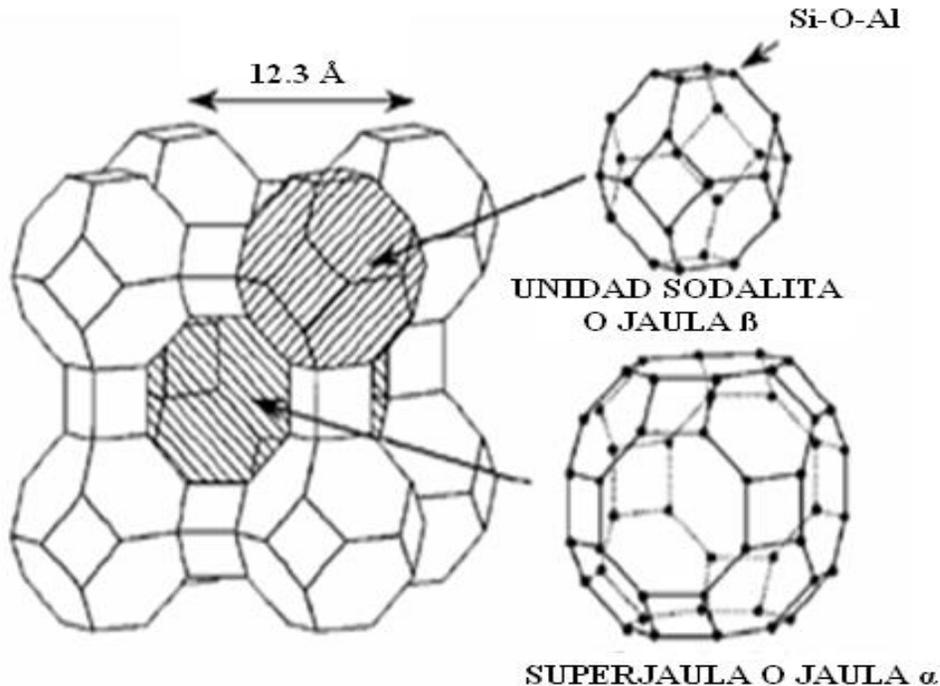


Fig. 1.2. Estructura esquelética de la zeolita sintética A4.

1.2 ANTECEDENTES

1.2.1 Nanopartículas en zeolitas

Entre las múltiples aplicaciones de la zeolita, se tiene una que es de gran relevancia: La utilización de sus cavidades para sintetizar nanopartículas, tema que motiva este trabajo de tesis. Es de gran importancia tener en cuenta las propiedades para el diseño y síntesis de nuevos materiales. Entre las propiedades más importantes tenemos las mecánicas, eléctricas, ópticas, estructurales y térmicas. Por ejemplo las propiedades eléctricas, de acuerdo con la teoría de bandas, establece que los materiales aislantes tienen una energía de ancho de banda prohibida (E_g) mayor de 4 eV; entre 0.1 eV y 4 eV para semiconductores y menor de 0.1 eV para conductores. Fue hasta en 1982 cuando aparece el primer modelo teórico que relaciona los efectos del confinamiento cuántico con el tamaño de partícula [19]. Actualmente el estudio de los efectos del confinamiento cuántico en nanopartículas semiconductoras es de gran interés porque en estos sistemas con dimensiones reducidas, donde los electrones son confinados, aparecen una serie de fenómenos físicos que no habían sido observados en

sistemas con dimensiones ordinarias [20]. Uno de los fenómenos más interesantes es el incremento de la banda de energías prohibidas (E_g) como consecuencia de la reducción de las dimensiones del semiconductor. Este fenómeno tiene repercusiones en aplicaciones tecnológicas muy importantes porque permite sintonizar el gap de un semiconductor mediante el control del tamaño de las partículas que lo componen. De aquí el interés en el estudio de procesos de preparación de semiconductores dirigidos a la producción de nanoestructuras con tamaño de partícula controlado [21]. Una forma de producir nanoestructuras semiconductoras que resulta bastante económica y sencilla consiste en aprovechar las cavidades o espacios vacíos de materiales porosos para incrustar allí partículas del material semiconductor. A este tipo de materiales a base de una matriz porosa con nanopartículas de un material semiconductor (o metálico) se le conoce como material compuesto [11,12]. Algunos resultados de síntesis se tienen en trabajos relacionados con ello, que reportan la incorporación de otras nanopartículas semiconductoras en zeolita como es el sulfuro de níquel (NiS) y el sulfuro de cobalto (CoS) alojado en las cavidades de la zeolita, que fueron detectados por métodos de caracterización como son difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido (SEM), espectroscopía de energía de dispersión y por UV-Vis, los resultados revelan el encapsulamiento en las cavidades de la mordenita con tamaño de nanopartículas de 6-10 nm; así como el sulfuro de cadmio (CdS) [22] y sulfuro de galio [23], lo que ha generado un gran impacto en el campo de la nanotecnología durante los últimos 20 años, encontrando nuevas áreas de aplicación [24].

2 METODOLOGÍA

2.1 CLÚSTERS METÁLICOS

2.1.1 Clústers metálicos en zeolitas naturales

En la preparación de las siguientes muestras se utilizara zeolita, como matriz para alojar nanopartículas en sus cavidades. Esto se logra mediante dos proceso: la activación (limpieza) y el intercambio iónico.

2.1.1.1 Materiales

- Zeolita natural.
- Cloruro de amonio (NH_4Cl).
- Acetato de plomo ($\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$).
- Agua desionizada.
- Etanol.

2.1.1.2 Activación de la zeolita (limpieza)

Con una relación de 25 ml de agua desionizada / 10 gramos de zeolita, se hidrató la zeolita durante 20 minutos a temperatura ambiente, con agitación magnética, enseguida, se colocó a reflujo en una solución de NH_4Cl al 0.5M durante 25 minutos, con agitación magnética, como se muestra en la Fig. 2.1, el equipo referido, se describe enseguida:

- 1.- Parrilla eléctrica.
- 2.- Agitador magnético.
- 3.- Matraz Kitazato de 1000 ml.
- 4.- Condensador.
- 5.- Contenedor de agua.
- 6.- Mangueras de conducción.



Fig. 2.1. Equipo para condiciones de reflujo.

Posteriormente, se recuperó la muestra con el equipo que aparece en la Fig. 2.2, donde se observa el sistema constituido de la siguiente manera:

- 1.- Matraz 500 ml.
- 2.- Matraz Kitazato de 1000 ml.
- 3.- Filtro Buchner 350 ml.
- 4.- Manguera a la bomba de vacío.
- 5.- Válvula de paso.

Posteriormente se le da un secado en vacío, obteniendo el sistema zeolita-H⁺.



Fig. 2.2. Equipo de recuperación de muestra por filtrado.

2.1.1.3 Intercambio iónico ($H^+ \rightarrow Pb^{2+}, Pb^{4+}$)

Teniendo el sistema zeolita- H^+ , se lleva a cabo el intercambio iónico entre el H^+ y los iones plomo. Se prepararon soluciones de 125 ml de acetato de plomo con diferentes molaridades 0.001 M, 0.03 M, 0.05M, 0.077M y 0.1M.

Se hidrataron cinco muestras de 15 gramos cada una, de zeolita activada en un tubo de cultivo, con 25 ml de agua desionizada para cada una, (25 ml para hidratarla+100 ml de solución de acetato de plomo al 0.001M). Los dos se colocaron en un recipiente en un baño químico, para tener las condiciones apropiadas para llevar a cabo el intercambio iónico, después de tener una temperatura estable de $50^{\circ}C$, por un tiempo de 25 minutos. Enseguida, la muestra se recuperó por filtración y se sometió a un proceso de secado a vacío para conservar la estabilidad de los iones de plomo alojados en sus cavidades. En las mismas condiciones se realizaron las cuatro muestras restantes solo cambiando la molaridad de la solución de acetato de plomo.

En la Fig. 2.3 se esquematiza el proceso mediante el cual se obtuvo para un sistema: zeolita+plomo, cada muestra se pesó y se dividió en dos partes, una para su caracterización y la otra para la síntesis del semiconductor determinado.

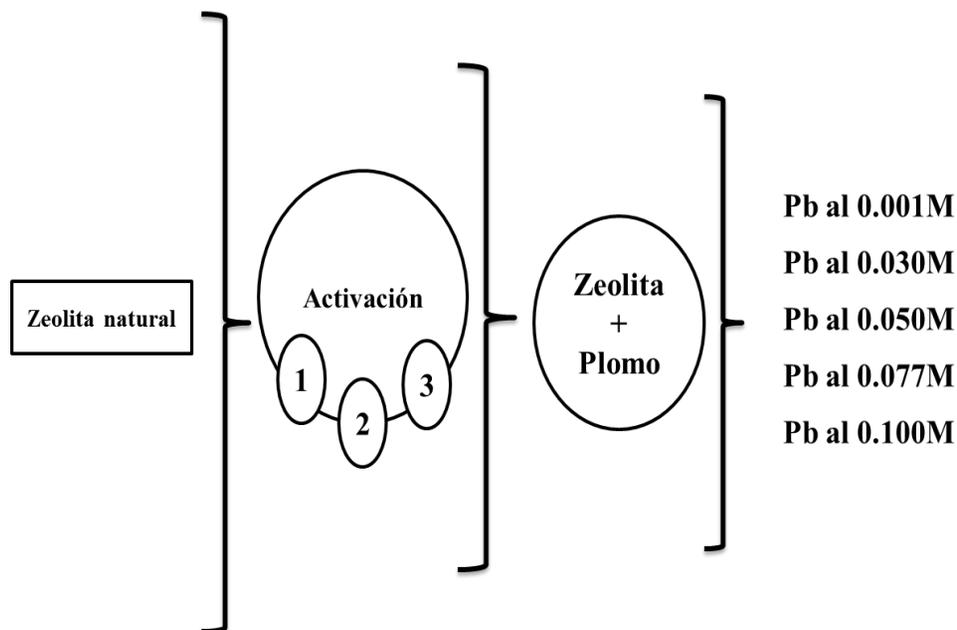


Fig. 2.3. Esquema del proceso de obtención de clusters metálicos en zeolita natural.

2.1.1.4 Aumentar la cantidad de plomo alojado en la chabazita

En esta sección vamos a conocer la cantidad de plomo que puede atrapar la zeolita mediante el intercambio iónico y poder incrementar mediante tratamientos térmicos controlados.

Siguiendo el mismo proceso en la sección 2.1.1.3, para el intercambio iónico, nos propusimos incrementar la presencia de plomo en la zeolita, para ello, posterior al intercambio iónico, se colocó la muestra en el horno a temperatura de 100°C 200 y 350°C en cada caso se mantuvo por 10 minutos excepto en el último caso donde se mantuvo a esa temperatura durante 4 horas. La muestra inicial fue de 15 gramos y después de cada tratamiento térmico se separó una muestra de 3 gramos para su caracterización, repitiendo el proceso después de cada tratamiento térmico para obtener finalmente, un total de 5 muestras, como se observa en la Tabla 2.1.

TRATAMIENTOS TÉRMICOS					
	350°C	350°C	350°C	350°C	350°C
Pb-0.1M	x				
Pb-0.1M	x	x			
Pb-0.1M	x	x	x		
Pb-0.1M	x	x	x	x	
Pb-0.1M	x	x	x	x	x

Tabla 2.1 Proceso para el tratamiento termico.

2.1.1.5 Estabilidad del plomo en la zeolita chabazita

Este proceso tiene como objetivo quitarle plomo a la zeolita para saber cuál es la estabilidad del plomo alojado, para ello, posterior al intercambio iónico, se sometió al proceso de activación descrito en la sección 2.1.1.2. Posteriormente se colocó en el horno a temperatura de 100°C durante 10 minutos, incrementando a 200°C, en 10 minutos y por último a 350°C durante 4 horas, como se esquematiza en la Fig. 2.4.

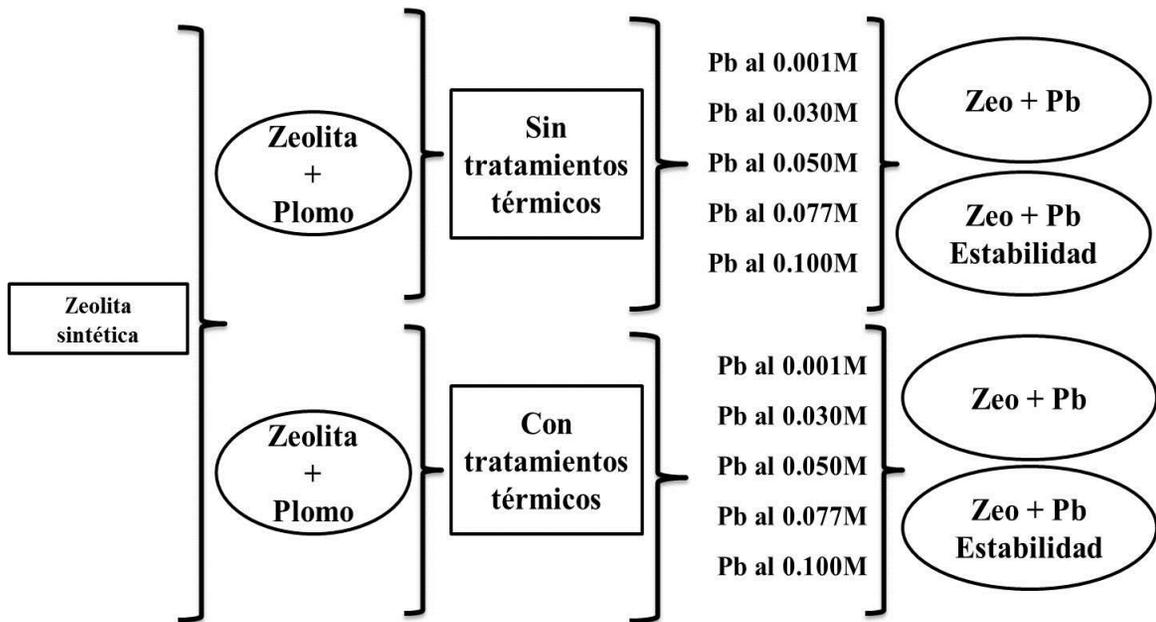


Fig. 2.4. Esquema del proceso de estabilidad de clusters metálicos en zeolita natural.

2.1.2 Clústers metálicos en zeolita sintética

En la preparación de las siguientes muestras se utilizara zeolita A4, como matriz para alojar nanopartículas en sus cavidades. Esto se logra mediante un proceso de intercambio iónico.

2.1.2.1 Materiales

- Zeolita sintética.
- Acetato de plomo ($\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$).
- Cloruro de sodio (NaCl).
- Agua desionizada.
- Etanol.

2.1.2.2 Intercambio iónico (Pb^{2+} , Pb^{4+})

Teniendo la zeolita sintética cuyo ion intercambiable es Na^+ , se llevó a cabo el intercambio del sodio por el plomo, de igual forma se realizó el mismo proceso de intercambio como en la sección 2.1.1.3. para una muestra de 6 gramos de zeolita que fue puesta en contacto con una solución de acetato de plomo al 0.1M. Después de haber obtenido la zeolita+Pb se dividió en dos muestras de 3 grs. cada una. La primera sin tratamientos térmicos y la segunda con tratamiento térmico, A su vez, cada muestra anterior se dividió en 2 para obtener cuatro muestras de 1.5 gms c/u, dos para caracterizar y las otras dos (una con T.T. y la otra sin T.T.) fueron sometidas al proceso de activación como está descrita en la sección 2.1.1.2., posteriormente se sometió a tratamientos térmicos con una temperatura de 450°C durante 6 horas.

2.2 NANOPARTÍCULAS SEMICONDUCTORAS

2.2.1 Nanopartículas semiconductoras en zeolita natural

En la preparación de las siguientes muestras se utilizara zeolita+plomo, que contienen clústers metálicos en sus cavidades. Utilizados para llevar a cabo el proceso de síntesis del semiconductor PbSe.

2.2.1.1 Materiales

- Zeolita natural clinoptilolita.
- Sulfito de sodio (Na_2SO_3).
- Selenio cero (Se^0).
- Selenosulfato de sodio (Na_2SeSO_3).
- Agua desionizada.

2.2.1.2 Síntesis del PbSe

Una vez que se tuvo una zeolita+plomo, se llevó a cabo un proceso para la síntesis del semiconductor mediante el siguiente proceso. Se obtuvo una solución de selenosulfato de sodio mediante la siguiente reacción, 6.25 gramos de sulfito de sodio más, agregamos un gramo de selenio cero en 250 ml en agua desionizada a reflujo durante 3 horas.

Se hidrataron cinco muestras de 5 gramos cada una con zeolita+Pb en 25 ml agua desionizada en tubos de cultivo, y la solución de selenosulfato de sodio como fuentes de iones Se^{2-} a su vez se colocaron en baño químico con una temperatura constante de 50 °C, después se le adicionaron 5 ml de la solución fuente de iones Se^{2-} con un tiempo de reacción de 15 minutos por muestra, se recuperó y por último se sometió a un secado a temperatura ambiente al vacío con el fin de tener estabilidad y no alterar el material obtenido.

2.3 NANOPARTÍCULAS METÁLICAS

2.3.1 Nanopartículas en cloruro de sodio (NaCl) como matriz

2.3.1.1 Materiales

- Cloruro de sodio (NaCl + Pb).
- Chía.
- Ajo.
- Agua desionizada

2.3.1.2 Obtención de nanopartículas de plomo (Pb⁰) usando chía como reductor

Se hidrató la Chía con agua desionizada se le añadieron NaCl+Pb²⁺ y se obtuvo el NaCl+Pb⁰.

2.3.1.3 Obtención de nanopartículas de plomo (Pb⁰) usando ajo como reductor

Se pone en contacto (NaCl+Pb²⁺) con extracto de ajo y se obtuvo el NaCl + Pb⁰.

3 RESULTADOS Y ANÁLISIS

3.1 CLÚSTERS METÁLICOS

3.1.1 COMPOSICIÓN QUÍMICA (EDS)

3.1.1.1 Clústers metálicos en Zeolitas naturales

Los resultados del análisis de composición química de la zeolita clinoptilolita del yacimiento, se observa en la Fig. 3.1, donde se muestran los elementos químicos (% en peso) de la estructura que son: O (49.51%), Al (8.20%), Si (34.03%) y los iones presentes como es el Fe (1.23%), Mg (1.33%), K (1.30%), Ca (3.57%), Na (0.63%), cuyos valores coinciden con lo reportado en la literatura [25].

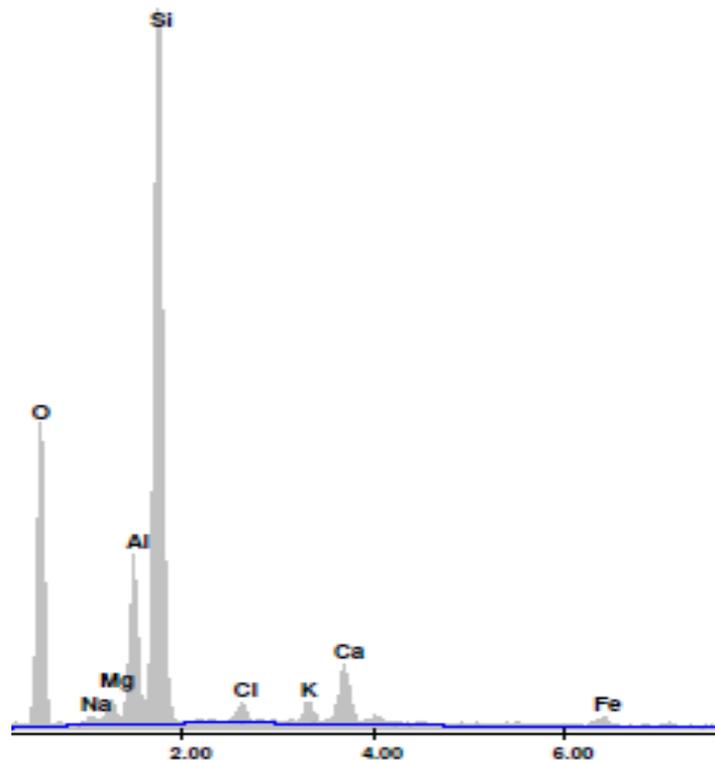


Fig. 3.1. Composición química; Zeolita clinoptilolita del yacimiento.

Como una forma de desalojar iones que tiene la zeolita de forma natural, se puso en contacto en una solución de cloruro de amonio al 0.5M a reflujo para poder quitar estos iones y después se realizó un análisis de composición química de la zeolita clinoptilolita con la tercera activación (limpieza). En la Fig. 3.2, se muestran los elementos químicos de la zeolita activada (% en peso), tales como los elementos que integran la estructura esquelética; O (47.36%), Al (9.45%), Si (39.64%) y el porcentaje de los iones intercambiables que al que pudimos llegar a desalojar, comparados con la del yacimiento ; Fe (1.23%), Mg (0.86%), K (0.98%), Ca (0.31%) y Na (0.59%). Con esto podemos demostrar que este proceso es indispensable para utilizar una zeolita más limpia y con más capacidad de llevar a cabo el intercambio de nuestro material de interés.

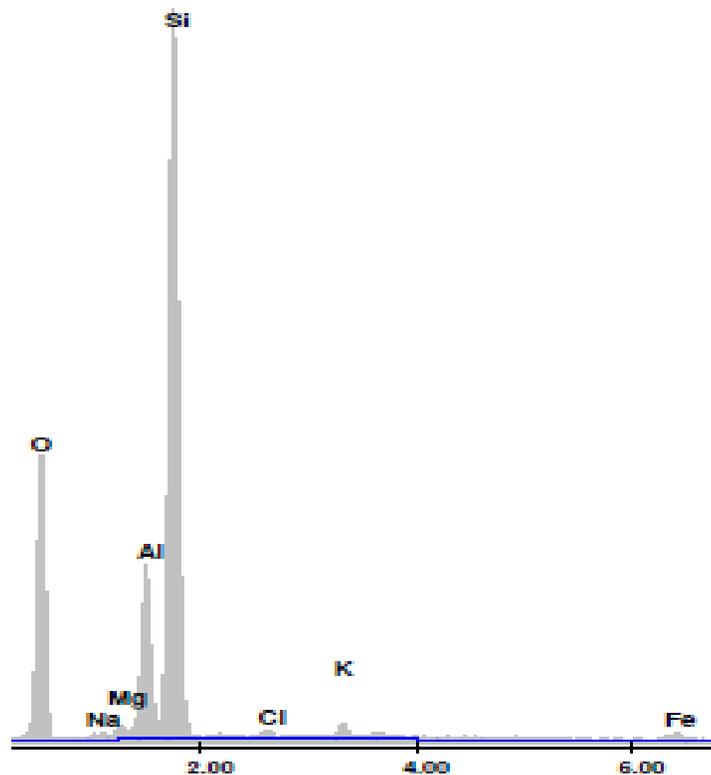


Fig. 3.2. Composición química; Zeolita clinoptilolita con la tercera activación(limpieza).

De manera más representativa se realizó la siguiente gráfica como se muestra en la Fig. 3.3 que corresponde a los resultados del análisis de composición química de la clinoptilolita del yacimiento y después de primero, segundo y tercer tratamiento de limpieza, se observa en el eje de las abscisas el número de activaciones (limpieza) y en el de las ordenadas la cantidad de

los iones en peso presente en las cavidades de la zeolita, lo que demuestra que se obtuvo una limpieza considerable de iones presentes para cada activación, esto significa que es muy importante esta etapa en el cual de un 9.4 % en peso de iones que contiene de forma natural se demuestra que en la primera etapa se disminuyó al 5.4%, la segunda en 4.2% y por último, hasta llegar a la tercera activación con un 3.6% en total y después de la tercera activación como se ve en la gráfica podemos afirmar que si se aumenta sería muy poca la diferencia para desalojarlos por seguir esa tendencia.

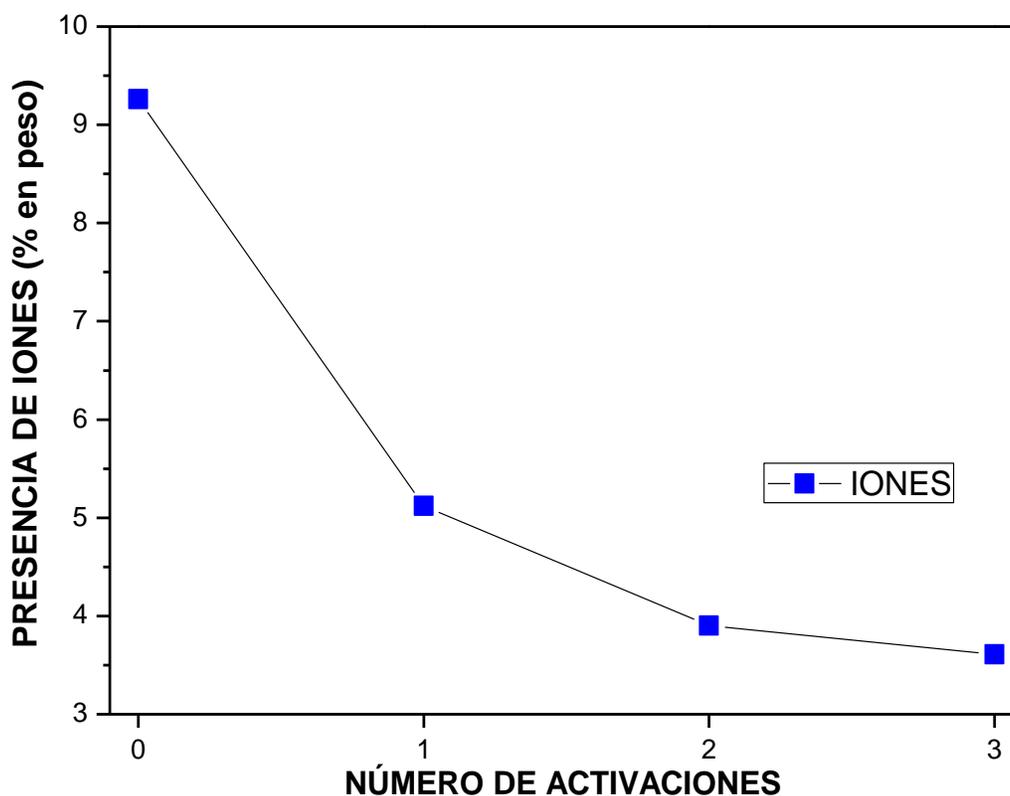


Fig. 3.3. Composición química; Proceso de activación(limpieza) de la zeolita clinoptilolita.

En el siguiente análisis de composición química de la zeolita clinoptilolita que fue puesta en contacto en una solución de acetato de plomo al 0.1M en donde se observan de la Fig. 3.4, los elementos de la estructura esquelética: O (43.33%), Al (9.12%), Si (32.99%), iones removibles: Fe (1.10%), Mg (0.62%), K (0.66%), Ca (0.09%), y el plomo que se intercambió en un (12.92%). Con ello se demuestra la presencia del Pb que atrapó la zeolita.

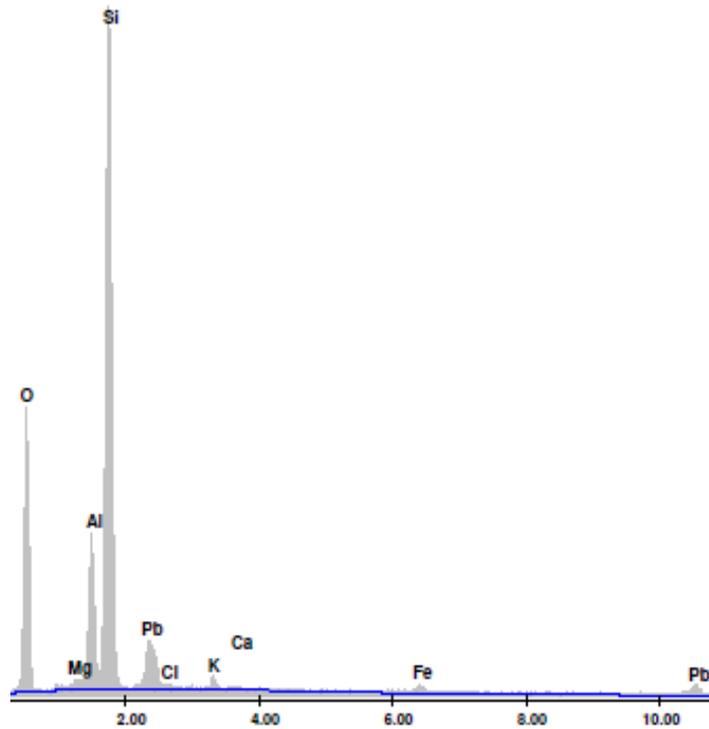


Fig. 3.4. Composición química; Zeolita natural clinoptilolita con plomo al 0.1M.

En la Fig. 3.5, se muestra los resultados de análisis de composición química de la zeolita natural chabazita alojando plomo a diferentes concentraciones. En el eje x tenemos el número de muestras y en el eje y el porcentaje en peso de iones en la zeolita. En esta figura podemos observar que la capacidad de la zeolita para alojar plomo pudo llegar hasta un 12 % en peso y también es posible observar que la zeolita, al alojar el 12% de plomo está cerca de la saturación y aunque se le ponga en contacto con la solución fuente de plomo, ya no lo atrapa en estas condiciones. Ahora, para conocer la estabilidad del plomo atrapado por la zeolita, sometimos a la zeolita a un proceso de dos pasos: Primero; se puso a la zeolita en contacto con una solución de $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{OOC})_2$ con diferente concentración en cada caso. 2.- Se sometió la zeolita al proceso de activación con el fin de liberar plomo de las cavidades, poniéndola en contacto con una solución de NH_4Cl al 0.5M. Los resultados obtenidos se muestra en la Fig. 3.6, donde se puede observar que; a).- En ningún caso, fue posible quitarle el 100% de plomo atrapado, resultado que coincide con el mostrado en la Fig. 3.25 y Fig. 3.33 donde quedó de manifiesto que el plomo metálico aparece en la zeolita de una forma natural, aún para bajas concentraciones de plomo y al no ser plomo iónico no puede ser intercambiable y de esa

manera queda atrapado firmemente por la zeolita. b).- A mayor concentración de plomo en la zeolita, es posible incrementar la cantidad de plomo desalojado.

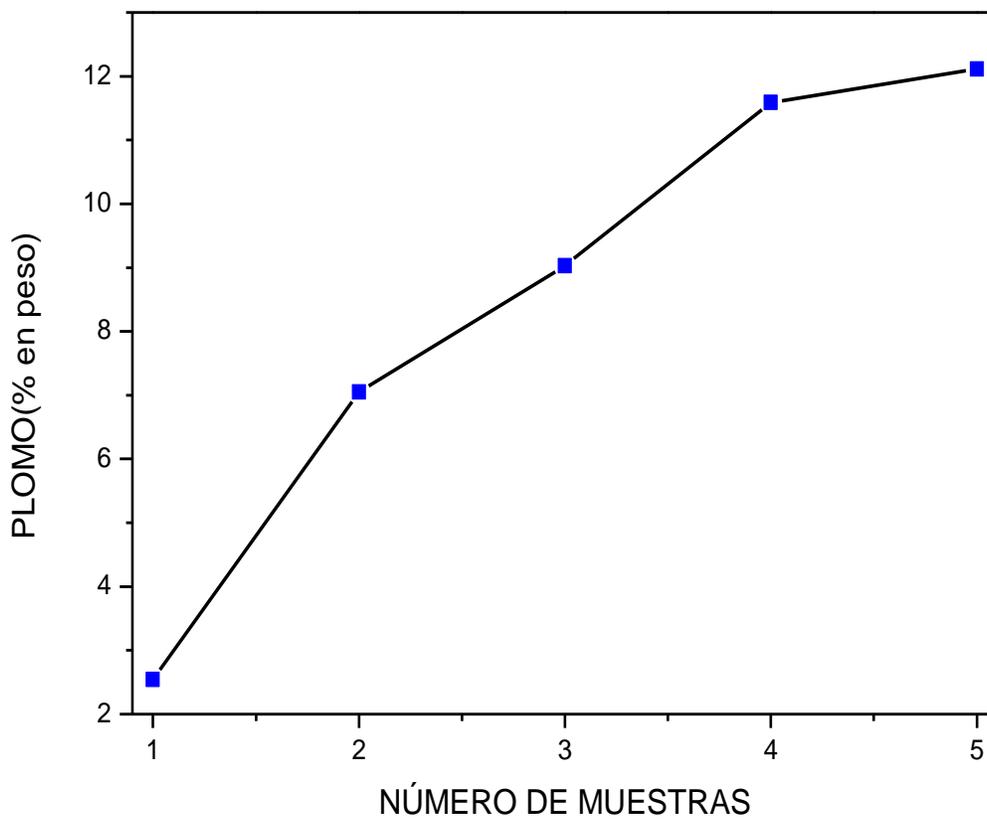


Fig. 3.5. Composición química; Cantidad de plomo en la zeolita chabazita.

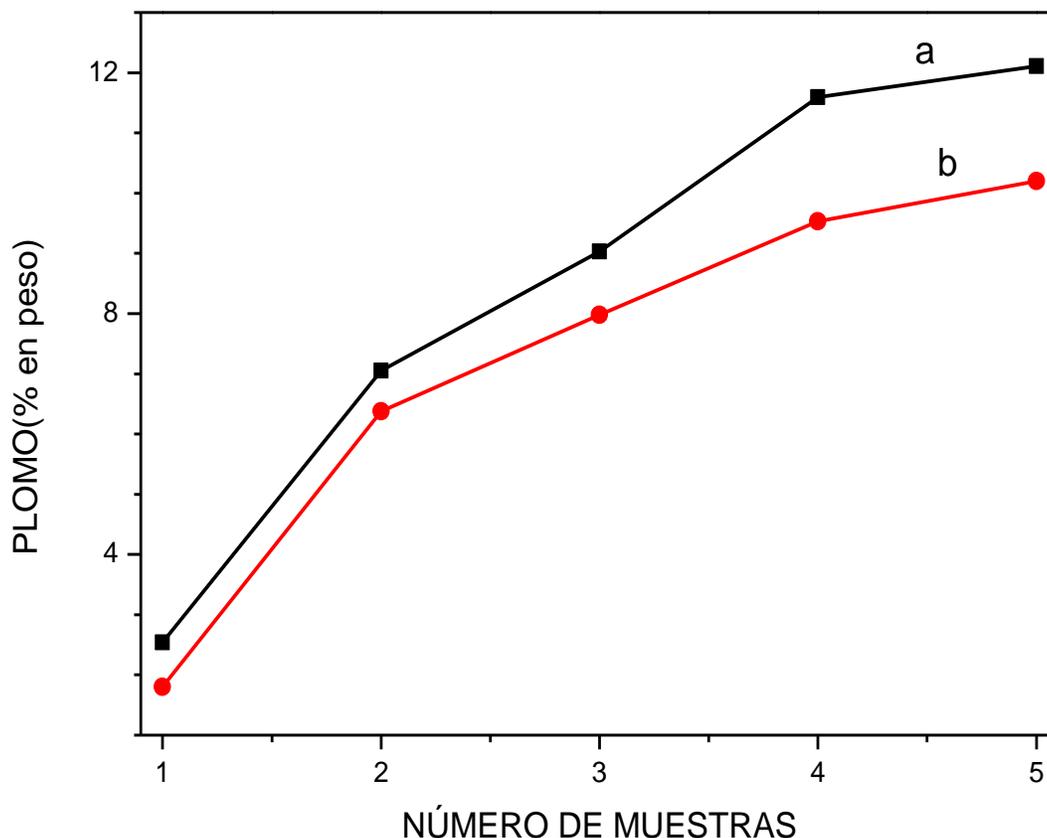


Fig. 3.6. Composición química; a) zeolita chabazita con plomo , b) quitando plomo.

Para incrementar la presencia de plomo en la zeolita, es sometida a un proceso de dos pasos; Primero, se puso a la zeolita en contacto con una solución de $Pb(CH_3OOC)_2$ al 0.1M, como fuente de iones plomo, en cada ocasión. Segundo, se sometió a un tratamiento térmico de 400 °C por 6 horas. Los resultados se muestran en la Fig. 3.7. En el eje horizontal tenemos el número de muestras y en el eje vertical el porcentaje en peso. Es posible observar que aún cuando la zeolita había mostrado estar cerca de la saturación con un 12% en peso de plomo, el tratamiento térmico ha permitido incrementar esa cantidad hasta un 28%, lo que significa un incremento mayor al 200% comparado con el proceso donde no hay tratamiento térmico. También podemos apreciar que en este caso no hay indicios de saturación de la zeolita lo que convierte a la zeolita en un “extraordinario filtro” que recuperaría su capacidad mediante un tratamiento térmico. Este fenómeno ocurre porque el tratamiento térmico hace que se evapore el agua de la zeolita y el plomo iónico que se encontraba coordinado al agua se une formando Pb^0 .

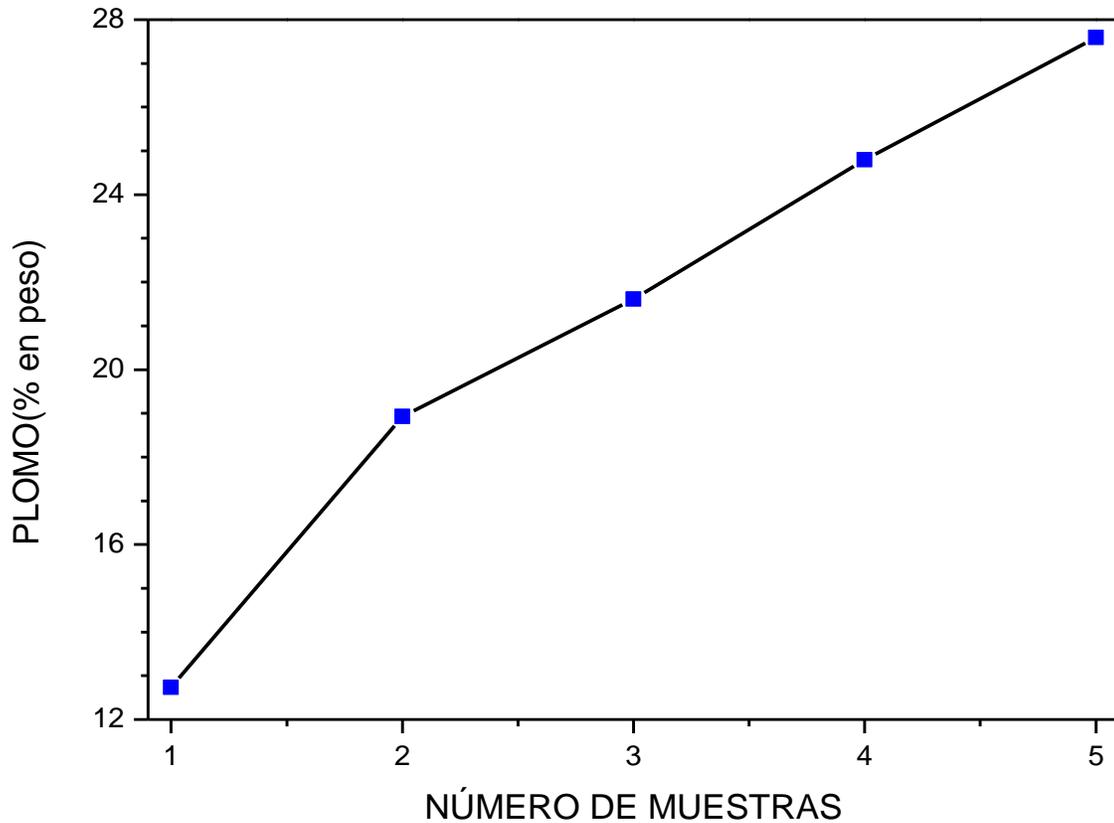


Fig. 3.7. Composición química; Cantidad de plomo en la chabazita de una misma concentración(0.1M) mediante tratamientos térmicos.

Nos interesa conocer la estabilidad del plomo atrapado por la zeolita y sometido a tratamiento térmico, para ello, sometimos a la zeolita a un proceso de tres pasos: Primero; se puso a la zeolita en contacto con una solución de $Pb(CH_3OOC)_2$ al 0.1M. Segundo.- Se sometió a un tratamiento térmico de 400 °C por 6 horas. Y por último se sometió la zeolita al proceso de activación con el fin de liberar plomo de las cavidades, poniéndola en contacto con una solución de NH_4Cl al 0.5M. Los resultados se exhiben en la Fig. 3.8 en donde se muestra; a).- En ningún caso, es posible quitarle el 100% de plomo atrapado, resultado demuestran que existe el plomo en la Fig. 3.33 y Fig. 3.25, b).- En todos los casos se le quita aproximadamente la misma cantidad de plomo. Muy probablemente, esto sucede porque el único plomo que podemos remover es el plomo iónico coordinado al agua de la zeolita.

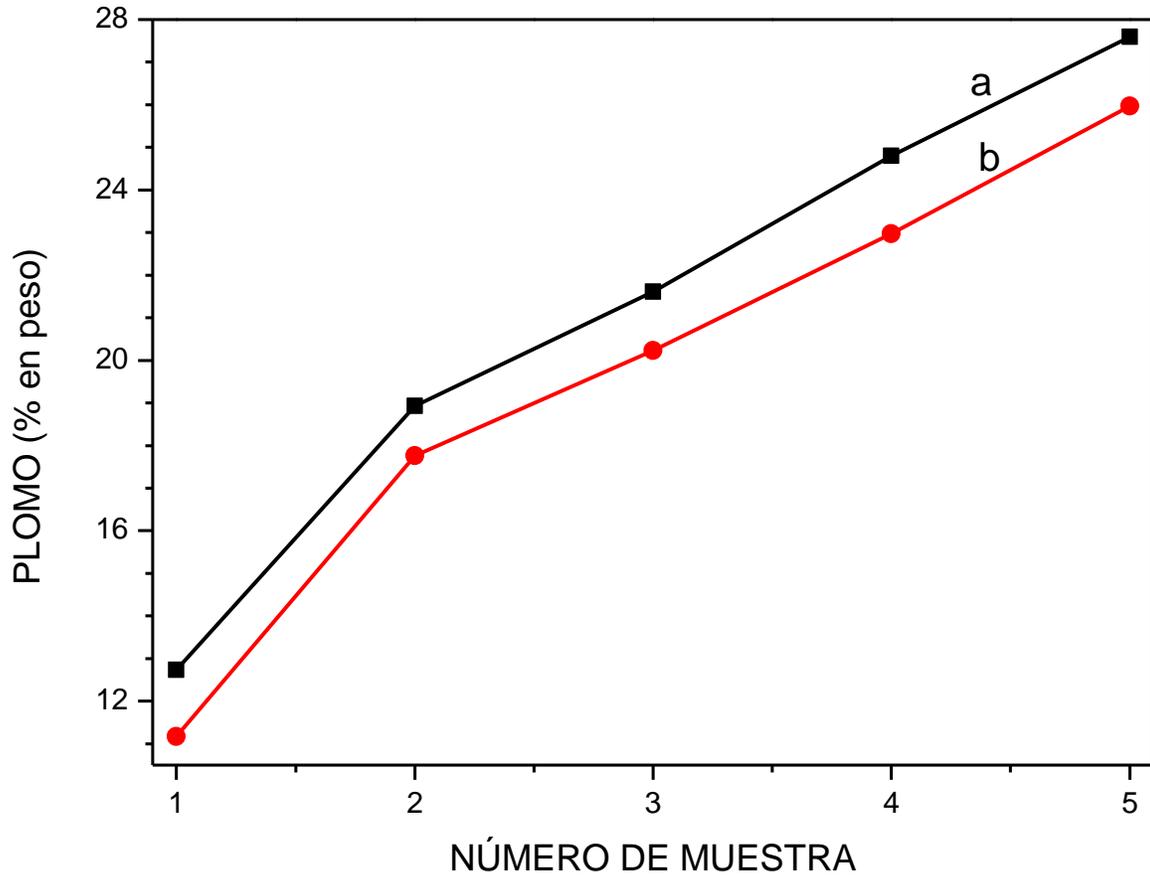


Fig. 3.8. Composición química; a) Cantidad de plomo en la chabazita de una misma concentración (0.1M) mediante tratamientos térmicos y b) Cantidad de plomo de la chabazita removido.

3.1.1.2 Clústers metálicos en zeolita sintética A4

Los resultados del análisis de composición química mostrados en la Fig. 3.9, indica que la zeolita A4 fue puesta en contacto en una solución de acetato de $Pb(CH_3COO)_2$ con diferentes concentraciones en a) 0.001M, b) 0.005M, c) 0.07M y d) 0.1M. En donde se observa que en la zeolita se alojó plomo en sus cavidades.

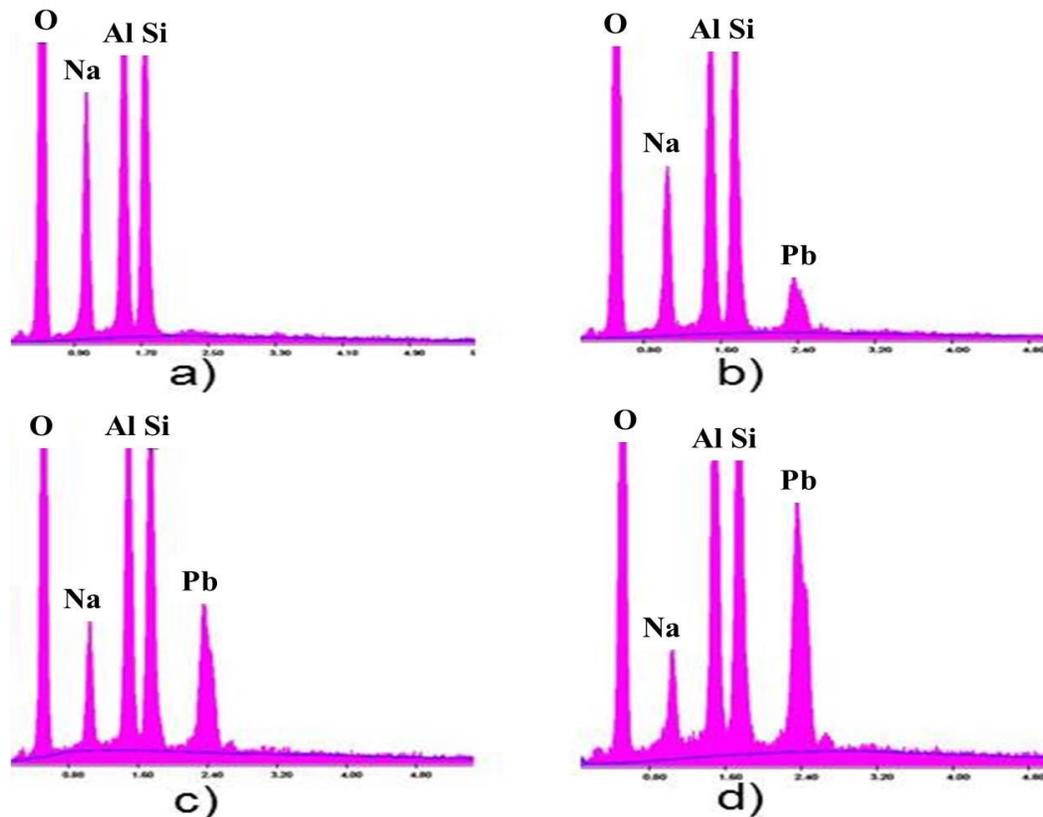


Fig. 3.9. Espectroscopia EDX; Intercambio iónico de Na^+ por Pb^{2+} en zeolita A4.

3.1.2 Espectroscopia de infrarrojo (FTIR)

3.1.2.1 Clústers metálicos en Zeolitas naturales

Los análisis de espectros de infrarrojo de la Fig. 3.10, corresponde a la zeolita del yacimiento comparada con la zeolita que fue sometida al proceso activación (limpieza) la cual se compara con la tercera activación que es la mas pura. En el eje horizontal el número de onda en cm^{-1} de 400 a 4000 cm^{-1} y en el eje vertical la intensidad en unidades arbitrarias. Se observan las bandas vibraciones del Si-O-Si y Si-O-Al de los tetraedros de la estructura esquelética, localizados en 700-1200 cm^{-1} . La señal de 500-700 cm^{-1} corresponden a la presencia de los cationes que posee de forma natural. Las bandas de 1600-3700 cm^{-1} se han asociado con las vibraciones del agua presente en la estructura [27], también es posible observar tres bandas intensas en aproximadamente 1683, 3354 y 3621 cm^{-1} , asignadas a los estiramiento-OH de

modo de vibración del agua adsorbida en la zeolita. La banda que se observa en aproximadamente 1405 cm^{-1} , en el espectro corresponde al amonio (NH_4).

En la Fig. 3.11, se exponen los espectros de IR de la zeolita clinoptilolita con plomo, donde se observan bandas alrededor de 1405 cm^{-1} , las cuales denotan la presencia de amonio por el uso de este compuesto en la activación; y aproximadamente en 1683 cm^{-1} , se tiene la presencia de H_2O , contenida en la zeolita de manera natural [27], y en la banda de 3000 hasta 3600 cm^{-1} , corresponde a enlaces N-H.

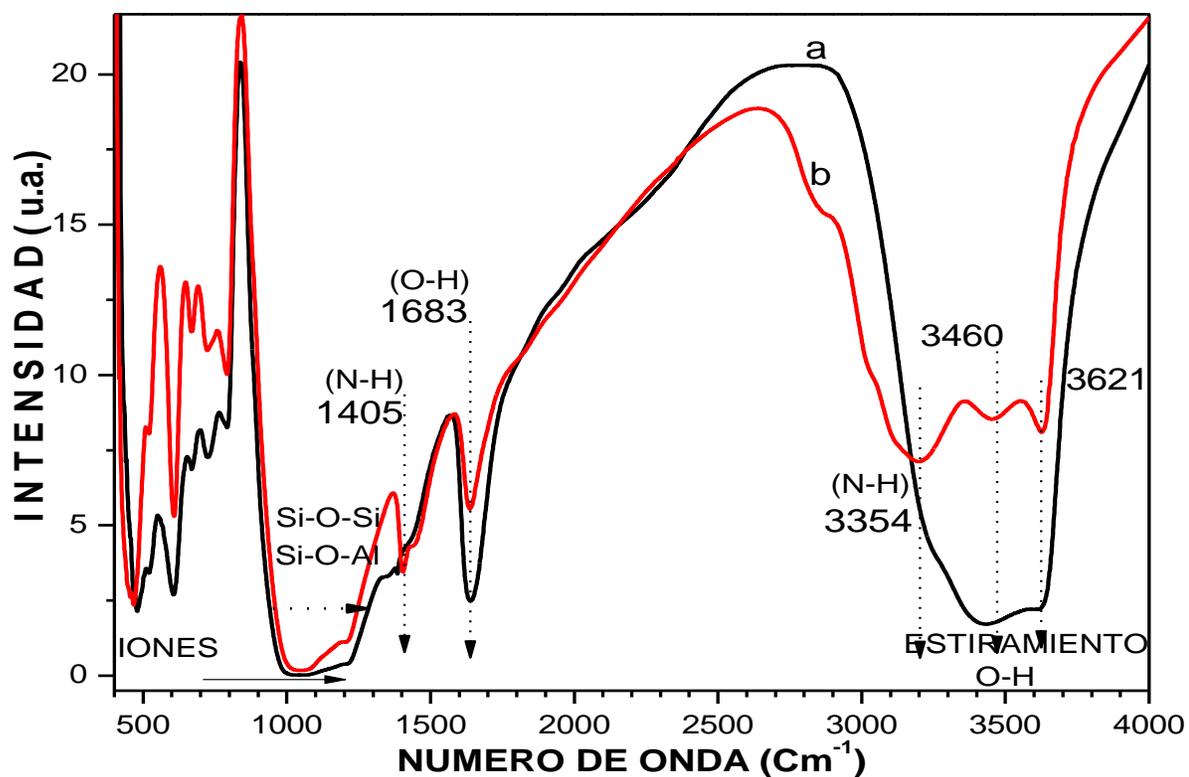


Fig. 3.10. Espectros de IR; a) zeolita natural clinoptilolita del yacimiento y b) activada.

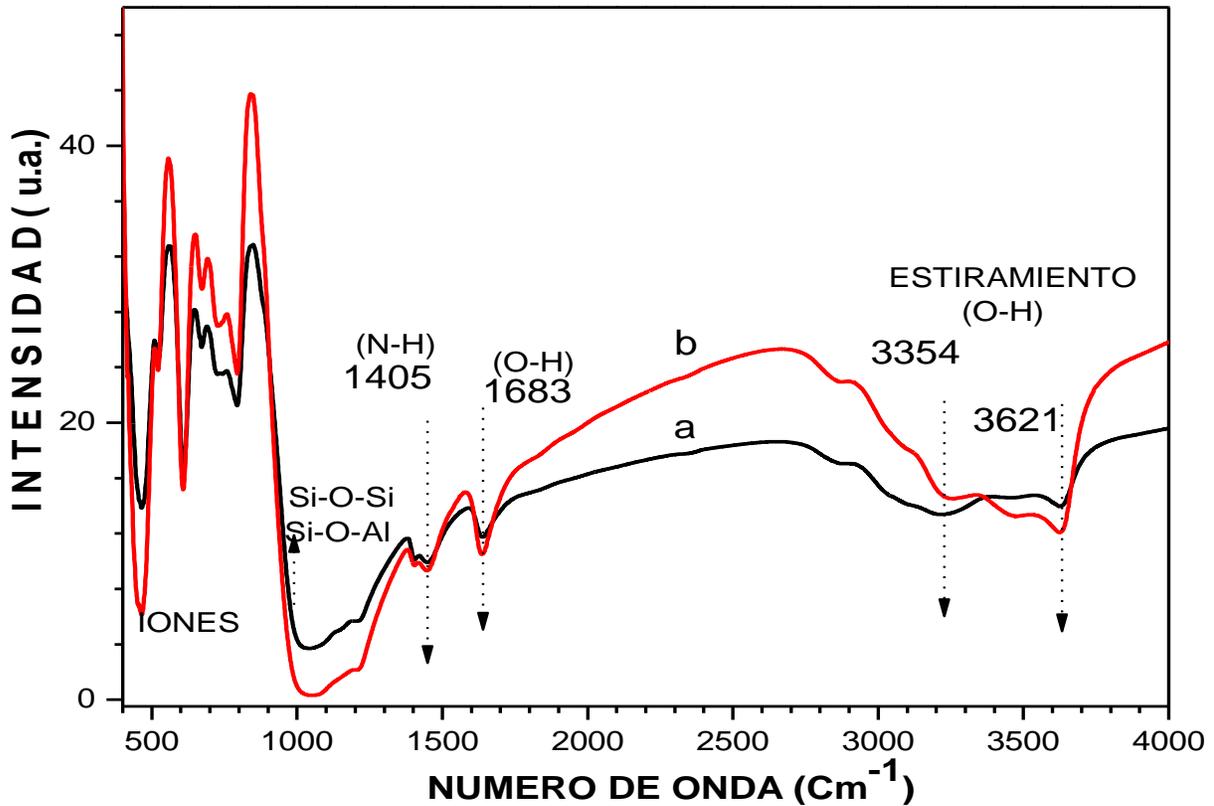


Fig. 3.11. Espectros de IR; Zeolita natural clinoptilolita con plomo a) al 0.001M y b) 0.1M.

3.1.2.2 Clústers metálicos en zeolita A4

Los espectros de infrarrojo de la Fig. 3.12. de la zeolita A4 tratada con una solución de acetato de plomo en diferentes concentraciones. En el eje horizontal tenemos el número de onda en cm^{-1} , de 500 a 4000 cm^{-1} y en el eje vertical la intensidad en unidades arbitrarias. Se observan las bandas características de la zeolita de las vibraciones de los enlaces Si-O-Si y Si-O-Al en los tetraedros de la estructura esquelética, localizadas en la región de $700\text{-}1200 \text{ cm}^{-1}$. Las bandas en el intervalo de $1600\text{-}3700 \text{ cm}^{-1}$ se han asociado con las vibraciones del agua presente en la Zeolita [26], también es posible observar tres bandas intensas en aproximadamente 1683 , 3354 y 3621 cm^{-1} , estos pueden asignarse a las de estiramiento-OH del agua en la Zeolita.

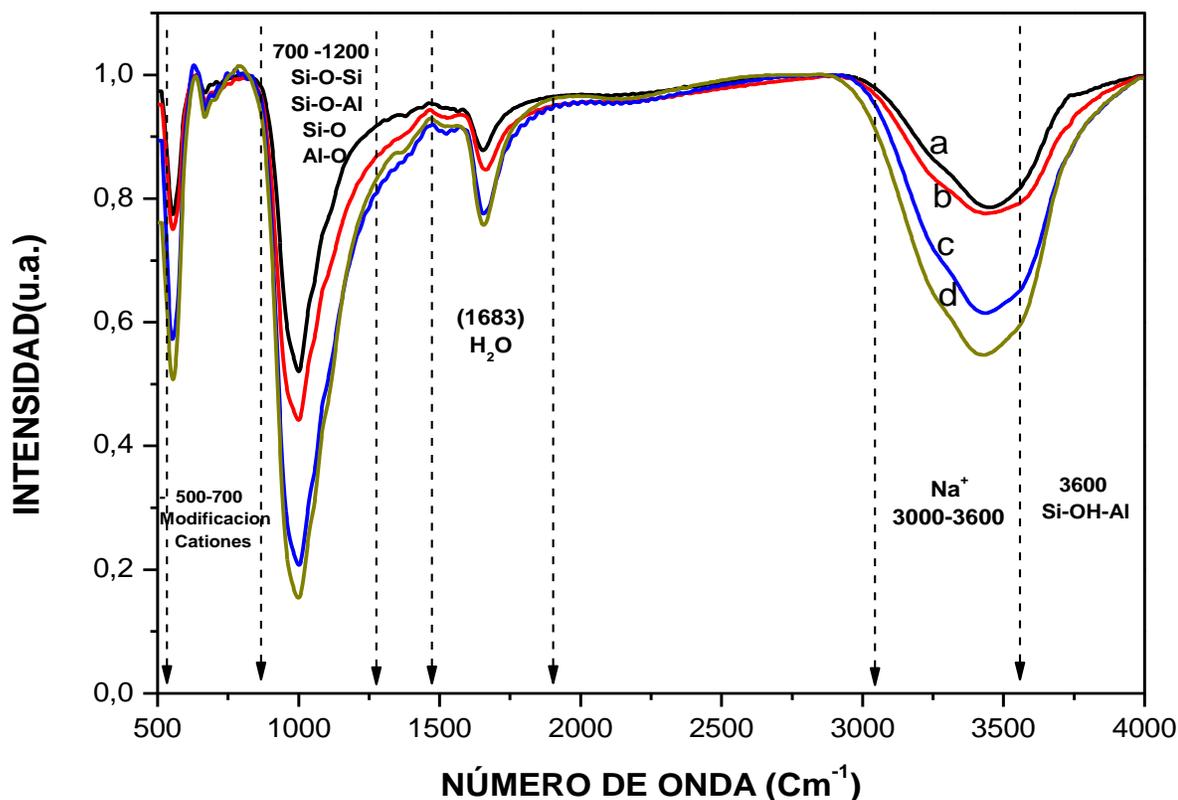


Fig. 3.12. Espectros de IR; a) Zeolita A4, b) al 0.001M, c) 0.05M y d) 0.1M.

3.1.3 Difracción de rayos x

3.1.3.1 Clústers metálicos en Zeolitas naturales

La difracción de rayos X es una técnica, relativamente económica y sumamente útil, la información obtenida sobre nuestro material en este equipo, no podemos afirmar en forma concluyente, que hemos obtenido las nanopartículas ya que este equipo es incapaz de “ver” las nanopartículas que obtenemos, así pues, no esperamos ver picos de difracción correspondientes al material obtenido, pero el estrés de la red cristalina de la zeolita, es un indicio que nos hace pensar en el éxito de nuestro objetivo. En la Fig. 3.13, se muestran los difractogramas de la zeolita clinoptilolita obtenidos en las diferentes etapas del proceso de activación. En el eje horizontal se tiene la variación de 2θ en grados y en el eje vertical la intensidad, en unidades arbitrarias. En el difractograma correspondiente a la clinoptilolita del

yacimiento, observamos un pico de difracción en aproximadamente $2\theta=10^\circ$ el cual corresponde a una arcilla que se descompone a temperatura ligeramente mayor a la temperatura ambiente y por lo tanto, desaparece con el proceso de activación. También se observa que la intensidad de los picos de difracción de la zeolita aumenta ligeramente, comparada con la del yacimiento. Este cambio en la intensidad de los picos de difracción está en función del número de activaciones. Estas modificaciones, son ocasionadas por el cambio en la posición relativa de los átomos que forman la estructura esquelética de la zeolita [27], como una consecuencia de los iones que fueron intercambiados o removidos.

La intensidad de los picos de difracción está dada por: $I = |F|^2 = |\sum f_n \exp(i\phi)|^2$, donde; f_n es el factor atómico de difusión de cada uno de los átomos y ϕ el factor de estructura, dado por $\phi = 2\pi(hx + ky + lz)$ Donde $h k l$ son los índices de Miller y x, y, z las posiciones relativa de los átomos. El factor atómico de difusión, en este caso no cambia ya que los átomos que forman los planos cristalinos, siguen siendo los mismos y los iones intercambiables no forman parte de la red cristalina de la zeolita, esto hace pensar que la parte responsable del cambio es el factor de estructura, el cual se compone de dos factores: a).- los índices de Miller y b).- las posiciones de los átomos.

Dado que los picos de difracción aparecen en la misma posición, nos permite asegurar que no hay variación en este punto. De tal manera que podemos atribuir el cambio en la intensidad de los picos de difracción, a la modificación de la posición de los átomos que forman los planos cristalinos de la zeolita que es comparada con una zeolita en la base de datos del equipo siendo el número de ficha JCPDS#00-039-1383.

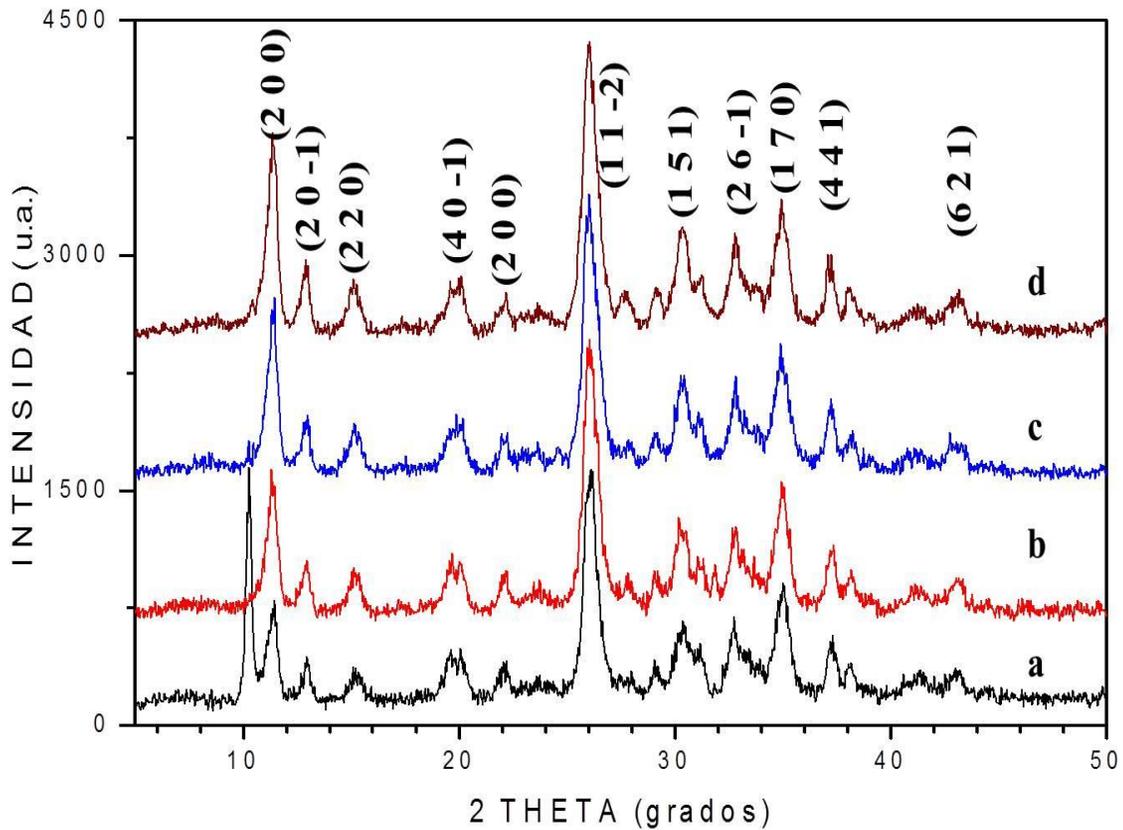


Fig. 3.13. Difracción de rayo X; a) zeolita del yacimiento, b) primera, c) segunda y d) tercera limpieza.

En la Fig. 3.14, se muestran los difractogramas de la clinoptilolita activada comparada con la que fue puesta en contacto a una solución de acetato de plomo como fuente de iones con una concentración de (0.1M). En el eje horizontal tenemos la variación de 2θ en grados y en el eje vertical, la intensidad en unidades arbitrarias. Se observan que las intensidades de los picos de difracción disminuyen en todos los casos, este fenómeno es ocasionado por la modificación de la posición relativa de los átomos que forman parte de la estructura esquelética de la zeolita, en el proceso de activación ocurre algo similar que ocasiona que nuestro material se comporte así y hace que cambie la posición relativa de los átomos en la estructura esquelética. En la Fig. 3.14, se colocó una línea punteada como referencia en donde debería aparecer el Pb, se observa que en los picos de la clinoptilolita activada, comparada con la zeolita alojando plomo en 2θ solo existe variación en las intensidades lo que nos hace pensar que hay presencia de plomo en ella.

Apoyados con los resultados expuestos en las figuras; Fig. 3.4 de composición química, Fig. 3.26 y Fig. 3.25 de XPS, así como Fig. 3.29 y Fig. 3.30 de Absorción Óptica y la Fig. 3.47 por TEM, podemos asegurar que en nuestro material se encuentra presente el plomo. El hecho de que no aparezcan picos de difracción correspondiente al plomo, se debe a que los planos cristalinos de las nanopartículas no cumple con la condición de difracción.

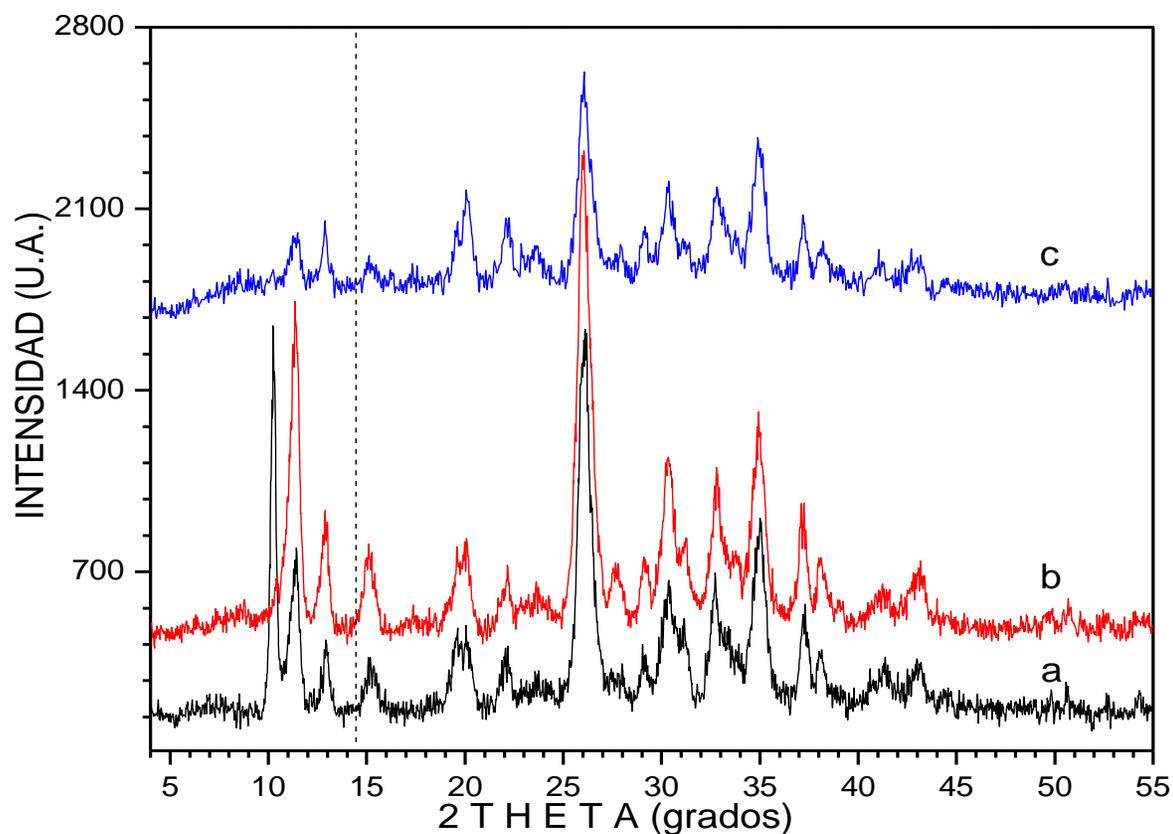


Fig. 3.14. Difractograma de; a) clinoptilolita yacimiento b) activada y c) con plomo al 0.1M.

En la Fig. 3.15, se presentan los índices de Miller de la chabazita que esta posee, teniendo como número de tarjeta JCPDS-00-034-0137 extraída del banco de datos del equipo en donde se presentan.

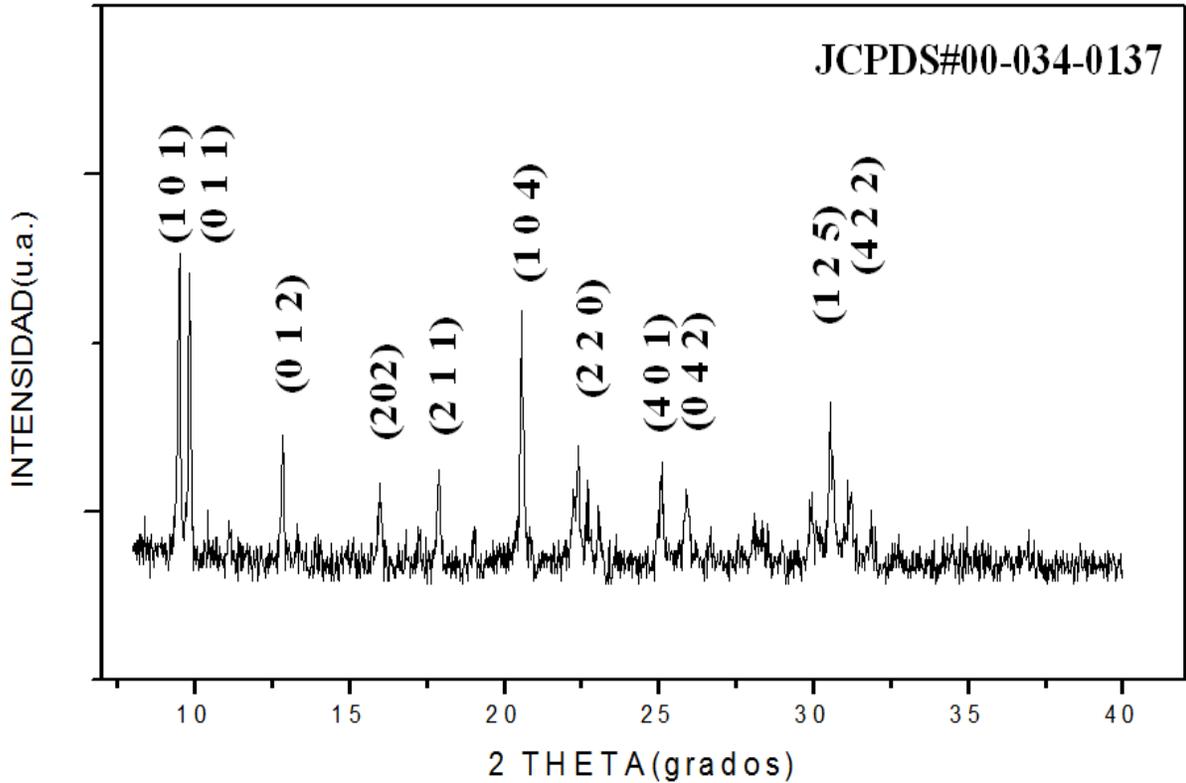


Fig. 3.15. Difractograma de; Chabazita.

En la Fig. 3.16 se muestran los espectros de difracción de rayos x de la chabazita activada así como la zeolita alojando Pb. En el eje horizontal tenemos la variación de 2θ en grados y en el eje vertical, la intensidad en unidades arbitrarias. En la figura se colocó una línea punteada como referencia, en la posición donde debería aparecer el Pb. El hecho de que no aparezcan picos de difracción correspondiente al plomo, pudiera deberse a que los planos cristalinos de las nanopartículas no cumplen con la condición de difracción, al menos en un número suficiente para que el difractómetro los registre y solo es posible observar una modificación en la intensidad de los picos de difracción correspondientes a la zeolita. El difractograma en a) corresponde a la zeolita activada en donde podemos observar la intensidad de los picos de difracción se ha incrementado como consecuencia del intercambio entre los iones que la zeolita posee de manera natural por el H^+ . Los difractogramas; b) al d) corresponden a la chabazita que ha sido puesta en contacto con una solución fuentes de iones plomo a diferentes concentraciones; en el b) se usó una concentración de 0.001M en donde se observan que los picos de difracción tiene la misma ubicación pero la diferencia es la disminución de las

intensidades por la modificación de la posición relativa de los átomos de la estructura esquelética de la zeolita por la presencia de plomo en ella y de igual forma ocurre con el c) y d) pero en este caso, la intensidad de los picos sufren la mayor disminución (desaparición de algunos) por tener una concentración (0.1M). Apoyados con los resultados expuestos en las figuras; Fig. 3.5, en composición química, podemos asegurar que en nuestro material se encuentra presente el plomo.

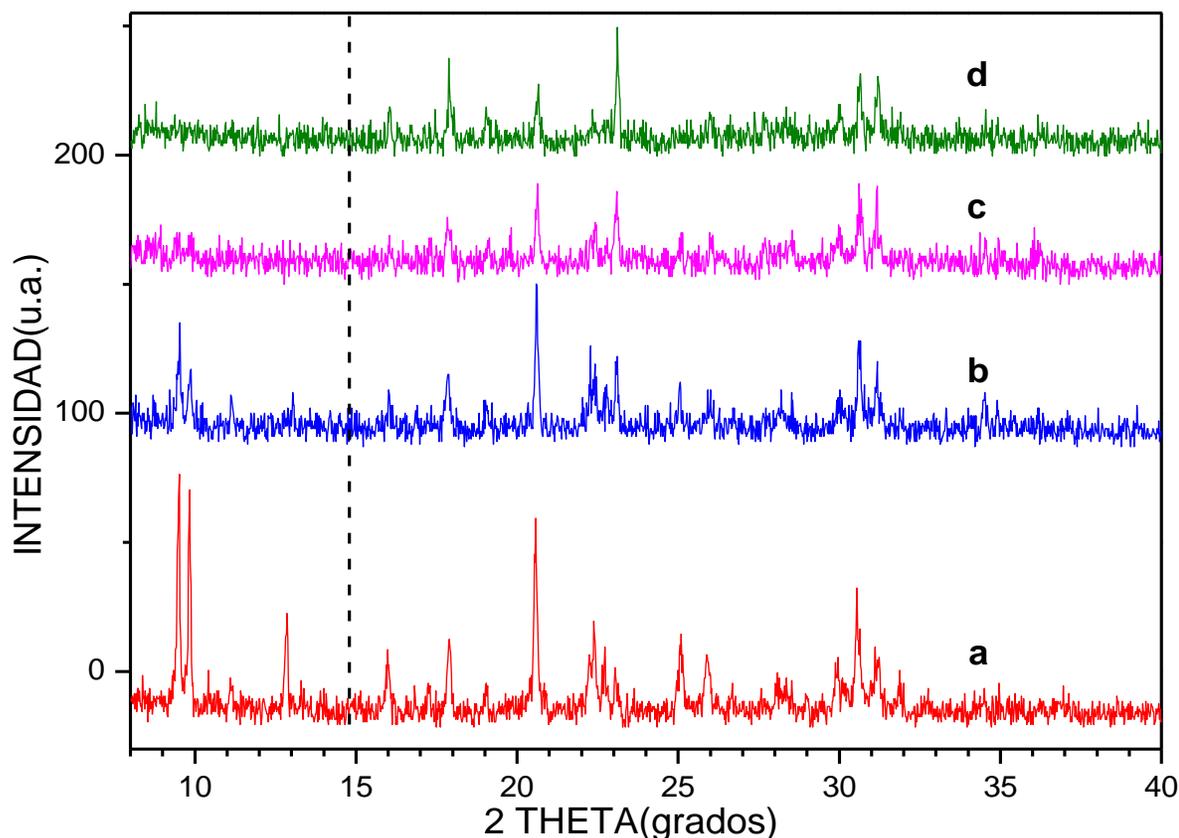


Fig. 3.16. Difractograma de rayos x; a) activada b) plomo al 0.001M, c) 0.05M, d) 0.1M.

En la Fig. 3.17 se colocó una línea punteada como referencia en donde debería aparecer el Pb, en estos difractogramas se muestran los espectros de difracción de Rx de la chabazita alojando plomo y sometida a un proceso para quitarle plomo. Lo anterior tiene como propósito determinar la estabilidad del plomo atrapado por la zeolita. El difractograma en el a) corresponde a la zeolita pura (sin plomo), el b) corresponde a la zeolita que fue puesta en contacto con una solución de acetato de plomo al 0.001M y el difractograma, c) corresponde a

la descrita en el b) y sometida a un proceso para quitarle plomo. Al comparar los difractogramas a), b) y c) podemos observar que la intensidad de los picos de difracción en b) ha disminuido considerablemente con respecto a la zeolita pura mostrada en a) y en c) observamos una recuperación de la estructura cristalina al quitarle plomo a la zeolita. Lo mismo ocurre en el caso de d) y e) así como en, f) y g). Este fenómeno es el mismo que se presenta en el proceso de activación donde la interacción de los iones removibles e intercambiables con la estructura esquelética de la zeolita, deforman los anillos de las jaulas de la zeolita y por lo tanto, afecta la intensidad de los picos de difracción. También podemos observar que no se da la recuperación completa de la estructura cristalina de la zeolita, hecho que podemos interpretar como la imposibilidad de retirar todo el plomo alojado en la zeolita. Según los resultados obtenidos de la caracterización por XPS y mostrados en la Fig. 3.26, en la zeolita coexisten diferentes especies de plomo, es decir, plomo metálico (Pb^0) y plomo iónico, (Pb^{2+} , Pb^{4+}), situación que también se observa en la Abs. Óp. mostrada en la Fig. 3.30. Esto ocurre porque al someter a la zeolita+Pb a un proceso para quitarle plomo, solo podemos quitar el plomo que se encuentra como ion removible e intercambiable y no el plomo metálico. Esta suposición es respaldada por los resultados mostrados en la Fig. 3.6

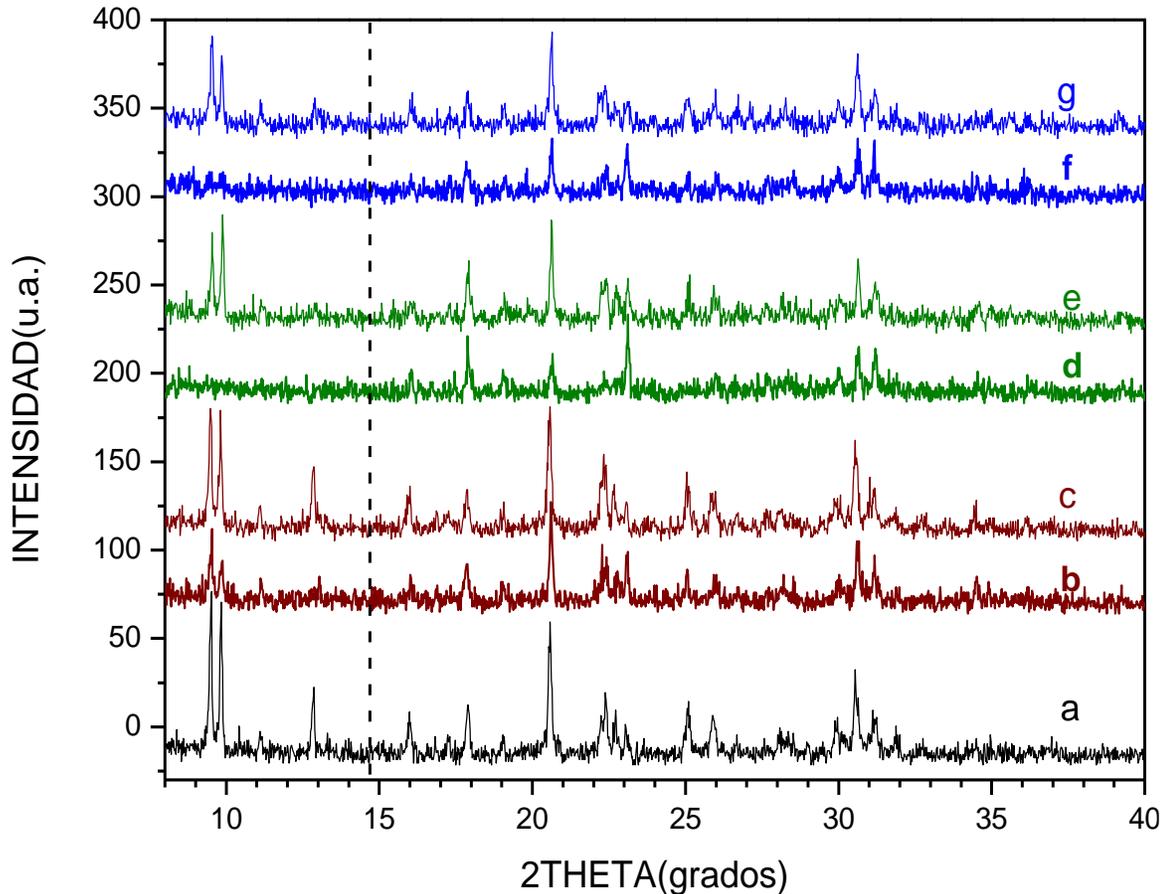


Fig. 3.17. Difractograma de rayos x; a) chabazita activada b) con plomo(0.001M), c) con plomo(0.001M)-Pb, d) plomo(0.05M), e) plomo(0.05M)-Pb, f) plomo(0.1M), g) plomo(0.1M)-Pb.

En la Fig. 3.18, se colocó una línea punteada como referencia en donde debería aparecer el Pb. Los espectros de difracción de Rx de la chabazita alojando plomo mediante una solución de acetato de plomo con la misma concentración (0.1M) pero en cada difractograma se hizo variar el número de repeticiones tanto al estar en contacto con la solución y con los tratamientos térmicos necesarios para cada una a su vez comparada con la zeolita pura. En el a) corresponde al difractograma de la chabazita activada, el b) al difractograma de la zeolita tratada con una solución de acetato de plomo al 0.1M y sometida a un tratamiento térmico a 450°C, esto es para aglomerar el plomo y tener posiciones disponibles para poder aumentar la cantidad plomo que pueda atrapar sin tratamiento termico, en el c) se hace el mismo proceso de igual forma que en el b) pero con tres repeticiones y en el d) lo mismo que el b) pero con cinco veces el mismo proceso. Al comparar los difractogramas obtenidos por el equipo podemos observar que en los picos de la chabazita pura del a) son mayores que en el b) esto es

ocasionando por la presencia del plomo donde se disminuyen la intensidad de los picos pero con la misma posición y lo mismo ocurre con el c) y el d) entre más cantidad de plomo alojen, más será la modificación de la estructura cristalina de la chabazita con un cambio en la posición relativa de los átomos de la estructura esquelética. El hecho de que no aparezcan picos de difracción correspondiente al plomo, se debe a que los planos cristalinos de las nanopartículas no cumple con la condición de difracción. Los resultados obtenidos por composición química en la Fig. 3.7 se observan que efectivamente tenemos plomo, en TEM podemos ver el tamaño Fig. 3.47, y las diferentes especies de plomo, es decir, plomo metálico (Pb^0) y plomo iónico (Pb^{2+} , Pb^{4+}) demostrado por XPS y Abs.Ópt. Fig. 3.27 y Fig. 3.30.

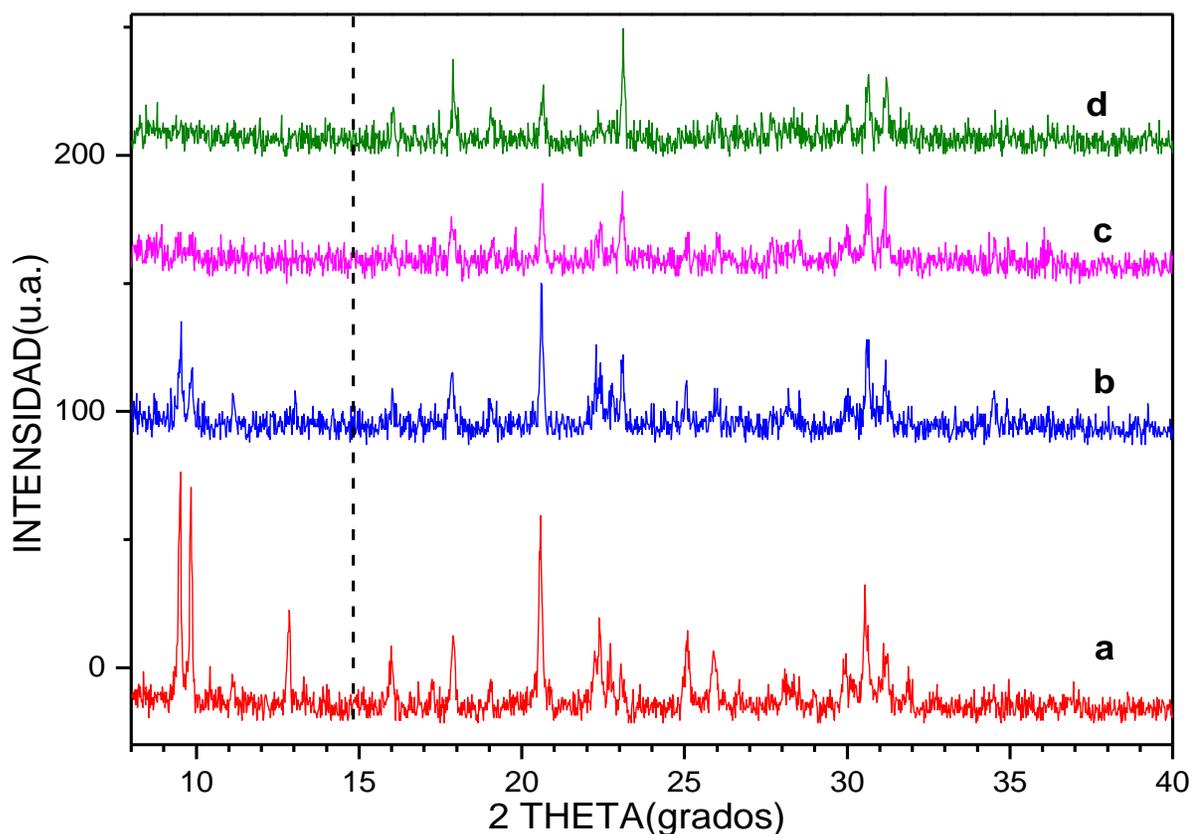


Fig. 3.18. Difractograma de rayos x; a) chabazita activada, b) con plomo al (0.1M+(T.T)), c) 3(0.1M+(T.T)), d) 5(0.1M+(T.T))-Pb.

En la Fig. 3.19, se colocó una línea punteada como referencia en la posición donde deberían aparecer los picos de difracción del Pb, en esta figura se exhiben los difractogramas, en donde se hizo una partición de las muestra de zeolita puesta en contacto con acetato de plomo; la primera parte de cada muestra se midió y los resultados se muestran en la Fig. 3.18, la otra

parte fue sometida a un proceso para quitarle plomo y cuya composición química se muestra en la Fig. 3.8. Como explicamos anteriormente, la acción anterior tiene como objetivo determinar la estabilidad del plomo atrapado por la zeolita. Al comparar los difractogramas de a) con b) podemos observar que las intensidades de los picos de difracción en b) se ha disminuido considerablemente con respecto a los de la zeolita pura mostrada en a) por la presencia de plomo. El difractograma del c) corresponde a la muestra de b) después de haber sido sometida al proceso para quitarle plomo. Al comparar los difractogramas b) y c), observamos un aumento en las intensidades de los picos de difracción en c) lo cual demuestra que hubo una recuperación en la estructura cristalina de la zeolita como consecuencia de quitarle plomo, permitiendo así, que la red se relaje. El difractograma en d) corresponde a la muestra de b) después de haber sido puesta nuevamente en contacto con una solución de acetato de plomo en tres ocasiones. $3(\text{Pb}+\text{TT})$. Al comparar los difractogramas d) y a) es posible observar una disminución considerable en la intensidad de los picos de difracción (alguno de ellos desaparecieron). El difractograma mostrado en e) corresponde a la zeolita alojando plomo, mostrado en d) y sometido al proceso de liberación de plomo $3(\text{Pb}+\text{TT})-\text{Pb}$. Aquí observamos nuevamente el fenómeno de recuperación de la red cristalina de la zeolita, aunque también queda claro que la recuperación no es al 100%, pues como sucedió con c) donde la intensidad de los picos es menor a la mostrada en a). El difractograma mostrado en f) corresponde a la zeolita que ha sido puesta en contacto con una solución de acetato de plomo mas un tratamiento térmico en 5 ocasiones $[5(\text{Pb}+\text{TT})]$. Al comparar los difractogramas f) y g) es posible observar una disminución considerable en la intensidad de los picos de difracción (la mayoría de ellos desaparecieron). El difractograma mostrado en g) corresponde a la zeolita+Pb mostrado en f) y sometido al proceso de liberación de plomo $[5(\text{Pb}+\text{TT})-\text{Pb}]$. Según los resultados obtenidos por composición química, se afirma que el plomo se removió con un porcentaje del 1.5% alojado en la zeolita Fig. 3.8 y de esta manera confirmamos que mediante el proceso del tratamiento térmico es posible aumentar considerablemente la cantidad de plomo atrapado de manera estable por la zeolita. Comparando los resultados obtenidos omitiendo los tratamientos térmicos y mostrados en la Fig. 3.25, Fig. 3.6 y Fig. 3.5 con los resultados obtenidos aplicando un tratamientos térmicos y mostrados en las Figs 3.7 y 3.8. Vemos que es posible incrementar la capacidad de adsorción de la zeolita, por la forma de su crecimiento en la grafica, se ve que no se acerca a la saturación y es posible atrapar más

plomo. En la Fig. 3.27, se hace un análisis en donde se demuestra que coexisten diferentes especies de plomo, es decir, plomo metálico (Pb^0) y plomo iónico, (Pb^{2+} , Pb^{4+}), situación que también se observa en la Abs. Ópt. mostrada en la Fig. 3.30 3.29. Esto ocurre porque al someter a la zeolita+Pb a un proceso para quitarle plomo, solo podemos quitar el plomo que se encuentra como ion removible e intercambiable y no el plomo metálico. Esta suposición es respaldada por los resultados mostrados en la Fig. 3.42.

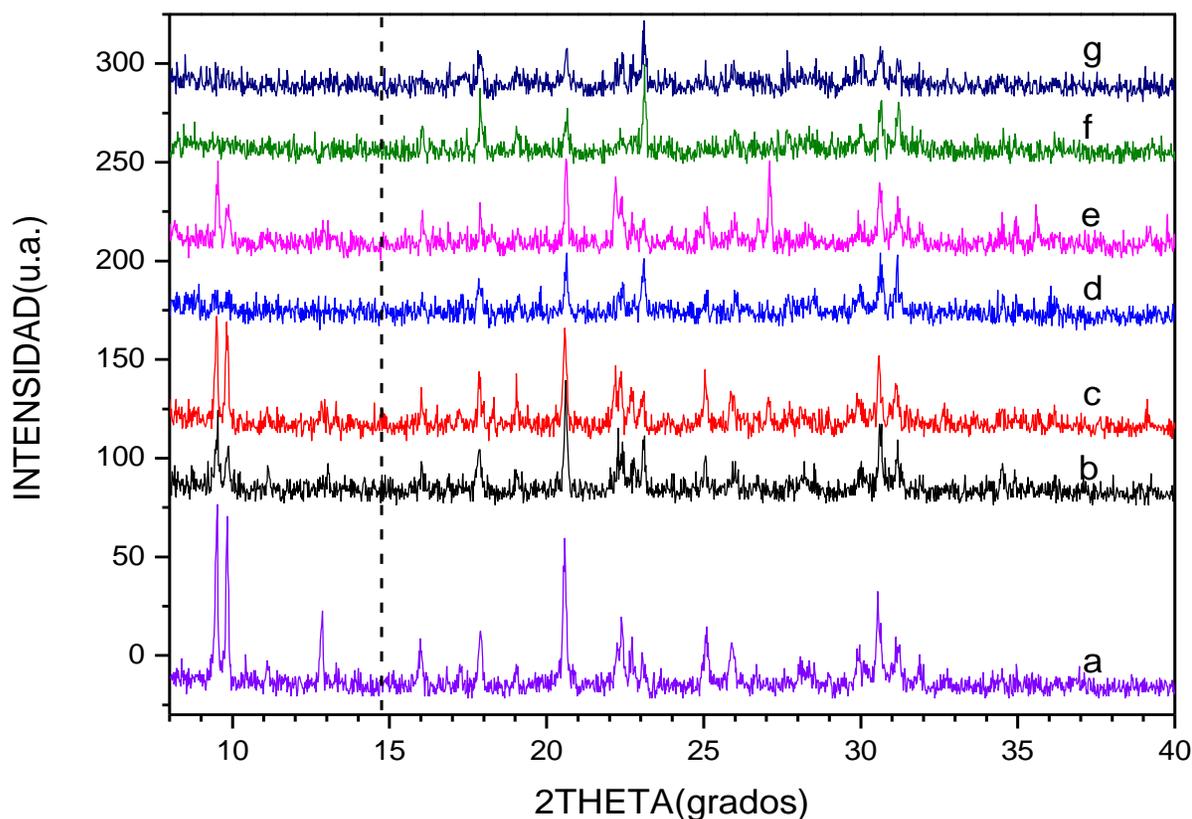


Fig. 3.19. Difractograma de rayos x; a) chabazita activada b) con plomo al (0.1M+(T.T)), c) 0.1M+(T.T)-Pb d) 3(0.1M+(T.T)), e) 3(0.1M+(T.T))-Pb, f) 5(0.1M+(T.T)), g) 5(0.1M+(T.T))-Pb.

3.1.3.2 Clústers metálicos en zeolita A4

En la Fig. 3.20, se presentan los índices de Miller de la zeolita A4 que esta posee, teniendo como número de tarjeta JCP2:01-089-5423 extraída del banco de datos del equipo.

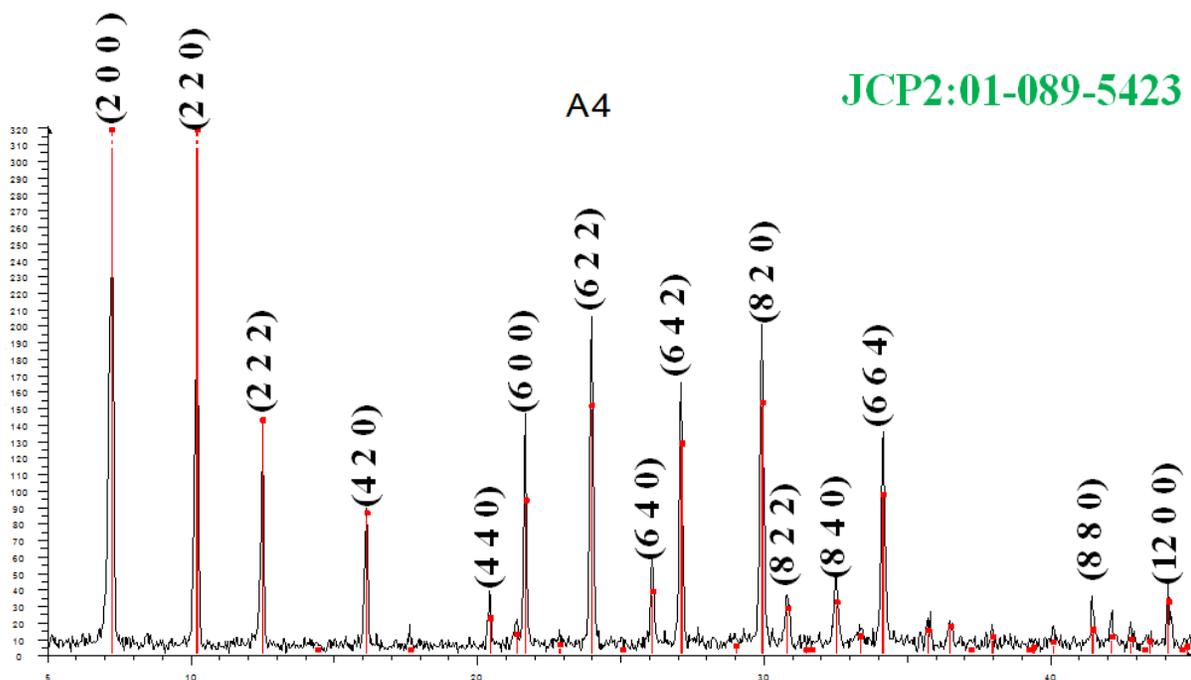


Fig. 3.20. Difractogramas de rayos x; a) zeolita A4.

En la Fig. 3.21, se colocó una línea punteada como referencia en donde deberían aparecer los picos de difracción del Pb, en esta figura, se muestran los difractogramas de la zeolita A4 alojando plomo, comparada con la zeolita A4 (pura). En el difractograma a) corresponde a la zeolita pura, en b) el difratograma de la zeolita que fue puesta en contacto en una solución de acetato de plomo al 0.05M, y en c) lo mismo que en b) pero con una concentración de 0.1M. En los difractogramas se observa la aparición de al menos dos picos ubicados en aproximadamente; $2\theta = 14.3^\circ$ y 25° , estos picos de difracción no corresponden al plomo ni a algún otro compuesto que pudo haberse formado como consecuencia del proceso, sin embargo, creemos que este fenómeno está relacionado con la presencia del plomo en la zeolita, esto hace que aparezcan planos cristalinos en esa posición como una consecuencia del estrés que experimenta la zeolita. Haciendo una revisión, encontramos que existe una zeolita con estructura muy similar a la zeolita A4 y registrada por la tarjeta No. JCP2: 01-089-5423 la cual exhibe picos de difracción en esa posición. El hecho de que no aparezcan picos de difracción correspondiente al plomo, se debe a que los planos cristalinos de las nanopartículas no cumple con la condición de difracción, ya que la presencia del plomo esta confirmada por composición química, según se muestra en la Fig. 3.9, y por TEM e la Fig. 3.41,

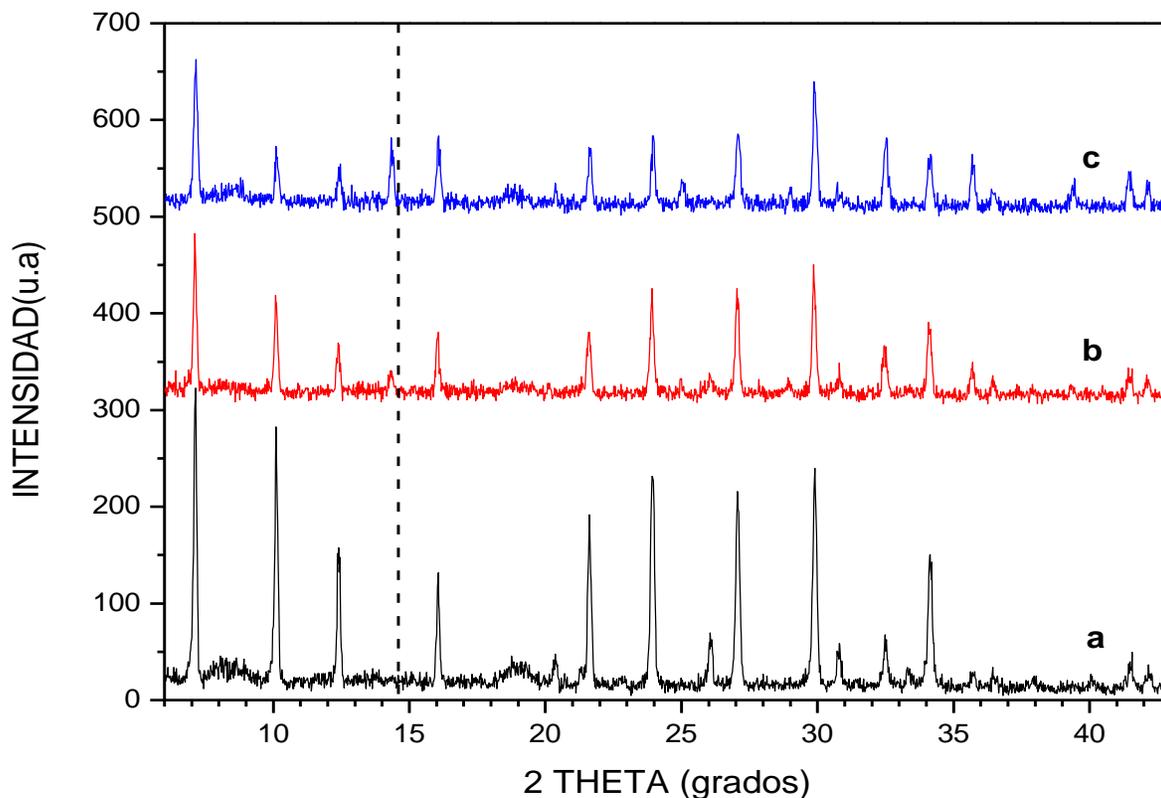


Fig. 3.21. Difractogramas de rayos x; a) zeolita A4, b) con plomo al 0.05M., y c) 0.1M.

En la Fig. 3.22 se colocó una línea punteada como referencia en donde deberían aparecer los picos de difracción correspondientes al Pb, en estos difractogramas se muestran los espectros de difracción de Rx de la zeolita A4 alojando plomo y sometida a un proceso para quitarle plomo. Lo anterior tiene como propósito determinar la estabilidad del plomo atrapado por la zeolita. El difractograma en el a) corresponde a la zeolita pura (sin plomo), el b) corresponde a la zeolita que fue puesta en contacto con una solución de acetato de plomo al 0.05M y el difractograma, c) corresponde a la descrita en el b) y sometida a un proceso para quitarle plomo. Al comparar los difractogramas a), b) y c) podemos observar que la intensidad de los picos de difracción en b) ha disminuido considerablemente con respecto a la zeolita pura mostrada en a), y en c) observamos una recuperación de la estructura cristalina al quitarle plomo a la zeolita. Lo mismo ocurre en el caso de la zeolita que fue puesta en contacto con una solución fuente de plomo con una concentración de 0.1M y mostradas en d) y e). Este fenómeno es el mismo que se presenta en el proceso de activación donde la interacción de los

iones removibles e intercambiables con la estructura esquelética de la zeolita, deforman los anillos de las jaulas de la zeolita y por lo tanto, afecta la intensidad de los picos de difracción. También podemos observar que no se da la recuperación completa de la estructura cristalina de la zeolita, hecho que podemos interpretar como la imposibilidad de retirar todo el plomo alojado en la zeolita. De manera similar al caso de la zeolita natural, ocurre que en la zeolita sintética A4, coexisten diferentes especies de plomo, es decir, plomo metálico (Pb^0) y plomo iónico, (Pb^{2+} , Pb^{4+}), situación que también se observa en la Abs. Óp. mostrada en la Fig. 3.30. Esto ocurre porque al someter a la zeolita+Pb a un proceso para quitarle plomo, solo podemos quitar el plomo que se encuentra como ion removible e intercambiable y no el plomo metálico. Esta suposición es respaldada por los resultados mostrados en la Fig. 3.6.

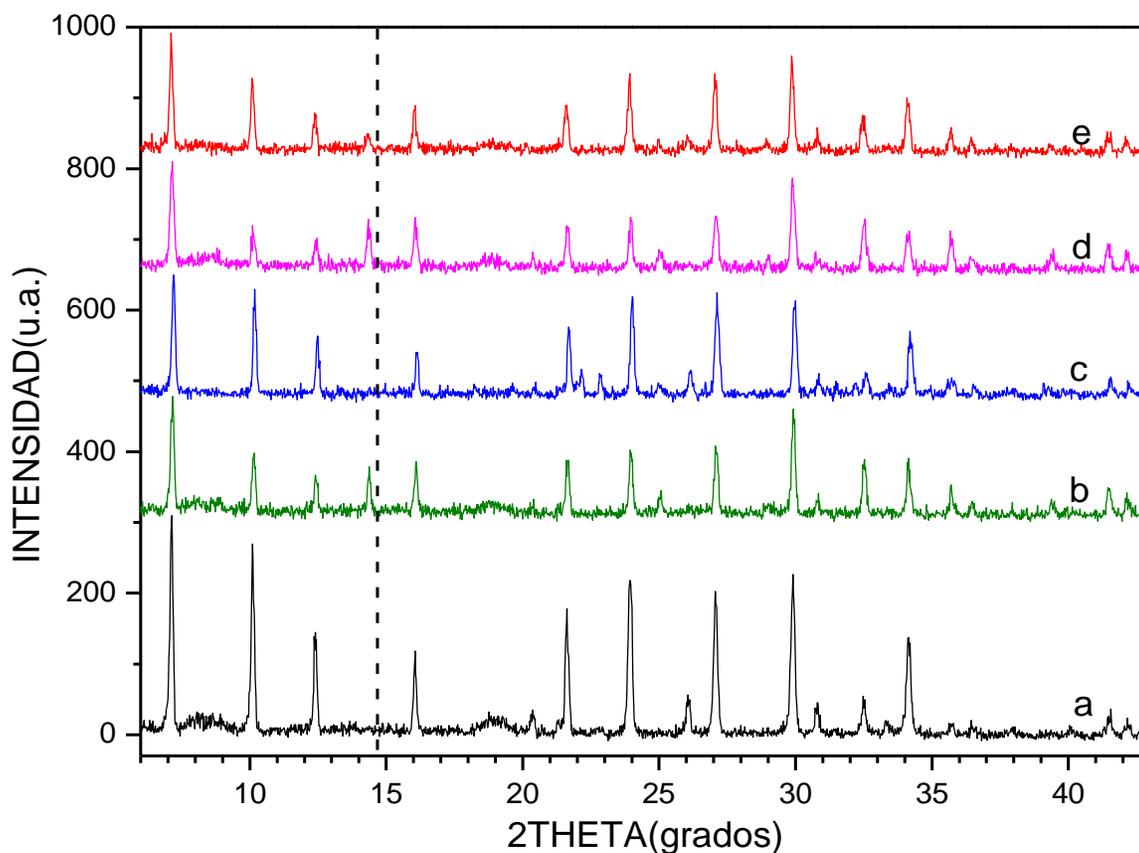


Fig. 3.22. Difractograma de rayos x; a) zeolita A4, b) con plomo al 0.05M, c) 0.05M(-Pb), d) 0.1M y e) 0.1M(-Pb).

3.1.4 Espectroscopia de fotoelectrones de Rx

3.1.4.1 Clústers metálicos en zeolitas naturales

La técnica XPS se cataloga dentro de las técnicas analíticas de espectroscopias electrónicas, denominadas de este modo por la energía que se ocupa para liberar un electrón del nivel u orbital en donde se encuentre. En la Fig. 3.23, correspondiente al espectro de XPS de la clinoptilolita del yacimiento. En donde en el eje x tenemos la energía de enlace en eV y en el eje y la intensidad, en unidades arbitrarias. El espectro fue ajustado utilizando la señal 1s del carbón, ubicada en 284.75 eV. Podemos observar los elementos de la estructura esquelética: O en 531.39 eV, Si a 102.40 y 150.66 eV, Al en 72.85 y 120.66 eV, así como los iones que se desean remover e intercambiar, los cuales se encuentran presentes en un cantidad mayor al 0.5%; Fe en 712.50 y 724.68 eV, Ca en 439.36 eV, Na en 347.11y 1072.93 eV, Cl en 107.58 eV. En la Fig. 3.24 los resultado en donde demostramos el desalajó de los iones; Ca en 439.36 eV, Na en 347.11eV y 1072.93 eV, Cl en 107.58 eV y en la Fig. 3.25, se muestra el espectro de XPS de la zeolita con plomo que fue tratada con una solucion de $Pb(CH_3OOC)_2$ al 0.05M. en donde se ubica la presencia de plomo en 145.17 y 149.26 eV.

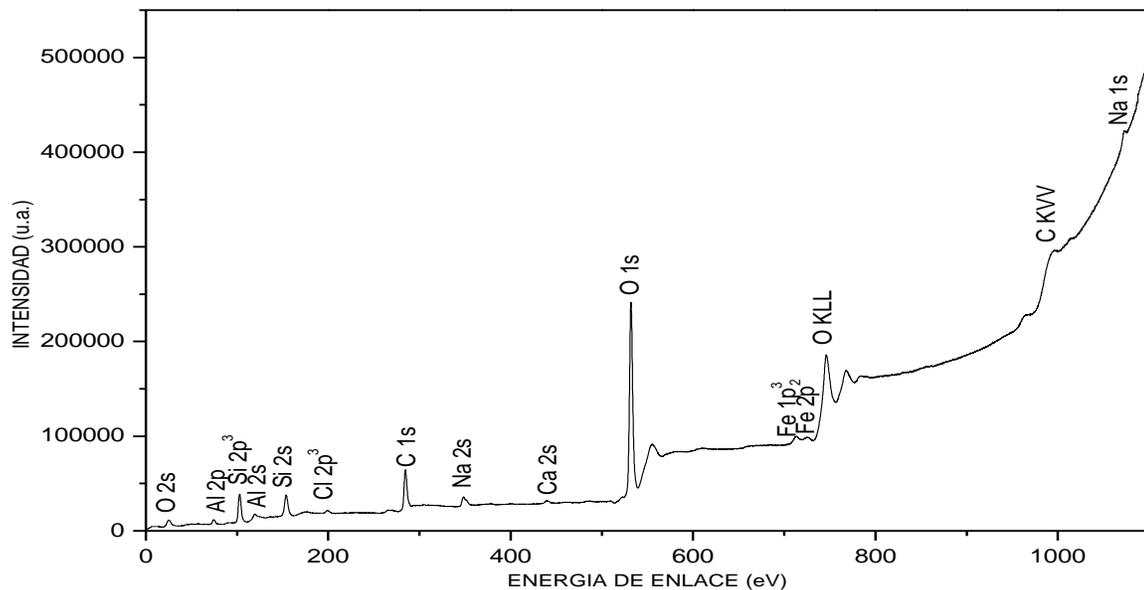


Fig. 3.23. Espectro de XPS; Zeolita natural clinoptilolita del yacimiento.

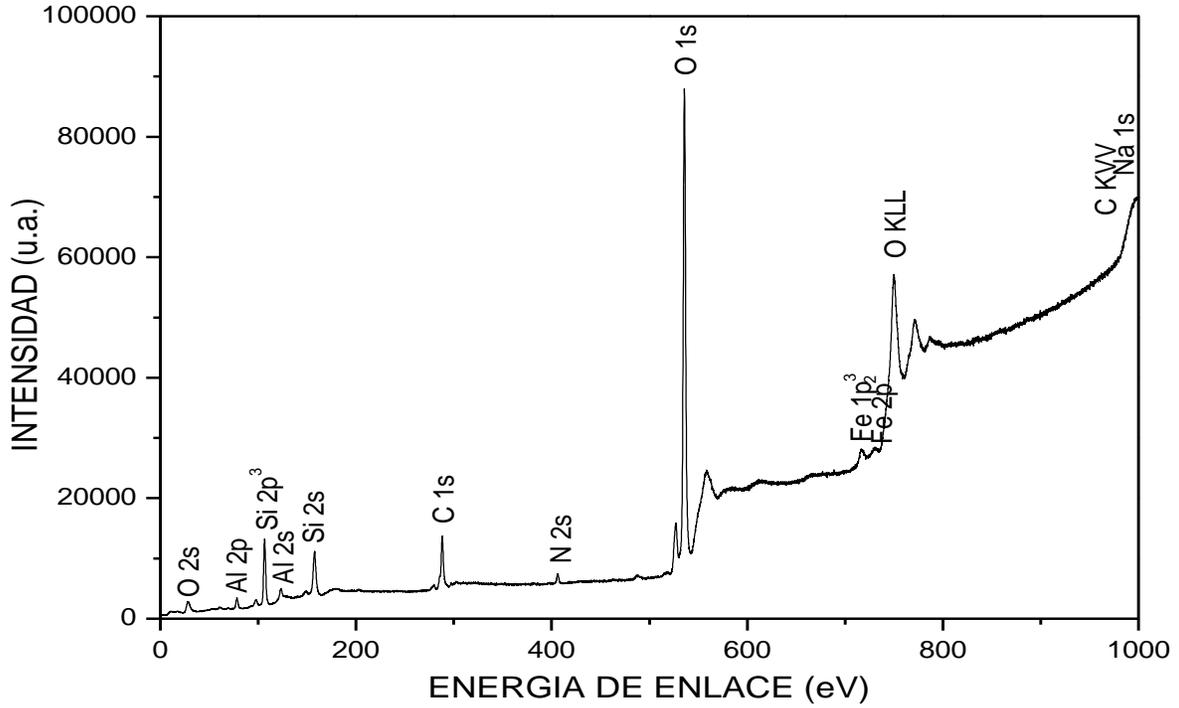


Fig. 3.24. Espectro de XPS; Zeolita natural clinoptilolita con la tercera activación (limpieza).

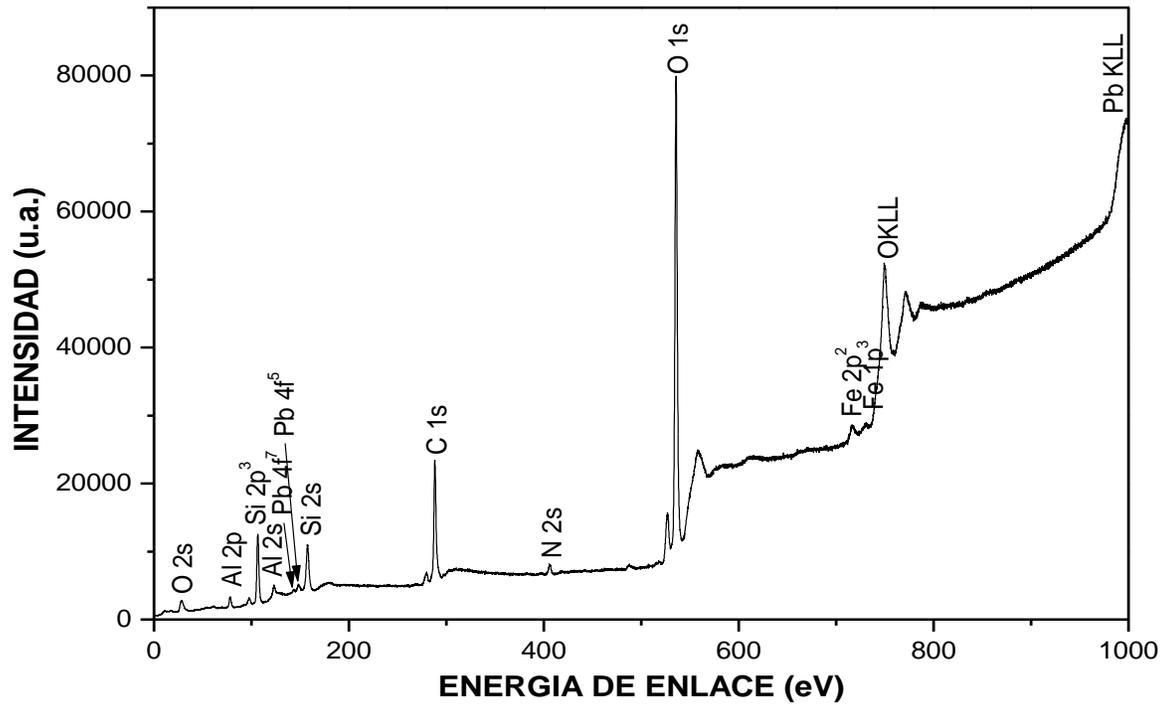


Fig. 3.25. Espectros de XPS; Zeolita natural clinoptilolita con plomo al 0.05M.

En la Fig. 3.26, se muestra el espectro de XPS de una zeolita activada que fue tratada con una solución de $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{OOC})_2$ al 0.1M. En el eje de las abscisas tenemos la energía de enlace en eV y en el eje de las ordenadas la intensidad en unidades arbitrarias. El espectro fue ajustado utilizando la señal 1s del carbón, ubicada en 284.75 eV. Observamos los elementos de su estructura esquelética: O en 534.47 eV, Si a 106.36 y 157.63 eV, Al en 79.44 y 121.74 eV, así como el plomo ubicados en 145.17, 149.26, 418.35, 441.17 y 613.69 eV.

En la Fig. 3.25, se muestra el espectro de XPS de alta resolución en la región de 130-150 eV, correspondiente al plomo, así como el ajuste de la curva experimental del doblete, por medio de una deconvolución del espectro, como puntos máximos ubicados en 145.17 y 149.26 eV de la Fig. 3.26, en la cual observamos la contribución de las tres señales asignadas al; Pb^{2+} en 138.9 eV, Pb^{4+} en 137.7 eV nm y el Pb^0 en 136.5 eV.

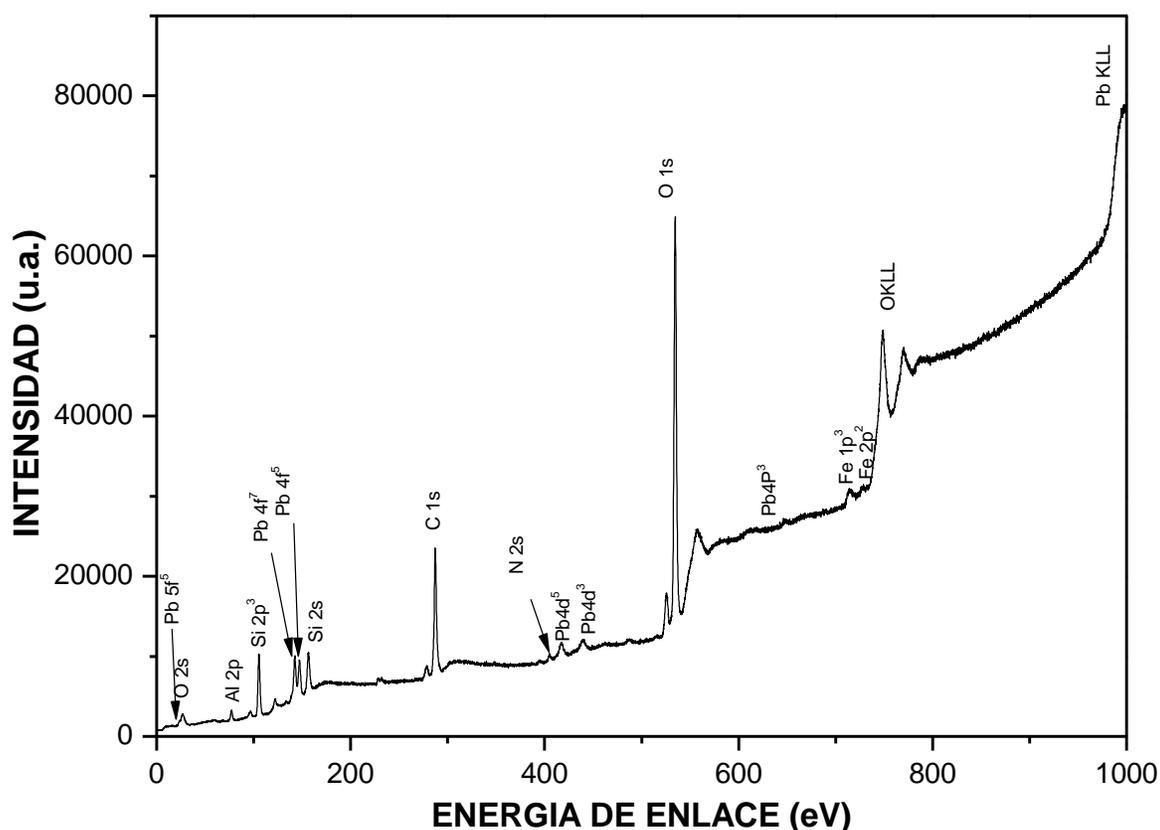


Fig. 3.26. Espectros de XPS; Zeolita natural clinoptilolita con plomo al 0.1M.

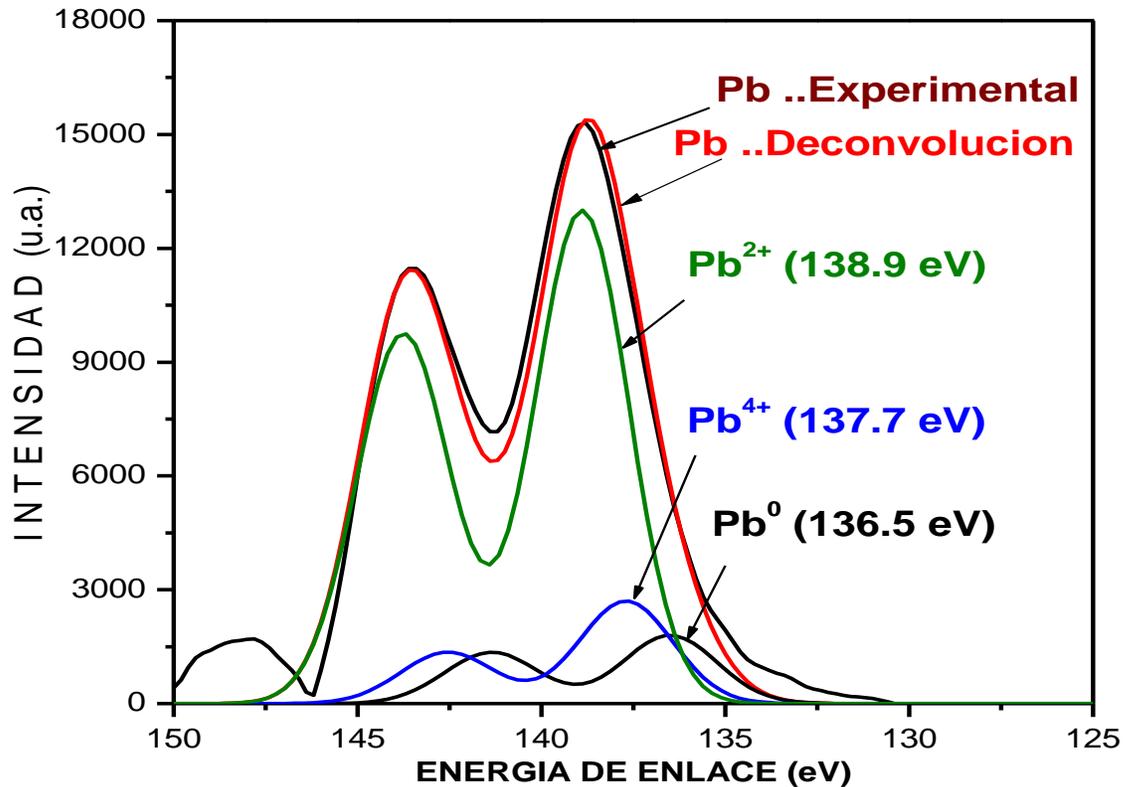


Fig. 3.27. Espectros de XPS; Señal del doblete del plomo al 0.1 M.

3.1.4.2 Clústers metálicos en zeolita A4

En la Fig. 3.28, se muestran los espectros de XPS de la zeolita A4 tratada en una solución de $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{OOC})_2$ al 0.1M y la zeolita A4 pura como referencia. En el eje x tenemos la energía de enlace en eV y en el eje y la intensidad en unidades arbitrarias. El espectro fue ajustado utilizando la señal 1s del carbón, ubicada en 284.75 eV. En a) tenemos el espectro XPS de baja resolución correspondiente a la zeolita pura en donde se observan los elementos de la estructura esquelética: O en 534.47 eV, Si a 106.36 y 157.63 eV, Al en 79.44 y 121.74 eV, en b) el correspondiente a la zeolita alojando plomo.

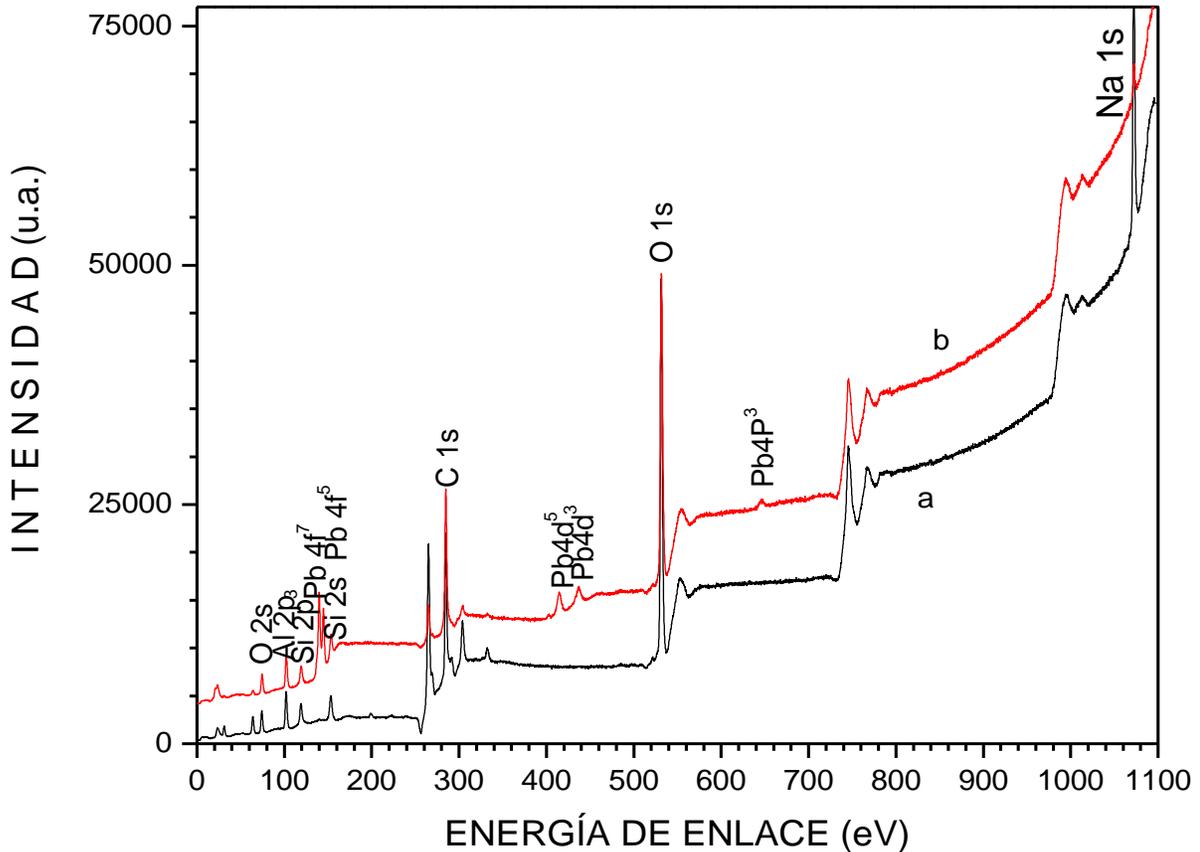


Fig. 3.28. Espectros de XPS; a) Zeolita A4, b) con plomo al 0.1M.

3.1.5 Absorción Óptica

3.1.5.1 Clústers metálicos en zeolitas naturales

En la Fig. 3.29, se muestran los espectros de absorción óptica correspondientes a plomo en la clinoptilolita, la cual fue puesta en contacto con una solución de $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{OOC})_2$ a diferentes concentraciones. En el eje horizontal la variación en longitud de onda, en nanómetros, la cual fue barrida de 200 a 300 nm y en el eje vertical, la absorbancia, en unidades arbitrarias, obtenida de acuerdo al modelo de Kubelka-Munk [28]. Para cada muestra, observamos una banda de absorción entre 190 a 265 nm con un máximo en aproximadamente en 210 nm. La intensidad y forma de la banda de absorción se incrementa directamente con la cantidad de plomo presente. Asimismo, podemos observar que la forma de la banda de absorción de la zeolita con la máxima concentración de plomo, cambia con respecto a la mínima esto es

ocasionado por la forma en la que se van alojando cada especies de plomo formados en el proceso de intercambio iónico. De la forma de las curvas mostradas en esta figura, se deduce que los primeros iones Pb en llegar a la zeolita (tomados de la solución de $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{OOC})_2$), probablemente se intercambian con el ion intercambiable de la estructura esquelética de la zeolita y quedan como Pb^{2+} , al aumentar la concentración de la solución fuente del ion plomo aparece una banda de absorción centrada en 234 nm. La cual ha sido asignada al Pb^{4+} [31].

En la Fig. 3.30, corresponde a la gráfica e) de la Fig. 3.29, donde observamos que la señal detectada corresponde a la suma de varias contribuciones producidas por las diferentes especies de plomo, es decir es la suma de la presencia de tres bandas asignadas a; Pb^{2+} en 207 nm, Pb^{4+} en 234 nm y el Pb^0 en 213 nm es la importancia de hacer este estudio a fondo [31].

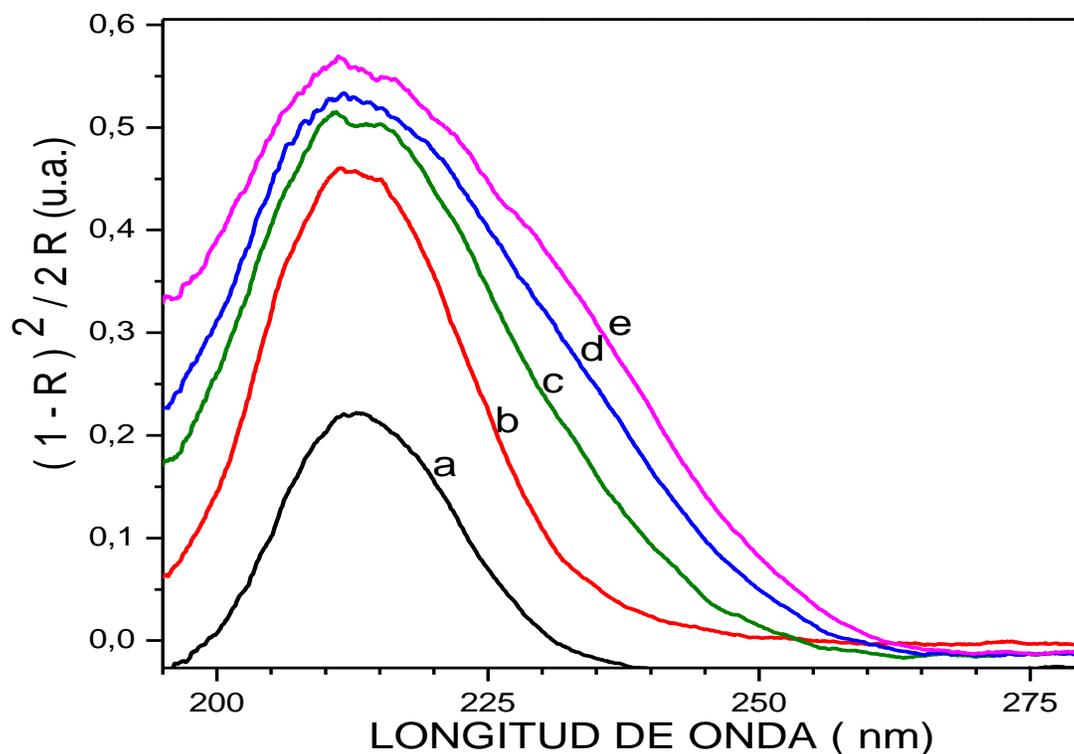


Fig. 3.29. Abs. Óptica; Zeolita natural clinoptilolita con plomo al a) 0.001M, b) 0.03M, c) 0.05M, d) 0.07M y e) 0.1M.

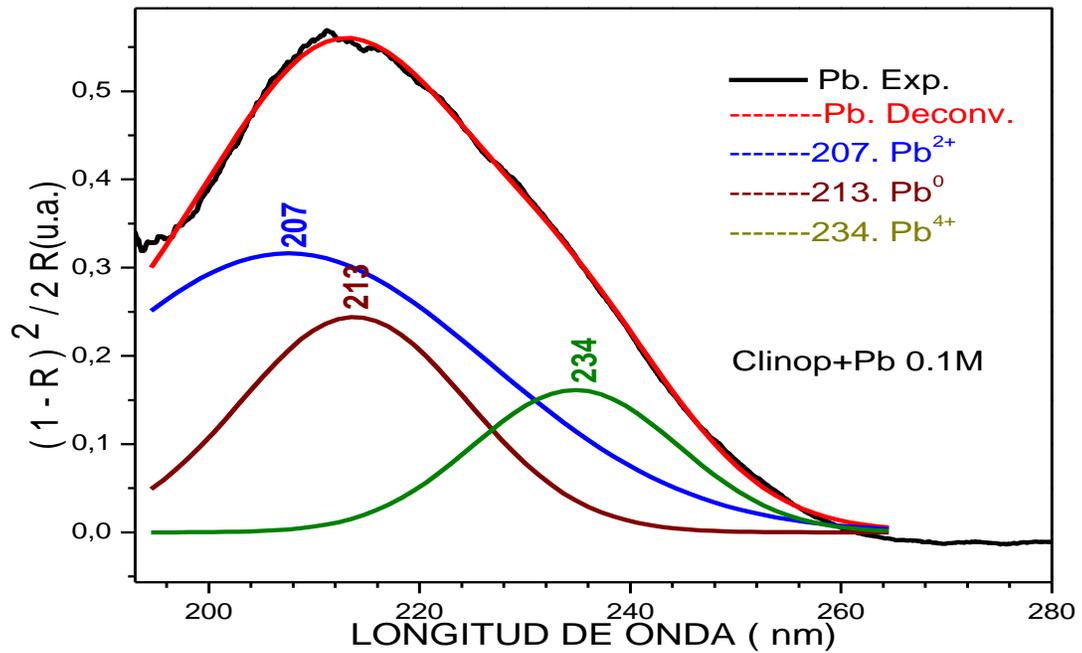


Fig. 3.30. Abs. Óptica; clinoptilolita con plomo al 0.1M.

3.1.5.2 Estabilidad del plomo en la zeolita A4

A continuación presentamos una serie de resultados donde obtenemos plomo con diferentes estados de oxidación y nos proponemos analizar la estabilidad que éste tiene al estar alojado en la zeolita A4. En la Fig. 3.31, se esquematiza el proceso.

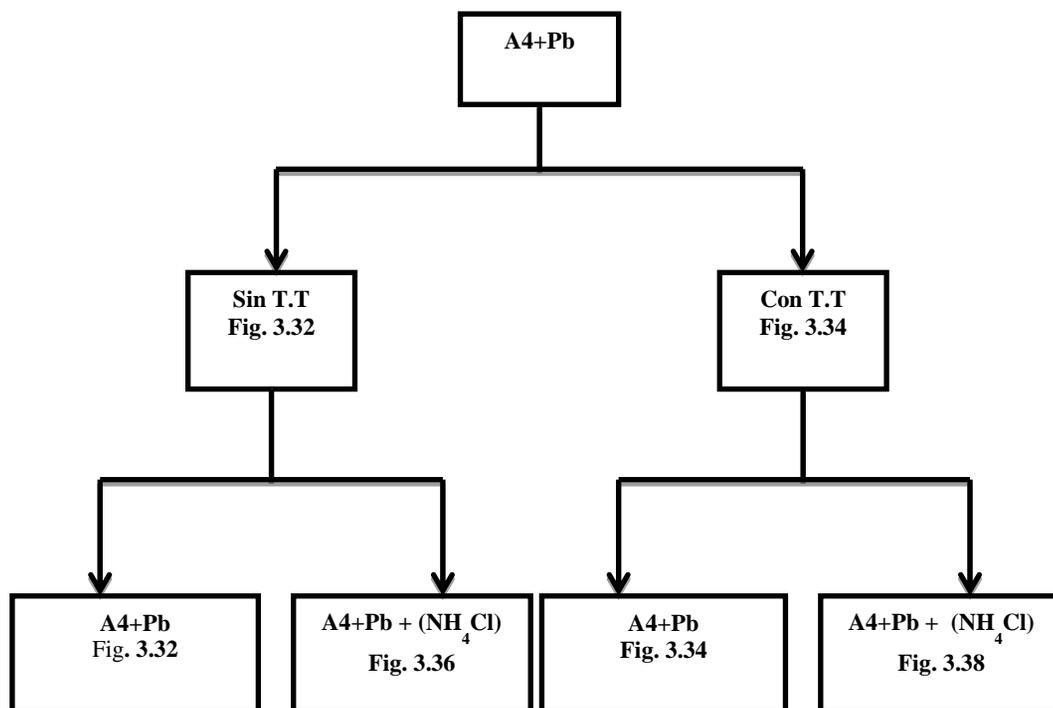


Fig. 3.31 Esquema del de estabilidad del plomo en la zeolita A4

En la Fig. 3.32, se presentan los espectros de absorción óptica de la zeolita A4+Plomo, la cual fue tratada en una solución de $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{OOC})_2$ a diferentes concentraciones, sin tratamiento termico posterior a la síntesis. En el eje horizontal tenemos la longitud de onda, en nanómetros, barrido de 190 a 280 nm y en el eje vertical $(1-R)^2/2R$, en unidades arbitrarias, que de acuerdo a la teoría de Kubelka-Munk esta es una medida de la absorbancia del material [28]. En esta figura se exhiben las bandas de absorción, con un perfil diferente al del plomo en clinoptilolita mostrado en la Fig. 3.29. En el caso de la zeolita A4, tenemos una señal con máximos relativos en diferentes posiciones, así mismo, podemos observar que al momento de aumentar en la zeolita la concentración de plomo, cambia el perfil de la banda de absorción debido a la presencia de las diferentes especies de plomo es decir; Pb^{2+} en 207 nm, Pb^{4+} en 234 nm y el Pb^0 213 nm las cuales han sido reportadas [31] y una señal centrada en aproximadamente 250 nm. No existen reportes de resultados experimentales sobre esta señal. L.P. Rodríguez Ramirez en su trabajo de tesis doctoral, reporta una señal ubicada en esa posición, obtenida mediante simulación computacional, realizada considerando nanopartículas cúbicas de Pb con arista de 10 nm [29].

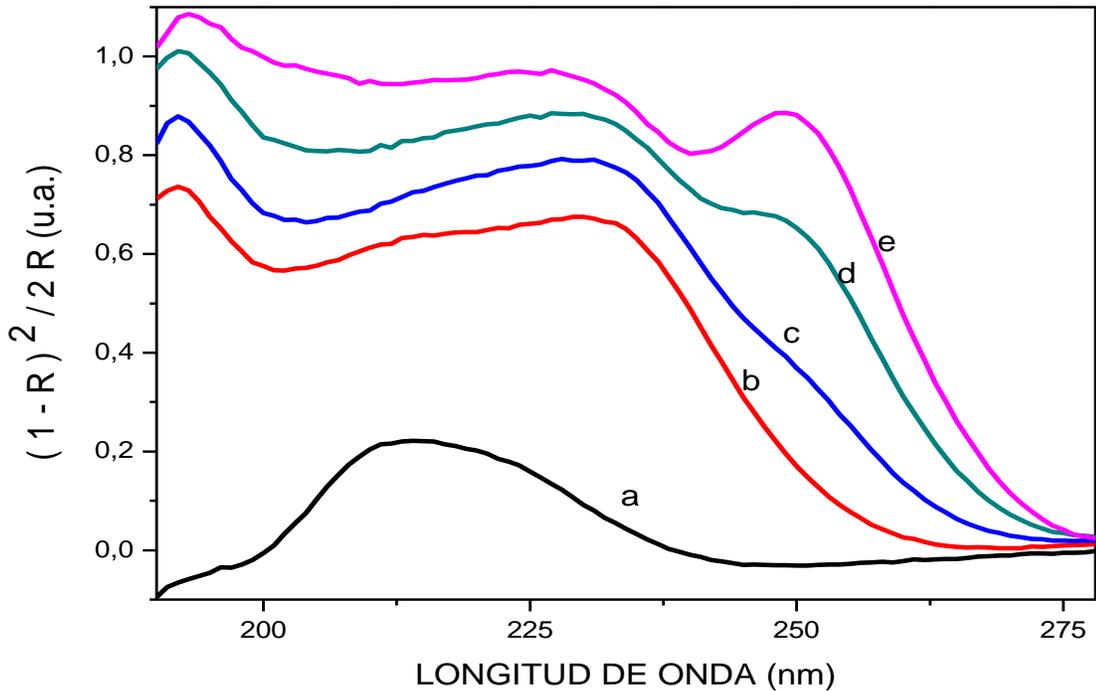
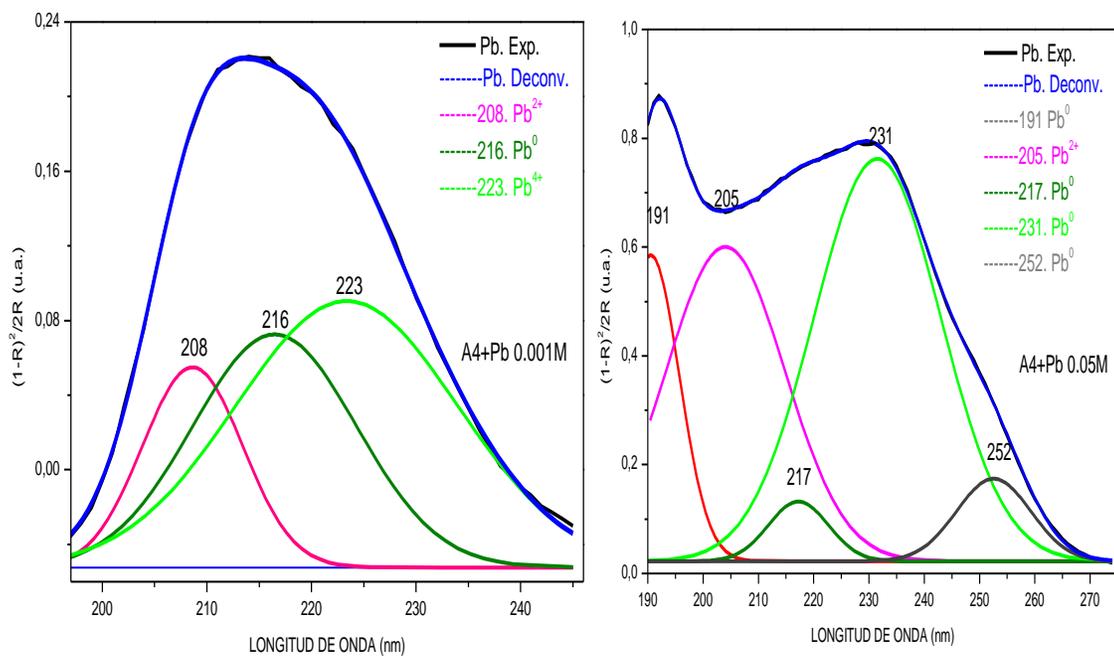


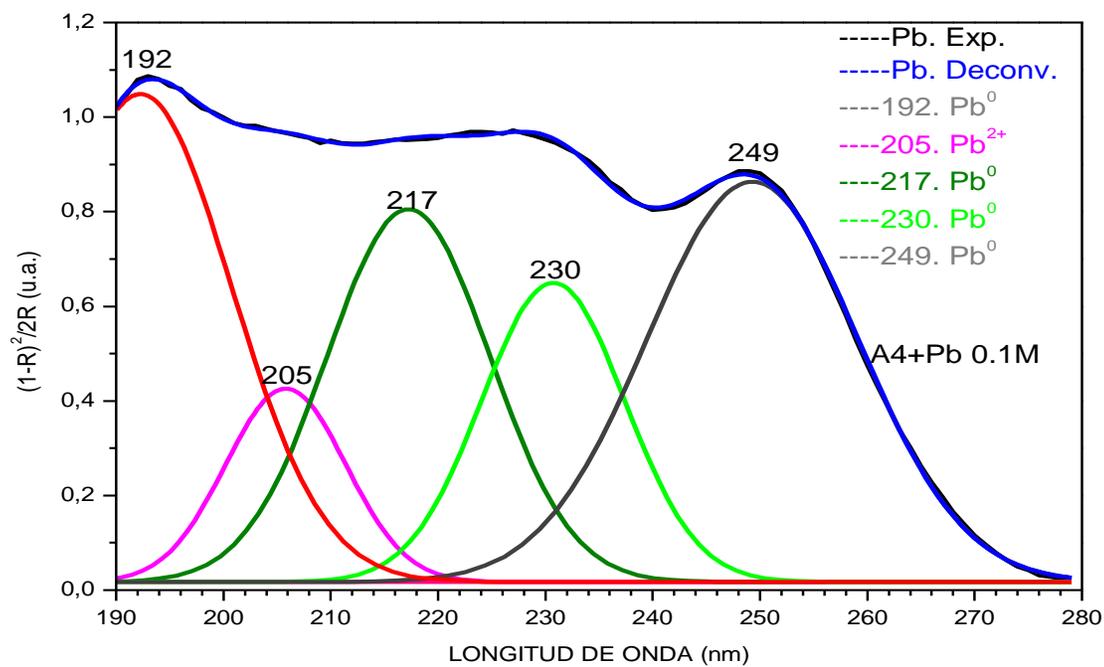
Fig. 3.32. Abs. Óptica: Zeolita A4 con plomo a) 0.001 M, b) 0.03 M, c) 0.050M, d) 0.07M y e) 0.1M

En la Fig. 3.33 presentamos las gráficas donde se ha realizado una deconvolución a 3 de las curvas obtenidas; mínima, mediana y máxima concentración. En la gráfica a) de ésta figura, se ha realizado un ajuste a la curva experimental mediante una deconvolución. Vemos que la suma de todas estas contribuciones se ajusta muy bien a nuestra curva experimental. En la deconvolución se puede observar la presencia de tres señales, atribuidas al plomo; 208, 216 y 226 nm asignado al Pb^{2+} , Pb^0 y a Pb^{4+} respectivamente [32]. La grafica b) de la misma figura 3.31 (0.05M) se observan las 3 señales descritas en a) más la presencia de otras dos nuevas, en 190 nm y en 250 nm aproximadamente. Estas especies han sido asignadas al plomo metálico mediante simulación por L.P. Rodríguez Ramírez en su Trabajo de Tesis Doctoral [29], y en nuestro trabajo lo hemos obtenidos experimentalmente en donde estas bandas aparecen en aproximadamente a la misma posición para la muestra mediana y de mayor concentración, esto demuestra que conforme se aumenta la presencia del plomo en la zeolita, van apareciendo cada una de las especies que anteriormente se describieron.“ este fenomeno no es exclusivo del plomo, existen reportes a demas de simulados tambien experimentalmente, en esa posición, se han reportado plasmones de plata en zeolita [30].



a)

b)



c)

Fig. 3.33. Abs. Óptica; Zeolita A4 con plomo(deconvolución): a) 0.001M, b) 0,05M y c) 0.1M.(sin T.T)

En la Fig. 3.34, se presentan los espectros de absorción óptica de la zeolita A4+Plomo, la cual fue tratada en una solución de $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{OOC})_2$ a diferentes concentraciones, **con** tratamiento termico posterior a su síntesis. En el eje horizontal tenemos la longitud de onda en nanómetros, barrido de 190 a 280 nm y en el eje vertical, la absorbancia de acuerdo con la teoría de Kubelka-Munk, en unidades arbitrarias [28]. Comparando la forma de las curvas en la Fig. 3.34 (**con** tratamiento termico) y la Fig. 3.32 (**sin** tratamiento termico), es posible observar una forma muy similar para las curvas en ambos casos.

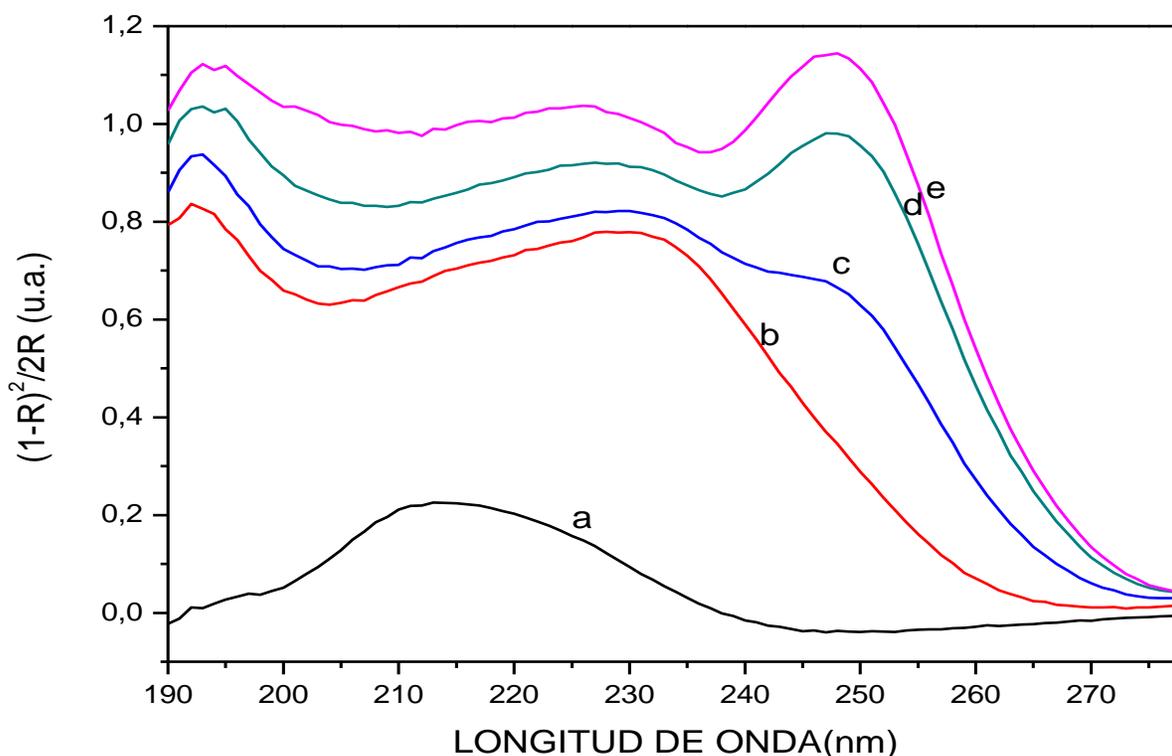


Fig. 3.34 Abs. Óptica; zeolita A4 con plomo : a) al 0.001M, b) 0.03M, c) 0.05M, d) 0.07M y e) 0.1M.

En la Fig. 3.35, se presenta las gráficas donde se ha realizado una deconvolución a 3 de las curvas obtenidas; mínima, mediana y máxima concentración, se hace un analisis mediante una deconvolución a las curvas correspondientes a las muestras de minima, madiana y maxima concentración, se observan las señales que aparecen en la muestra que no ha sido sometida a un tratamiento termico, en aproximadamente la misma posición. En a) podemos observar la presencia de una nueva señal con el maximo en 194 nm, la cual puede ser asignada a nanoparticulas metalicas de plomo ya que coinciden con los resultados obtenidos por L.P. Ramirez Rodriguez mediante simulación computacional [29]. Este fenomeno es ocasionado

por el tratamiento termico al cual es sometido la zeolita, el cual elimina el agua coordinada a la zeolita. Se reportado, que el agua coordinada a la zeolita es capaz de enlazar al plomo. Por esta misma razón vemos que la señal ubicada en 213 nm, experimenta un incremento en la intensidad, en b) y c) se tiene una situación muy similar al caso en el que la zeolita no fue tratada termicamente y mostradas en la figura 3.31. Así mismo, podemos observar el incremento en casi todas las señales.

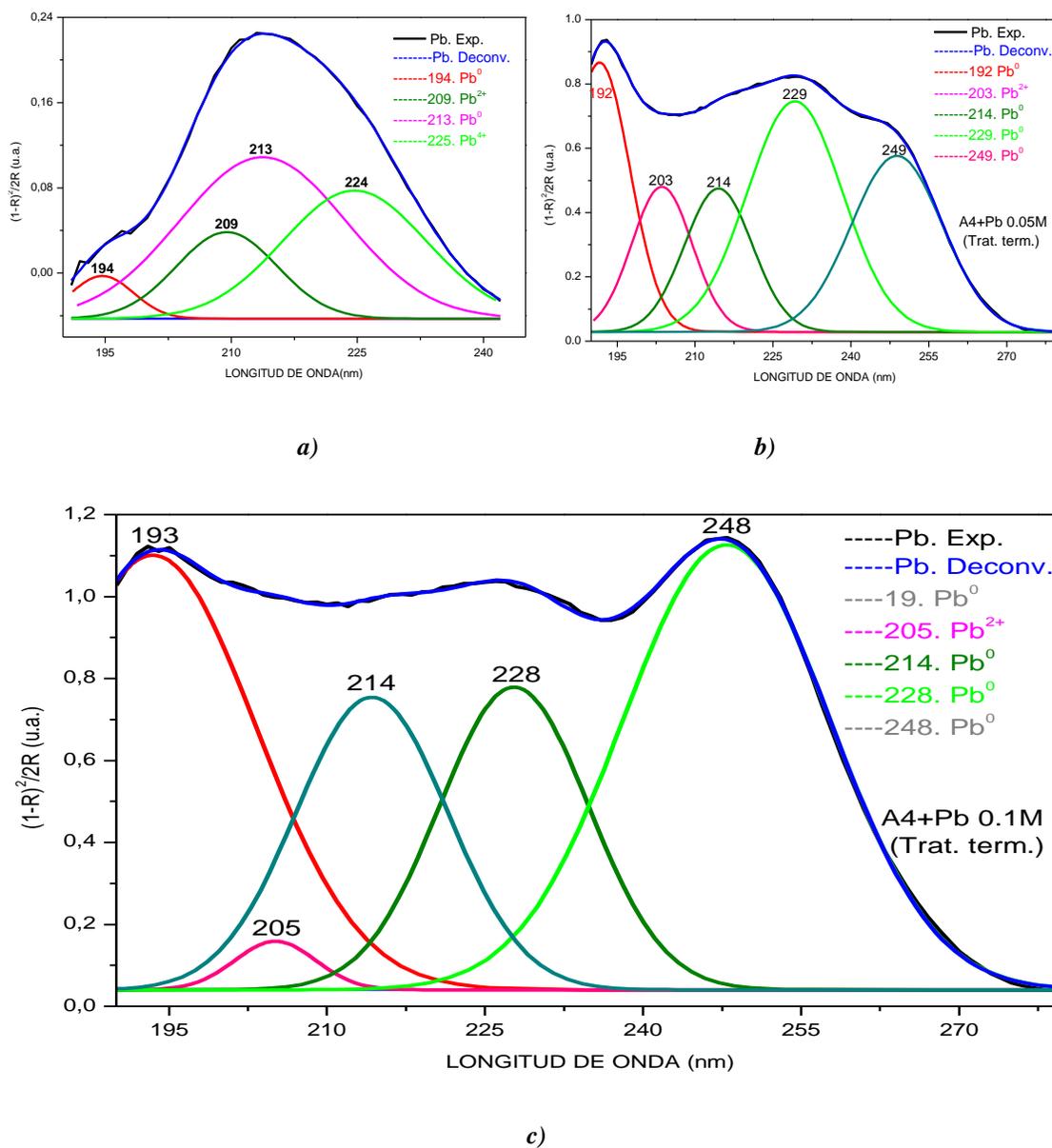


Fig. 3.35. Abs. Óptica; zeolita A4(Deconvolución):a) al 0.001M, b) 0.05M y c) 0.1M.

En la Fig. 3.36, se presentan los espectros de absorción óptica de la zeolita A4+plomo, a diferentes concentraciones, posteriormente para determinar la estabilidad del plomo alojado en la zeolita fue tratada en una solución de NH_4Cl al 0.5M. En el eje horizontal tenemos la longitud de onda, en nanómetros, barrido de 190 a 280 nm y en el eje vertical, la absorbancia de acuerdo con la teoría de Kubelka-Munk, en unidades arbitrarias [28]. Comparando la forma de las curvas en las Fig. 3.36 (sin tratamientos térmicos-Pb) y la Fig. 3.32 (sin tratamientos térmicos) es posible observar una forma muy similar para las curvas en ambos casos.

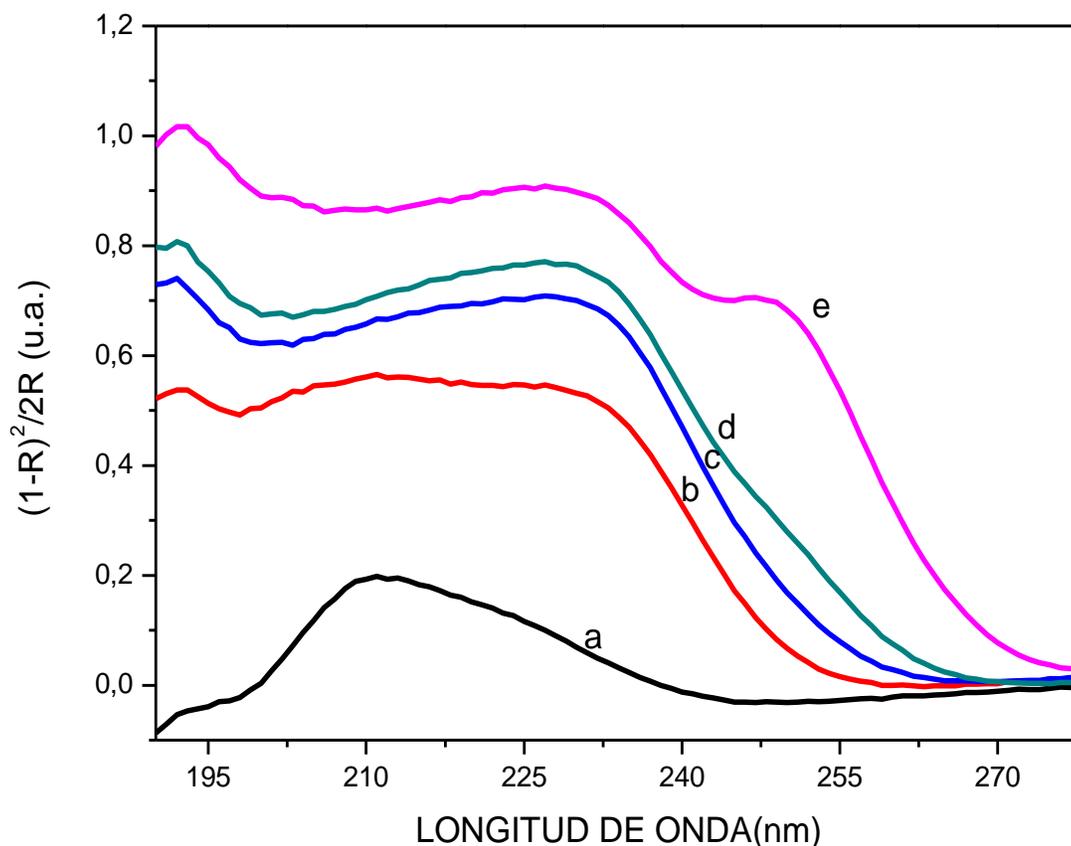


Fig. 3.36. Abs. Óptica; Estabilidad del plomo: a) al 0.001M, b)0.03M, c) 0.05M, d) 0.07M y e) 0.1M.

En la Fig. 3.37, presentamos las gráficas donde se ha realizado una deconvolución a 3 de las curvas obtenidas; mínima, mediana y máxima concentración. Si comparamos las Fig. 3.33 y Fig. 3.37 (zeolita a la que se ha intentado quitarle plomo) podemos apreciar un forma muy similar de ambas graficas, incluso, al realizar la deconvolución en cada una de ellas vemos diferencias muy pequeñas. Este resultado era de esperarse ya que la mayor parte del plomo en la zeolita se encuentra como plomo metalico y nosotros solo podriamos quitar el plomo que se

encuentra como cation intercambiable. Este caso fue estudiado para la zeolita natural chabazita y presentado en la Fig. 3.6.

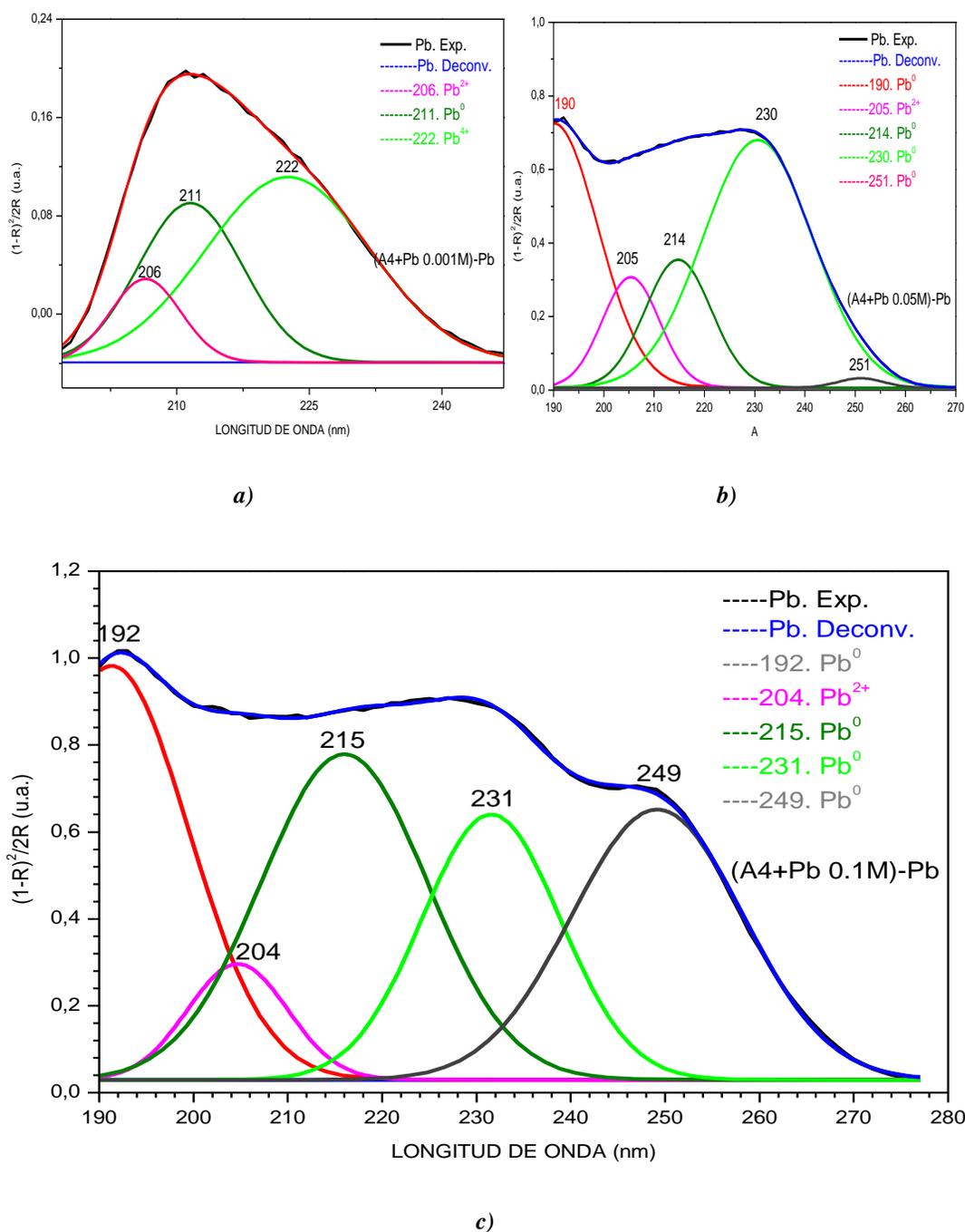


Fig. 3.37. Abs. Óptica; Estabilidad del plomo(Deconvolución): a) al 0.001M, b) 0.05M, c) 0.1M.

En la Fig. 3.38, se presentan los espectros de absorción óptica de la zeolita A4+plomo, la cual fue tratada en una solución de $Pb(CH_3OOC)_2$ a diferentes concentraciones, con tratamiento

termico despues de la sintesis y posteriormente fue tratada con una solución de NH_4Cl al 0.5M para determinar su estabilidad. En el eje horizontal tenemos la longitud de onda, en nanómetros, barrido de 190 a 280 nm y en el eje vertical, la absorbancia de acuerdo con la teoría de Kubelka-Munk, en unidades arbitrarias [28]. Comparando la forma de las curvas en la Fig. 3.38 (con tratamiento termico-Pb) y la Fig. 3.34 (con tratamiento termico), es posible observar una forma muy similar para las curvas en ambos casos.

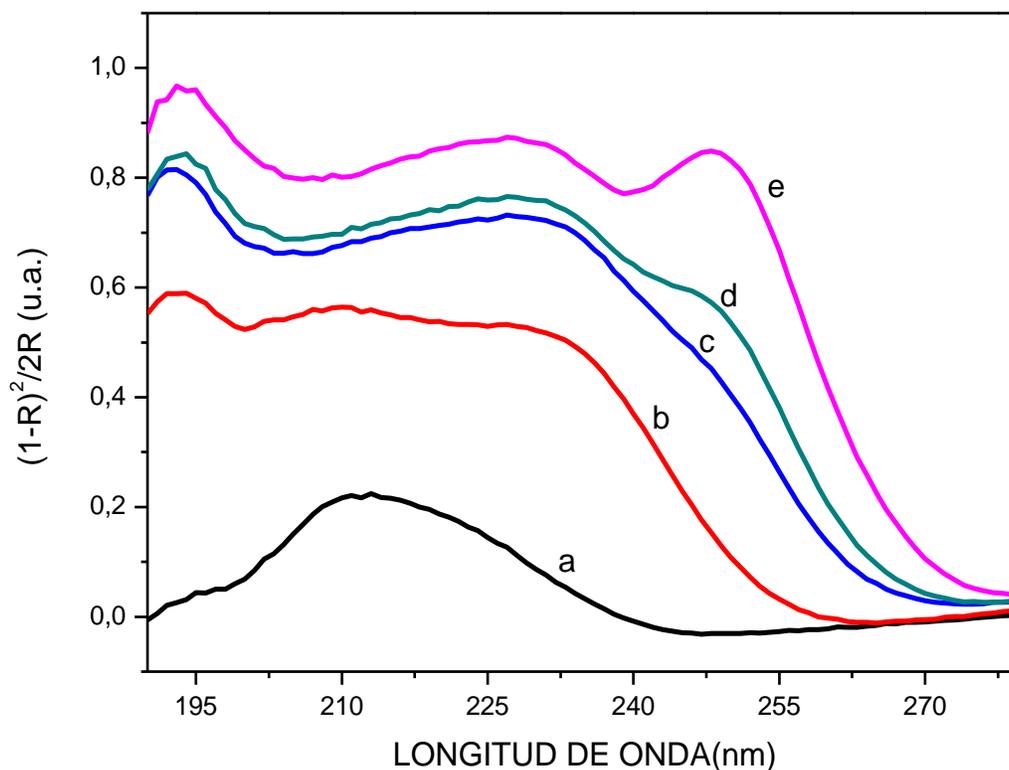


Fig. 3.38. Abs. Óptica; Estabilidad del plomo: a) al 0.001M, b)0.03M, c) 0.05M, d) 0.07M y e) 0.1M.

En la Fig. 3.39, se presentan las gráficas donde se ha realizado una deconvolución a 3 de las curvas obtenidas; mínima, mediana y máxima concentración. Comparando las Fig. 3.35 y la Fig. 3.39 (zeolita a la que se ha intentado quitarle plomo) podemos apreciar un forma muy similar en ambas gráficas, incluso, al realizar la deconvolución en cada una de ellas vemos diferencias muy pequeñas. Este resultado era de esperarse ya que la mayor parte del plomo en la zeolita se encuentra de forma metálica y nosotros solo podríamos quitar el plomo que se

encuentra como cation intercambiable. Este caso fue estudiado para la zeolita natural chabazita y presentado en la Fig. 3.8.

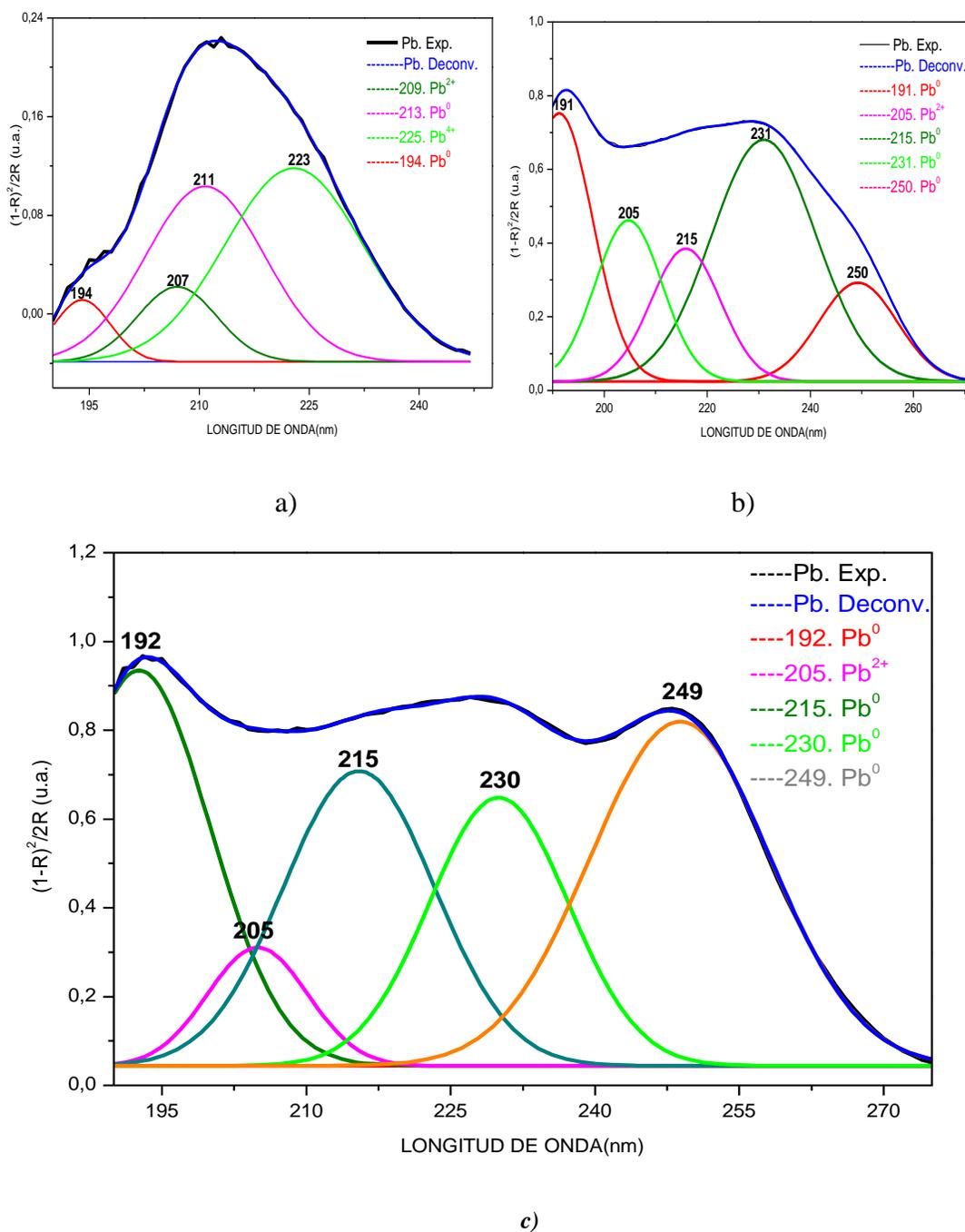


Fig. 3.39. Abs. Óptica; Estabilidad del Pb(Deconvolución): a) al 0.001M, b) 0.05M, c) 0.1M.

En la Fig. 3.40, presentamos las gráficas correspondientes a las muestras de menor concentración sobre las que se ha realizado la deconvolución, donde podemos percibir que en

las graficas c) y d) aparece una nueva señal en aproximadamente 194 nm como consecuencia del tratamiento termico, que al eliminar el agua coordinada a la zeolita, libera el plomo enlazado a ella.

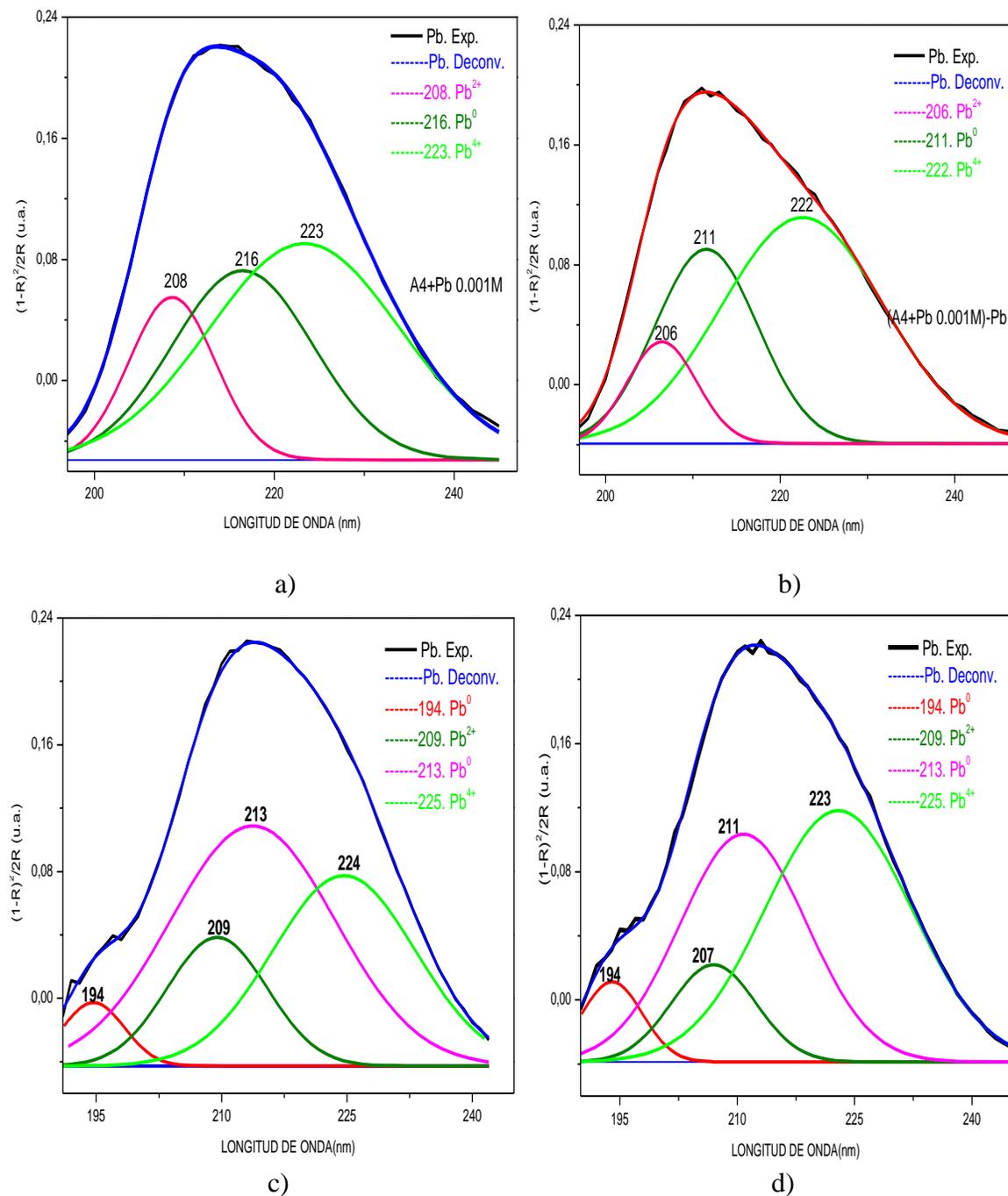


Fig. 3.40. Abs. Optica; Zeolita A4 al 0.001M; a) Sin T.T. b) Sin T.T.-Pb c) Con T.T. d) Con T.T.-Pb.

3.1.6 Microscopia Electrónica de Transmisión

3.1.6.1 Clústers metálicos en zeolita A4

En la Fig. 3.41, se muestra una imagen de TEM donde se puede ver las nanopartículas de plomo en una zeolita A4, con un tamaño promedio de 10 nm de forma aproximadamente esférica. En la imagen es posible observar los planos cristalinicos (2 0 0) y (2 2 2) los cuales tienen una distancia interplanar de 12.3039 y 7.1036 Å, correspondientes a la zeolita A4 con la Tarjeta JCP2:01-089-5423 así mismo, es posible observar que las nanopartículas de plomo se encuentran sumergidas en la zeolita,

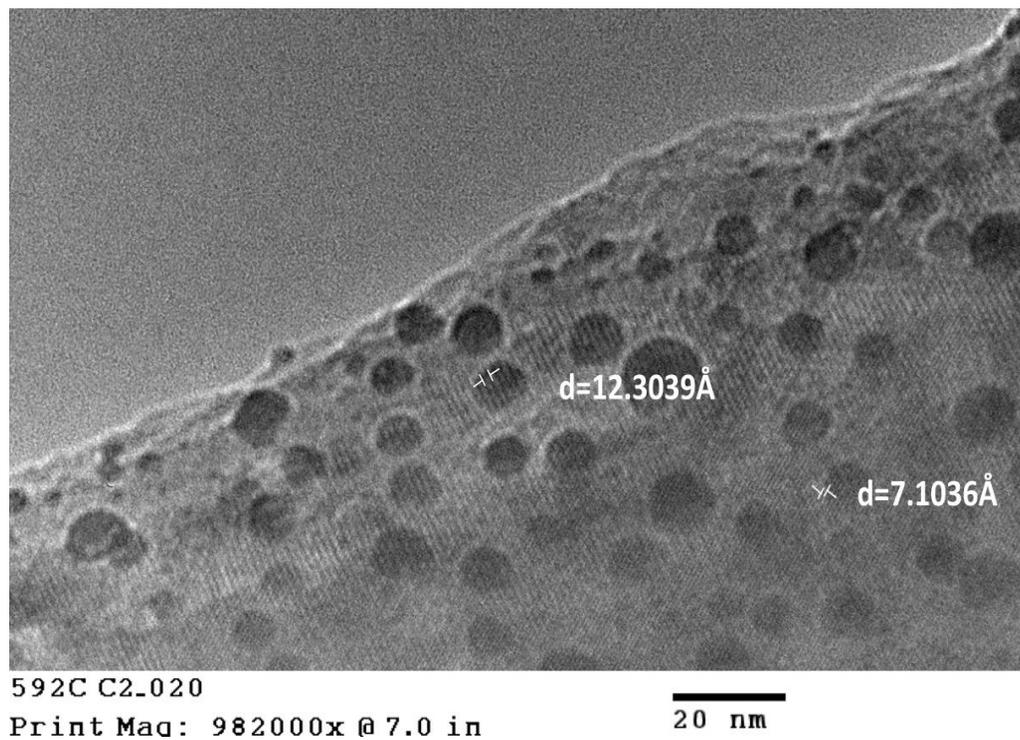


Fig. 3.41. Microscopia electrónica de transmisión; Nanopartículas de Pb.

En la Fig. 3.42, se observa la forma de nanopartículas metálicas en zeolita A4, las cuales son de Pb, con un tamaño de 10 nm aproximadamente de forma exagonal.

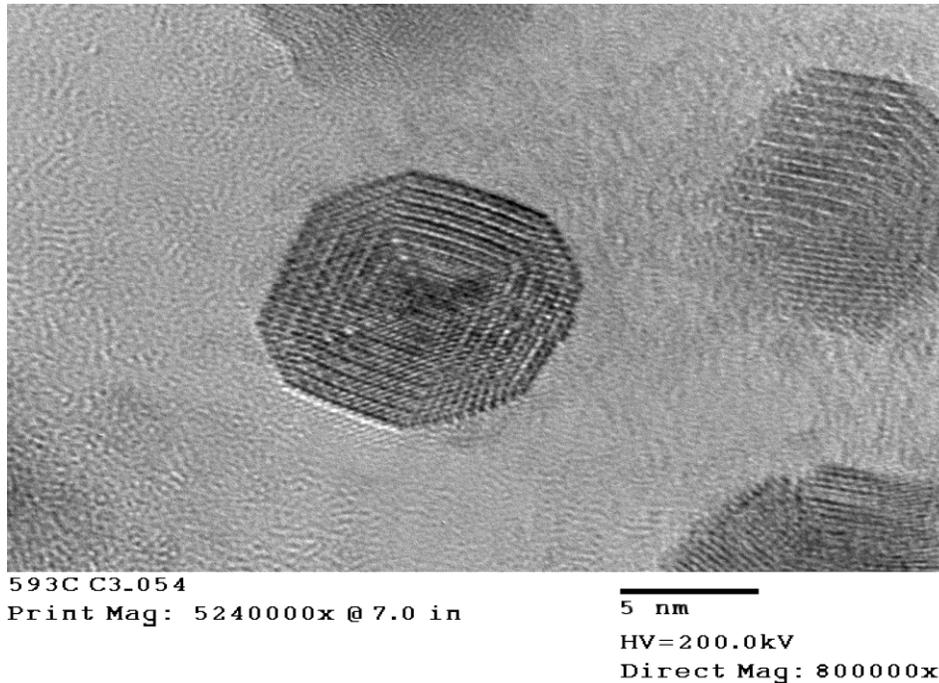


Fig. 3.42. Microscopia electrónica de transmisión; Nanopartículas metálicas de Pb.

3.2 NANOPARTÍCULAS SEMICONDUCTORAS

3.2.1 Espectroscopia de infrarrojo IR

3.2.1.1 Nanopartículas semiconductoras en zeolitas naturales

Los análisis de espectros de infrarrojo se presentan en la Fig. 3.43. en a) clinoptilolita activada, b) clinoptilolita alojando nanopartículas de selenuro de plomo. En el eje horizontal tenemos número de onda en cm^{-1} , en el intervalo de 400 a 4000 cm^{-1} y en el eje vertical tenemos la intensidad expresados en unidades arbitrarias. se observan las bandas de absorción características de las zeolitas relacionadas con las vibraciones Si-O-Si y Si-O-Al de los tetraedros que conforman la estructura esquelética de la zeolita, localizadas de $700\text{-}1200 \text{ cm}^{-1}$. La señal de $500\text{-}700 \text{ cm}^{-1}$ corresponde a la presencia de cationes que posee de forma natural. Las bandas de $1600\text{-}3700 \text{ cm}^{-1}$ se han asociado a vibraciones del agua presente en la estructura [27], también es posible observar tres bandas intensas en aproximadamente 1683 , 3354 y 3621 cm^{-1} , asignadas a los estiramientos-OH de modo de vibración de agua adsorbida en la

zeolita. La banda que se observa en aproximadamente 1405 cm^{-1} , en el espectro corresponde al amonio (NH_4) que ha quedado como un residuo del proceso de activación de la zeolita.

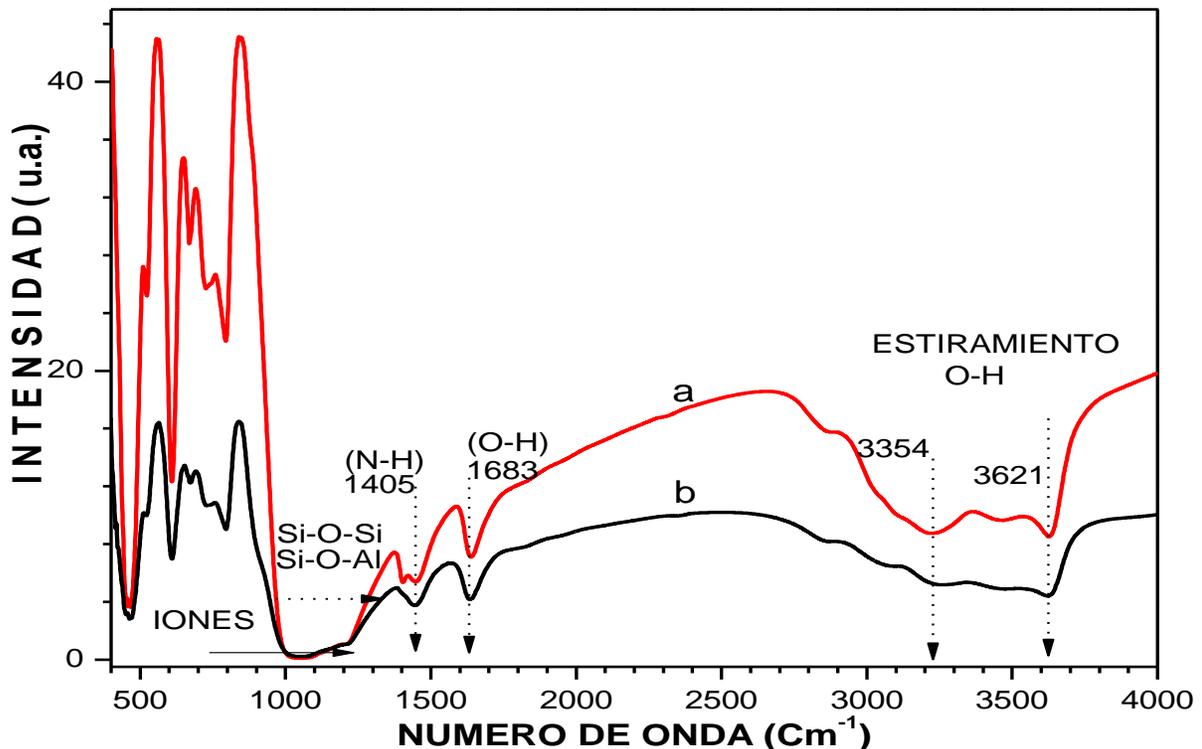


Fig. 3.43. Espectros de IR; a) Zeolita natural clinoptilolita con PbSe al 0.003M y b) 0.1M.

3.2.2 Difracción de rayos x

3.2.2.1 Nanopartículas semiconductoras en zeolitas naturales

En la Fig. 3.44, se muestran los espectros de difracción de rayos x de la clinoptilolita activada y después puesta en contacto con una solución con fuentes de iones plomo y posteriormente en una solución de selenosulfato de sodio con fuentes de iones selenio. En el eje horizontal tenemos la variación de 2θ en grados y en el eje vertical la intensidad en unidades arbitrarias. El hecho de que no aparezcan picos de difracción correspondiente al selenuro de plomo, pudiera deberse a que los planos cristalinos de las nanopartículas no cumple con la condición de difracción, al menos en un número suficiente para que el difractómetro los registre y solo es

posible observar una modificación en la intensidad de los picos de difracción correspondientes a la zeolita.

En el difractograma en a) clinoptilolita del yacimiento, en b) corresponde a la zeolita activada en donde podemos observar la intensidad de los picos de difracción se han incrementado como consecuencia del intercambio entre los iones que la zeolita posee de manera natural por el H^+ . Los difractogramas; c) y d) corresponden a la clinoptilolita que ha sido puesta en contacto con una solución fuentes de iones plomo a diferentes concentraciones y posteriormente en una solución de selenosulfato de sodio con fuentes de iones selenio obteniendo así el semiconductor PbSe; se observan que los picos de difracción tiene la misma posición pero con la síntesis del semiconductor disminuyen la intensidad de los picos, esto ocurre por la modificación en la posición relativa de los átomos de la estructura esquelética de la zeolita. Apoyados con los resultados expuestos en las figuras; Fig. 3.28, de XPS, podemos asegurar que en nuestro material se encuentra presente los elementos con el estado de oxidación necesario para formar el seleniuro de plomo, las cuales podemos apreciar en las imágenes obtenidas por TEM en la Fig. 3.48, así como la identificación realizada mediante el patrón de difracción de laue mostrado en la Fig. 3.49.

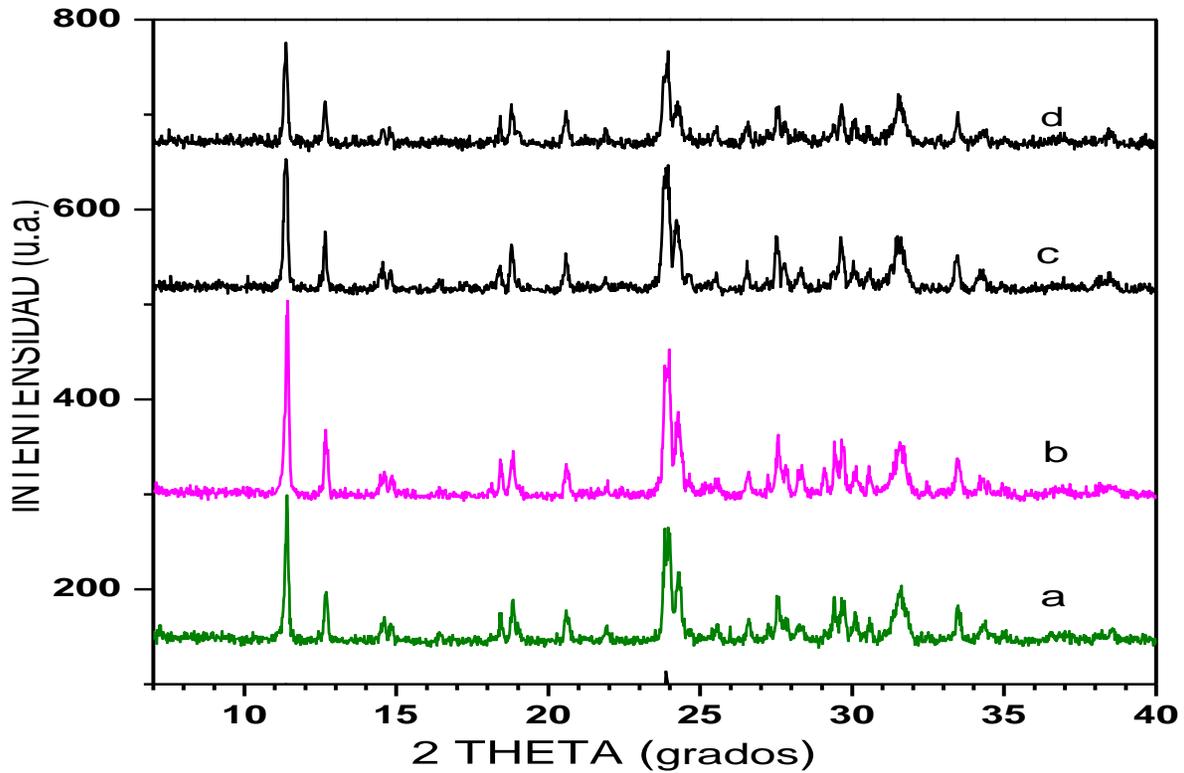


Fig. 3.44. Difractograma de rayos x; a) zeolita clinoptilolita del yacimiento, b) zeolita activada, c) con PbSe al 0.05M y d) 0.1M.

3.2.3 Espectroscopía de fotoelectrones de Rx

3.2.3.1 Nanopartículas semiconductoras en zeolitas naturales

En la Fig. 3.45, se muestra el espectro de XPS de una zeolita con plomo que fue tratada con una solución de selenosulfato de sodio. En el eje horizontal tenemos la energía de enlace en eV y en el eje vertical la intensidad en unidades arbitrarias. En el espectro se ajustado a señal 1s del carbón, ubicada en 284.75 eV. Observamos los elementos de la estructura esquelética: O, Si, y Al y así como el plomo ubicados en 145.17, 149.26, 418.35, 441.17, 613.69 eV. En el recuadro de la figura se muestra una alta resolución el selenio el cual se ubica en 54.5 eV.

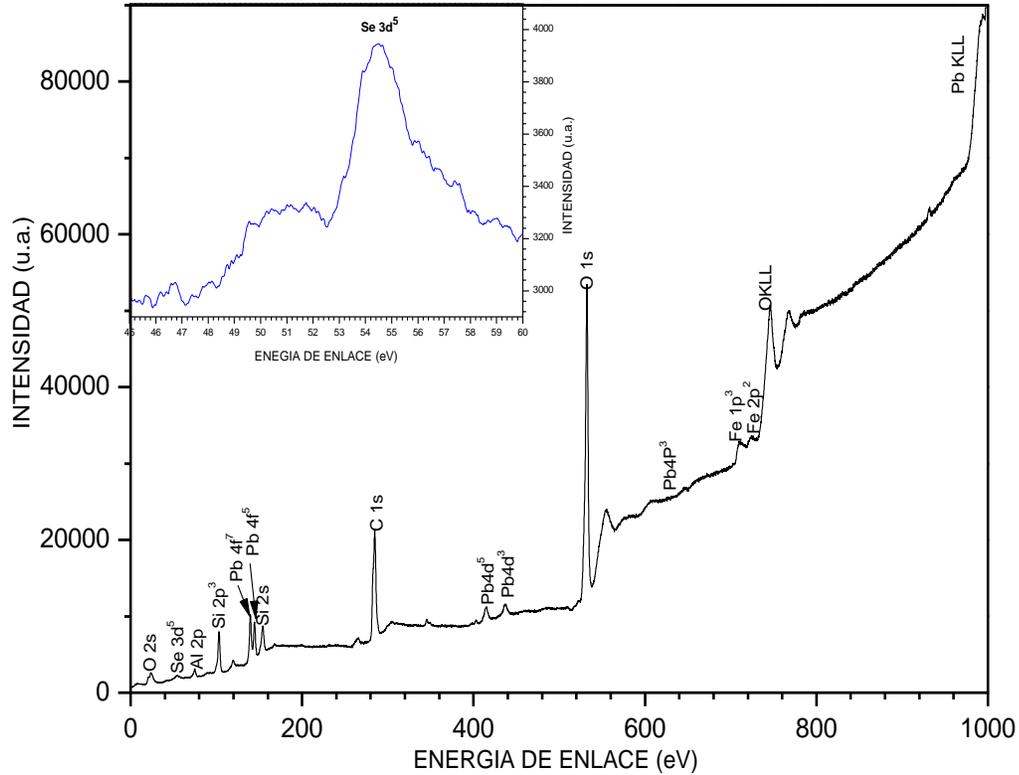


Fig. 3.45. Espectros de XPS; Zeolita clinoptilolita con PbSe al 0.1 M.

3.2.4 Absorción Óptica

3.2.4.1 Nanopartículas semiconductoras en zeolitas naturales

En la Fig. 3.46, se muestran los espectros de absorción correspondientes a nanopartículas de PbSe. En el eje horizontal tenemos la longitud de onda en nm, la cual fue barrida desde 200 a 700 nm y en el eje vertical $(1-R)^2/2R$, en unidades arbitrarias, que de acuerdo a la teoría de Kubelka-Munk es una medida de la absorbancia del material [28]. En el caso de la curva a), b), c) y d) corresponde a nanopartículas de PbSe alojadas en clinoptilolita donde la zeolita fue puesta en contacto con una solución de $(Pb(CH_3OOC)_2)$ al 0.03M, 0.05, 0.07 y 0.1M respectivamente y posteriormente, puesta en contacto con una solución de selenosulfato de sodio (Na_2SeSO_3 al 0.5M) como fuentes de iones de selenio. En las gráficas observamos dos bandas de absorción bien definidas, la primera en el intervalo de 200-270 nm y la segunda de 300 a 700 nm. La banda en la región ultravioleta corresponde a nanopartículas de plomo

[31], y la banda ancha que abarca todo el visible corresponde a nanopartículas de PbSe con un máximo en 559 nm y un borde de absorción en 600 nm aproximadamente. El borde de absorción fundamental del PbSe en volumen está en aproximadamente 4600 nm [32]. Por lo tanto, en estos espectros observamos un fuerte corrimiento hacia el azul en el borde de absorción del PbSe sintetizado en los cristales de la zeolita. Este fenómeno está relacionado con la disminución en el tamaño de grano del PbSe a dimensiones nanométricas [33].

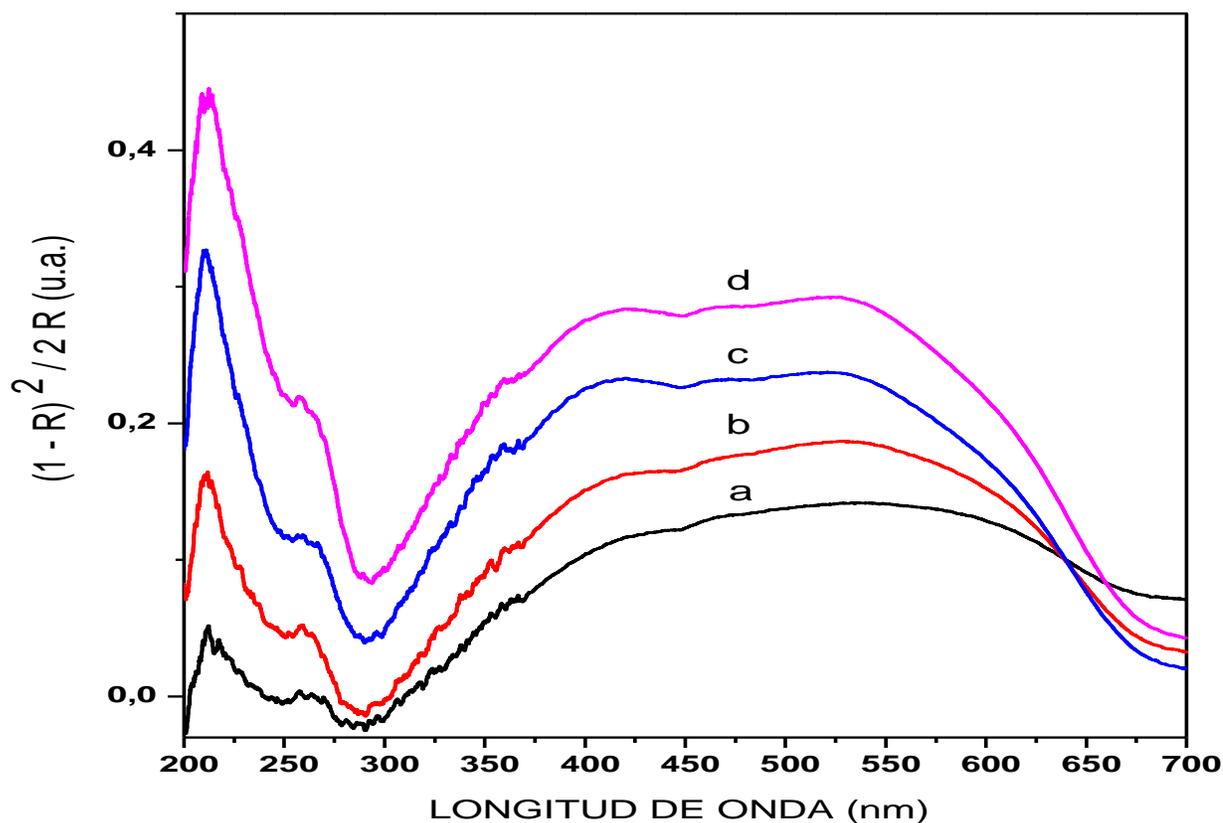


Fig. 3.46. Absorción óptica: a) PbSe al 0.003M, b) 0.05M, c) 0.07M y d) 0.01M.

3.2.5 Microscopia electrónica de transmisión

3.2.5.1 Nanopartículas semiconductoras en zeolitas naturales

En la Fig. 3.47, se observa nanopartículas semiconductoras de PbSe sintetizadas en la clinoptilolita, con un tamaño de 19-25 nm aproximadamente.

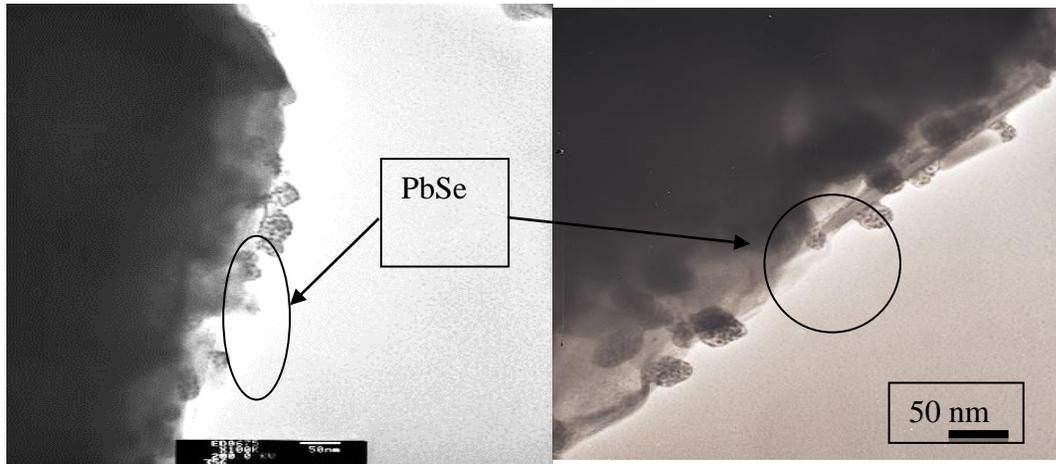


Fig. 3.47. Microscopia electrónica de transmisión; Nanopartículas de PbSe.

Y también se muestran imagen de TEM en la Fig. 3.48, se observan que se sintetizaron nanopartículas de PbSe en clinoptilolita con, con un tamaño de 50 nm aproximadamente y de forma cubica, que coincide con estudios realizados por su forma tetragonal mostrados en la Tabla 3.1 [34].

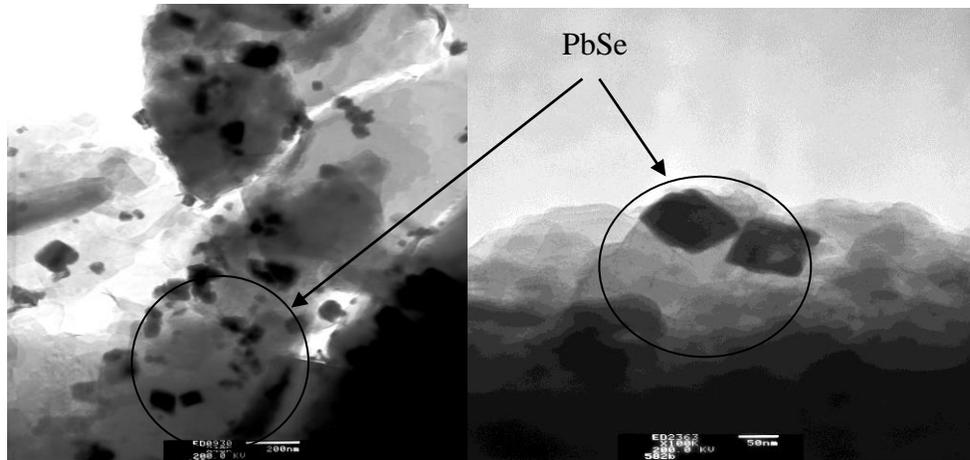


Fig. 3.48. Microscopia electrónica de transmisión; a) nanopartículas de PbSe y b) alta resolución.

Los planos cristalinos y La identificación del PbSe₂, representado en la Fig. 3.49, donde se observa y es analizando el patrón de laue [35], obtenido en el Microscopio Electrónico de Transmisión, equipo: JEOL JEM2010F del Departamento de Física de la Universidad de Sonora. Mediante la relación $Rd = \lambda L$, donde λ = longitud de onda de los electrones difractados (0.0251 Å)

L = Distancia entre el cristal y la pantalla (100 cm)

R = distancia del centro del patrón al punto de difracción

d = distancia interplanar



Fig. 3.49. Patrones de difracción de laue producido por nanopartículas de PbSe en clinoptilolita.

De acuerdo a la referencia citada y al patrón obtenido podemos asegurar que corresponde a un material con estructura tetragonal, además podemos calcular las siguientes distancias interplanares y compararlas con las contenidas en la tarjeta JCPDS-20-0593, para poder concluir que las nanopartículas que se han obtenido corresponden al PbSe con estructura tetragonal. En la Tabla 3.1, que representan las distancias interplanares calculadas a partir del patrón de difracción de laue, comparadas con las distancias interplanares repostadas en la tarjeta JCPDS- 20- 0593.

Dist. interplanar Calculada (Å)	Dist. interplanar PbSe ₂ (Å) JCPDF:20-0593	Plano del PbSe ₂ Tetragonal
3.58	3.86	1 1 1
2.20	2.27	2 1 2
1.85	1.79	3 1 2
1.61	1.65	2 0 4
1.47	1.47	3 3 1
1.32	1.34	4 0 3
1.19	1.26	1 0 6

Tabla 3.1. Presenta los planos cristalinos y las distancias interplanares del PbSe₂.

3.3 NANOPARTÍCULAS METÁLICAS

3.3.1 Absorción Óptica

3.3.1.1 Nanopartículas metálicas en NaCl como matriz

En el desarrollo del presente trabajo, se logró obtener el plasmon de superficie en diferentes posiciones para nanopartículas de plomo. En primer lugar, se trabajó con la zeolita sintética A4, y los resultados se han mostrado en la sección 3.1.6.2. el problema principal es que al parecer la zeolita actúa como reductor y en una misma muestra aparecen las diferentes especies de plomo (plomo iónico y plomo metálico). Se ha elegido al Cloruro de Sodio como matriz, por su afinidad con la zeolita A4. En la Fig. 3.50, se presentan el espectro de absorción óptica de nanopartículas metálicas en una matriz de NaCl utilizando ajo como reductor. En el eje horizontal tenemos la longitud de onda, en nanómetros, barrido de 200 a 400 nm y en el eje vertical, la absorbancia de acuerdo con la teoría de Kubelka-Munk, en unidades arbitrarias

[28]. En la cual podemos observar seis plasmones superficiales ubicado en; 210, 230, 250, 275, 300 y 335 nm. Y tambien en la Fig. 4.2, se presentan el espectro de absorción óptica de nanopartículas metalicas en NaCl, usando Chia como reductor. En el eje horizontal tenemos la longitud de onda, en nanómetros, barrido de 200 a 400 nm y en el eje vertical, la absorbancia de acuerdo con la teoría de Kubelka-Munk, en unidades arbitrarias [28]. En la cual podemos observar seis plasmones superficiales ubicado en; 210, 230, 250, 275, 300 y 335 nm.

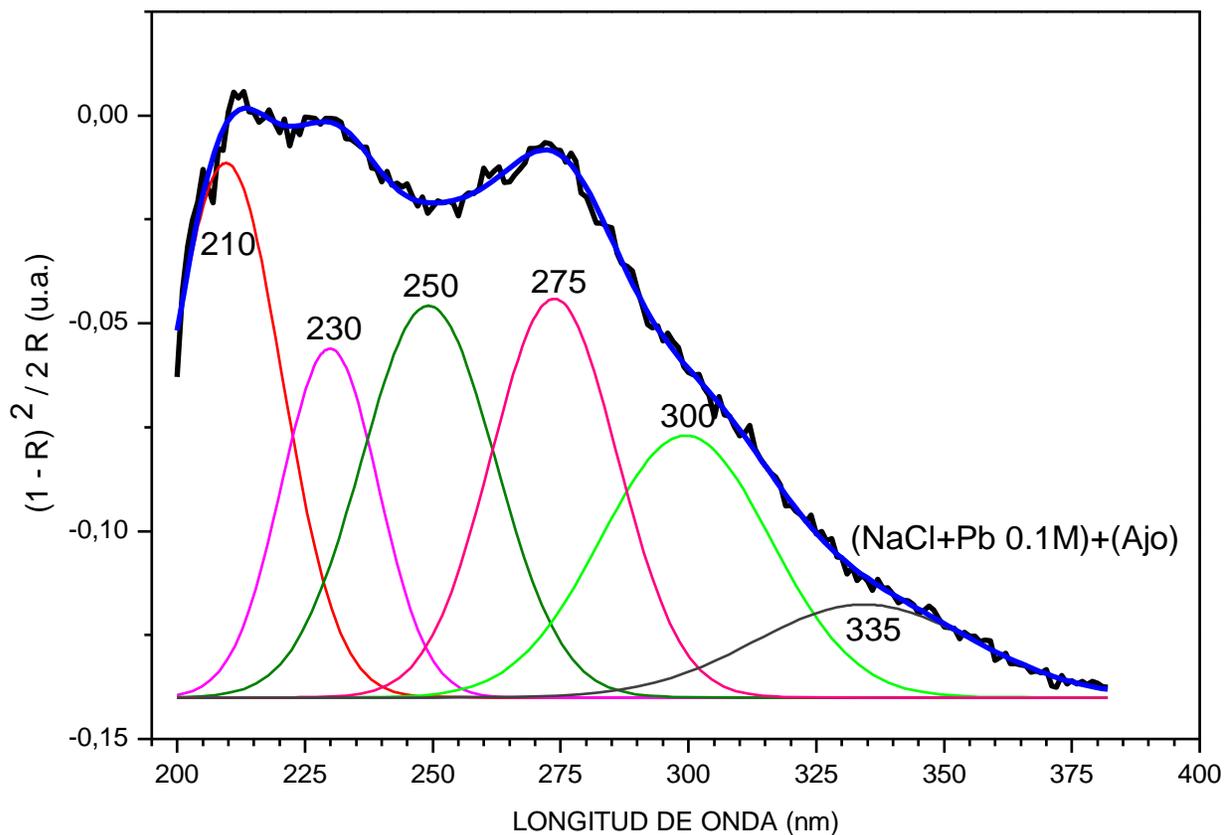


Fig. 3.50. Abs. Óptica; Plomo metálico al 0.1M con ajo como reductor.

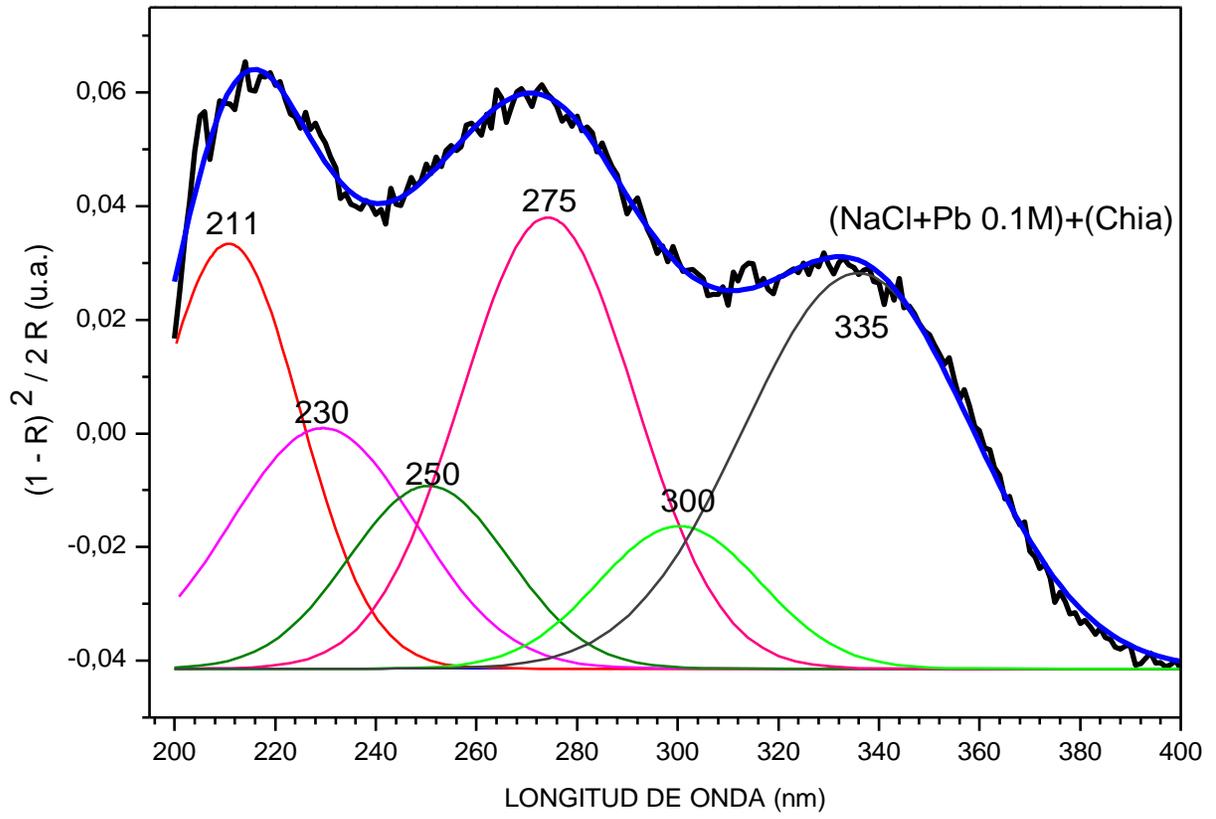


Fig. 3.51. Abs. Óptica; Plomo metálico al 0.1M con chia como reductor.

CONCLUSIONES

- Se estableció un proceso de síntesis que hace posible obtener nanopartículas semiconductoras de PbSe de tamaño nanométrico, soportados en los cristales de zeolita natural clinoptilolita. Se obtuvo un gran corrimiento hacia mayores energías, en el borde de absorción óptica del PbSe en el régimen de confinamiento cuántico fuerte.
- Se obtuvieron nanopartículas de PbSe en zeolita natural (clinoptilolita) así como nanopartículas metálicas en zeolita A4
- Se observaron tamaño de las partículas de PbSe entre 19 a 25 nm por microscopía electrónica de transmisión y su estructura cristalina con fase cubica.
- Se observaron partículas de PbSe₂ por microscopía electrónica de transmisión y su estructura cristalina con fase tetragonal.
- Se lograron identificar señales de las posiciones de nanopartículas metálicas en la zeolita A4 en 192 y 250 nm aproximadamente, que es atribuido a plasmones superficiales del plomo.
- Se obtuvieron clúster metálicos de plomo alojado en zeolita chabazita en donde se pudo aumentar la cantidad de plomo de un porcentaje del 12.93% en peso del proceso normal y mediante tratamientos térmicos hasta un 28% en peso, demostrado por composición química y de igual forma se aumento la cantidad de plomo en la zeolita A4 hasta un porcentaje del 33.19 % en peso de plomo.
- Se logro sintetizar nanopartículas metálicas en una matriz de cloruro de sodio, obteniendo seis señales de plasmones superficiales de plomo utilizando un material orgánicos como reductor.

4 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Pavelic K., Hadzija M., Bedrica L. Natural zeolite clinoptilolite: new adjuvant in anticancer therapy. Springer-Verlag. Vol. 78. 2001. 708–720.
- [2] Erdem E., Karapinar N., Donat R. The removal of heavy metal cations by natural zeolites. Elsevier. Vol 280. 2004. 309–314.
- [3] Flores M., Pérez R., Aceves R. Zeolitas Na-A4 como anfiltración de nanopartículas de PbS. Revista Mexicana de Fisica. Vol. 52. 2006. 255–262.
- [4] Blanca Estela Vizcaíno Ramón, tesis de maestría Universidad Autónoma de Nuevo León. (octubre 1998).
- [5] Ersin Polat, Mehmet Karaca, Halil Demir and A. Naci Onus, Use Of Natural Zeolite (Clinoptilolite) in Agriculture, J. Fruit Orman Plant Res. Special ed. August 2004. Vol. 12: p. 183-189.
- [6] Flérida Adriana Mejía Zamudio y Salvador Aguayo Salinas, Contaminación por Arsénico en Agua y el uso de Zeolitas Naturales, Epistemus, 2007. p. 38-41.
- [7] Kresimir Pavelic, Mirko Hadzija y Ljiljana Bedrica, Natural zeolite clinoptilolite: new adjuvant in anticancer therapy, J Mol Med, (2001). 78: p. 708–720.
- [8] Millán Guillermo, Cátedra de Edafología, Facultad de Ciencias Agrarias y Forestales, Universidad Nacional de La Plata. Calle 60 y 119 (1900). La Plata, Argentina. 2008. 293-302.
- [9] Leyva Ramos R., intercambio iónico de plata (i) en solución acuosa sobre clinoptilolita, Centro de Investigación y Estudios de Posgrado, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, Vol. 21 (4), 2005.193-20.
- [10] Mafefe Frazao-Ndumba, Caracterización mineralógica de tobas zeolitizadas del yacimiento Caimanes para su beneficio por molienda diferencial, Instituto Superior Minero Metalúrgico. Las Coloradas s/n, Moa, Cuba. julio 2007.

- [11] B. Delmon, P. A. Jacob, G. Poncelet, Preparation of Catalyst, Elsevier Science, Amsterdam, 1976.
- [12] G. Poncelet, P. Grange, P. A. Jacob, Preparation of Catalyst III, Elsevier Science, Amsterdam, 1983.
- [13] D. W. Brek, Zeolite Molecular Sieves, Wiley, New York, 1974.
- [14] W. M. Meier Atlas of zeolite Structure Types, 4th revised edition, Elsevier 1996.
- [15] J. R. González-Sandoval., M. Morales-Montaña, Bol. Depto. Geol. Vol.10, No.2 pp.51-62 UNISON.
- [16] Giannetto, G., Montes, A., y Rodríguez, G., Zeolitas: Características, Propiedades aplicaciones Industriales, Universidad Central de Venezuela, Editorial Innovación Tecnológica, 2000, pp.28-131.
- [17] Gottardi, G., Mineralogy and Crystal Chemistry of Zeolites, Oxford, Pergamon, 1978.
- [18] Meier, W., y Olson, D., Atlas of Zeolite Structure Type, 3th Edition, Boston, Butterworths- Heinemann, 1992.
- [19] Al.L.Efros and A.L.Efros. Sov.Phys.Semicond.16(7)1982 pp.772-775.
- [20] N.Herron and D.R.Corbin. Inclusion Chemistry with Zeolite: Nanoscale Material By Design. Kluwer Academic Publishers 1995.
- [21] M. Flores-Acosta, M. Sotelo-Lerma, H. Arizpe-Chávez, F.F. Castillon-Barraza, R. Ramírez-Bon. Excitonic absorption of spherical PbS nanoparticles in zeolite A. Solid State Communications 2000. 407-411.
- [22] Sadjadi M., Pourahmad A., Sohrabnezhad S. Formation of NiS and CoS semiconductor nanoparticles inside mordenite-type zeolite. *Elsevier*. 2007. 2923–2926.
- [23] Marquez F., Fornes V. Synthesis and characterisation of Ga₂S₃ semiconductor included in zeolite. *PERGAMON*.1999. 17–20.

- [24] Martin R., Hernandez M. Optical properties of semiconductors clusters grown into mordenite and MCM-41 matrices. *Elsevier*. 2001. 163–166.
- [25] Román-Zamorano J.F. Nanopartículas de PbS y Pb en Zeolita Natural. Tesis de Maestría UNISON, 2006.
- [26] Davies, A.M., A. Grant. Review: Near infra-red analysis of food. *Int. J. Food Sci. Technol.* 1987. 22:191-207.
- [27] Judit E. Spöner, Zdeněk Zobalík, Jerzy Leszcynski and Blanka Wichterlova Effect of Metal Coordination on the Charge Distribution over the Cation Binding Sites of Zeolites. A Combined Experimental and Theoretical Study *J.Phys. Chem. B.* vol.105. 2001. 8285-8290.
- [28] Paul Kubelka., Franz Munk., An article on optics of paint layers, 1931.
- [29] Luis Patricio Ramírez Rodríguez, Tesis Doctoral, Estudios de propiedades ópticas de nanoestructuras metálicas con distintas geometrías mediante simulación numérica, Hermosillo, Son. 2014.
- [30] N.S. Flores-López, J. Castro-Rosas, M. Flores-Acosta., Synthesis and properties of crystalline silver nanoparticles supported in natural zeolite chabazite., *Molecular structure*, Elsevier., 1028(2012) p.p.110-115.
- [31] J. F. Román-Zamorano., M. Flores-Acosta., H. Arizpe-Chávez., Structure and properties of lead and lead sulfide nanoparticles in natural zeolite. Springer Science Business Media. 2009. 4781–4788.
- [32] Jacques I. Pankove *Optical Processes in Semiconductors*, Dover Publications, Inc. New York 1971.
- [33] J.L. Marín, R. Riera and S.A. Santacruz Confinement of exciton in spherical quantum dots *J. Phys. Condens. Matter* 10(1998).
- [34] Houtepen J. Arjan, Koole Rolf. The Hidden Role of Acetate in the PbSe Nanocrystal Synthesis. *J. AM. CHEM. SOC.* (2006), 6792-6793.

[35] J. W. Edington Practical Electron Microscopy in Materials Science, Ed. Van Nostrand Reinhold Company 1976.