

Universidad Autónoma de Baja California
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS E INGENIERÍA
COORDINACIÓN DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN

FOLIO No. 234

Tijuana, B. C., a 11 de diciembre de 2017

C. Agustín González Luis
Pasante de: Maestro en Ciencias
Presente

El tema de trabajo y/o tesis para su examen profesional, en la
Opción TESIS

Es propuesto, por el C. Dr. Gerardo Cesar Díaz Trujillo

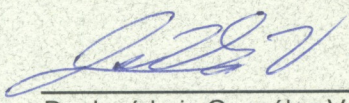
Quien será el responsable de la calidad del trabajo que usted presente, referido al
tema: "Síntesis de Silicoaluminatos alcalinos partiendo de Silice amorfa residual"
el cual deberá usted desarrollar, de acuerdo con el siguiente orden:

- I.- RESUMEN
- II.- INTRODUCCION
- III.- HIPOTESIS
- IV.- JUSTIFICACION
- V.- OBJETIVO
- VI.- METAS
- VII.- IMPACTOS
- VIII.- FUNDAMENTO TEORICO
- IX.- PARTE EXPERIMENTAL
- X.- RESULTADOS Y DISCUSION
- XI.- CONCLUSIONES
- XII.- FUTURAS LINEAS DE INVESTIGACION

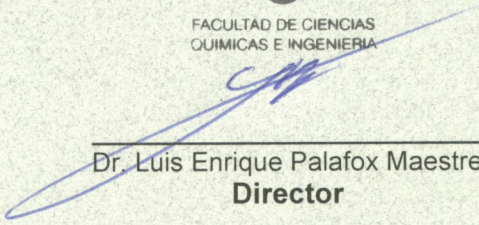
UNIVERSIDAD AUTONOMA
DE BAJA CALIFORNIA



FACULTAD DE CIENCIAS
QUÍMICAS E INGENIERÍA


Dr. José Luis González Vázquez
Sub-Director Secretario


Dr. Gerardo Cesar Díaz Trujillo
Director de Tesis


Dr. Luis Enrique Palafox Maestre
Director

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA
FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS E INGENIERIA

Maestría y Doctorado en Ciencias e Ingeniería



**“Síntesis de Silicoaluminatos alcalinos partiendo de
Sílice amorfa residual”**

**Que para obtener el grado de
MAESTRO EN CIENCIAS**

PRESENTA

QI. Agustín González Luis

DIRECTOR DE TESIS

Dr. Gerardo Cesar Díaz Trujillo

Tijuana, Baja California

Diciembre 2017

Agradecimientos

Se contó con apoyo financiero de la **Universidad Autónoma de Baja California a través del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología**.

Para lograr hacer efectivo el **Objetivo General**, plantearon una serie de objetivos específicos dentro de los cuales se encuentran:

- Dar **continuidad** en el ámbito regional la investigación dentro del área de aprovechamiento de residuos industriales para generar subproductos, a fin de disminuir el volumen de residuos destinados a confinamiento.
- **Promover** la colaboración entre instituciones educativas en el campo de la investigación,

Fortalecer grupo de investigadores multidisciplinarios dentro del **Cuerpo Académico de Química Aplicada** a fin de lograr un avance más acelerado en el proceso de caracterización aplicando técnicas utilizadas dentro del proceso de análisis de materiales.

A raíz de estos objetivos, se genera una serie de proyectos de tesis a nivel Maestría en Ciencias en el Programa Institucional de Maestría y Doctorado en Ciencias e Ingeniería y dentro registro de proyecto: **Materiales cerámicos nanoestructurados con aplicaciones en las áreas de Ingeniería, Medio Ambiente y de la Salud** en Coordinación de Posgrado e Investigación de la Universidad Autónoma de Baja California y que permite ofrecer el presente trabajo de investigación dentro de la **labor experimental** que se está realizando en colaboración con el Instituto de Investigaciones en Materiales de la Universidad Nacional Autónoma de México, institución incluida dentro del grupo de colaboradores.

Se desea hacer patente el agradecimiento a **MC. Adriana Tejeda** por el apoyo brindado en soporte técnico en la caracterización mineralógica por medio de Difracción de Rayos X, al **Dr. Omar Novelo Peralta** por el apoyo en Microscopia Electrónica de Barrido e **Ing. Carlos Flores Morales** por apoyo en Microscopia de Fuerza Atómica.

Índice

I. Resumen.....	4
II. Introducción	5
III. Hipótesis.....	5
IV. JUSTIFICACION	6
V. OBJETIVO.....	7
5.1 Objetivos Específicos.....	7
VI. METAS	8
VII. IMPACTOS	9
7.1 Impactos Científicos.	9
7.2 Impactos Tecnológicos	9
7.3 Impactos Ambientales.....	9
7.4 Impactos Sociales	9
7.5 Impactos Económicos.....	9
VIII. FUNDAMENTO TEÓRICO.....	10
8.1 Geotérmica Cerro Prieto	10
8.2 Sílice.....	13
8.3 Silicatos.....	14
8.4 Procesos de Síntesis	19
8.4.1 Síntesis Hidrotermal	19
8.4.2 Sol-Gel.	21
IX. Parte Experimental.....	23
9.1 Técnicas de Caracterización	23
9.1.1 Difracción de Rayos X.	24
9.1.2 Microscopia electrónica	33
9.1.3 Microscopia Electrónica de Barrido.	35
9.1.4 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).....	36
9.1.5 Microscopía de Fuerza Atómica AFM)	42
9.2 Materiales	46
9.2.1 Tratamiento de Sílice residual.....	46
9.2.2 Composiciones de los materiales sintetizados:.....	47
9.3 Síntesis 1.....	48

9.4 Síntesis 2.....	48
En este proceso de síntesis únicamente se tomó el material de síntesis 1 y se le aplicó un tratamiento térmico a 650°C, esto con la finalidad de obtener fases cristalinas en vez de amorfas, posteriormente se llevaron a caracterización con Difracción de Rayos X (DRX).	
9.5 Síntesis 3:.....	49
9.6 Síntesis 4.....	50
9.7 Síntesis 5.....	50
X. RESULTADOS Y DISCUSION.....	52
10.1 Espectroscopia infrarroja de sílice residual / purificada	52
10.2 Síntesis 1 y 2	53
10.2.1 Espectroscopia Infrarroja	53
10.2.2 Difracción de Rayos X	57
10.2.3 Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)	63
10.2.4 Microscopia de Fuerza Atómica	67
10.3 Síntesis 3.....	70
10.3.1 Difracción de Rayos X	70
10.4 Síntesis 4.....	73
10.4.1 Espectroscopia Infrarroja	73
10.4.2 Difracción de Rayos X	75
10.5 Síntesis 5.....	76
10.5.1 Difracción de Rayos X	76
XI. CONCLUSIONES	78
XII. FUTURAS LINEAS DE INVESTIGACION	80
Bibliografía.	81

I. Resumen.

Mediante un estudio bibliográfico se ha optado por realizar métodos para la síntesis de materiales a base de SiO_2 , a las cuales se les introducirán metales para ampliar su aplicación. Este estudio de investigación, ha partido de un residuo de sílice generado en Central Geotérmica de Cerro Prieto, de la ciudad de Mexicali B.C. Dicha Sílice, tiene características particulares; estructura amorfa y sales alcalinas y alcalinotérreas como principales contaminantes y lo interesante una pureza promedio de 92 % de SiO_2 .

En la actualidad no tiene aplicación alguna, se han realizado estudios que permiten su aprovechamiento en sistemas a base de cerámica como sustituto de materia prima base, y se ha logrado incorporar a sistemas de Cerámica tradicional y avanzada, vidrios y cementos primordialmente.

Se ofrecen resultados donde la incorporación de metales como Na, K, Sr, en el sistema cristalino de tal forma que se obtenga un material que puede ser considerado para dirigir su aplicación a diferentes sistemas que requieran sílice, de tal forma que se da una aplicación a un residuo industrial que a la fecha se dirige a zona de confinamiento laguna de evaporación.

II. Introducción

Los silicatos proporcionan una serie de tipos estructurales que las que se encuentran ordinariamente para los compuestos de otros elementos. La corteza de la tierra esta constituida principalmente de silicatos metálicos. El silicio y el oxígeno representan casi el 75% en peso de la corteza de la tierra, y si se basa en el volumen, el oxígeno constituye el 92% de la corteza terrestre. Además, los ocho elementos más abundantes de la corteza terrestre se encuentran en los silicatos (O, Si, Al, Fe, Ca, Mg, Na, K) . Todos los silicatos tienen unidades tetraédricas $[\text{SiO}_4]^{-4}$ que pueden unirse compartiendo vértices, pero nunca compartiendo aristas o caras.

Desde un punto de vista práctico, los silicatos se pueden adaptar a una gran variedad de usos:

Industria: Fabricación de cerámicas tenaces, Bioceramicas, Porcelanas dieléctricas y Material reforzante (mejorando las propiedades físicas, químicas y eléctricas del producto acabado)

Fundiciones metalúrgicas: Aditivo fundente y Carga o recubrimiento

Tratamiento del agua: Filtración

III. Hipótesis

Por dos métodos de síntesis (Hidrotermal y Sol-Gel) es posible introducir elementos metálicos tales como Na, K, Sr en la estructura amorfa de la sílice obtenida de Central Geotérmica Cerro Prieto.

IV. JUSTIFICACION

Estudios previos, han permitido llegar a dar un uso adecuada de dicho residuo el cual está compuesto en su mayoría por SiO_2 microamorfa y sales solubles en donde predominan el NaCl y KCl en la producción de material vítreo y cerámico previa purificación, en la actualidad se realiza investigación tendiente a aplicarla en la industria del cemento. Dado que se requiere el poder contar con SiO_2 libre de sales solubles lo cual se ha logrado a nivel laboratorio aplicando procesos de lixiviación en medios ácidos, básicos y neutros con resultados aceptables, el presente trabajo tiene como objetivo general el extender el proceso de purificación a nivel escala estableciendo los parámetros óptimos. Se adopta un sistema de doble filtrado al vacío, proponiendo el efecto de parámetros tales como; temperatura, relación de la cantidad de solvente con respecto la muestra, tiempo de contacto, tipo de tratamiento y agitación para lograrlo la eliminación y/o disminución de compuestos no silícicos.

V. OBJETIVO

Durante el proceso de aprovechamiento de vapor, se genera una serie de residuos tales como gases que son controlados mediante procesos de recuperación como fuente de calor, líquidos que por lo general es agua que se reinyecta al yacimiento térmico para su aprovechamiento y sólidos (Sílice y sales inorgánicas) que se dirigen a zona de confinamiento al cual no se le da aplicación alguna y tiende a ser un material que adopta volumen considerable de área. El presente trabajo tiene como finalidad realizar la síntesis de silicatos aprovechando el residuo silícico que proviene de una central geotérmica, aplicando dos vías de síntesis; Hidrotermal y Sol-Gel.

5.1 Objetivos Específicos

Las investigaciones se realizan con experimentos virtualmente en todos los campos del saber, por lo general para descubrir algo acerca de unos procesos o sistema en particular. Literalmente, un experimento es una prueba o ensayo en las cuales se inducen cambios deliberados en las variables de entrada de un proceso o sistema, de manera que sea posible observar e identificar las causas de los cambios en las respuestas de salida. En base a lo anteriormente expuesto, se tienen contemplados los siguientes objetivos específicos:

De orden inmediato

- Determinar la composición química de la sílice residual.
- Diseñar el proceso de purificación en base a contaminantes identificados.
- Evaluar la calidad de pureza del material una vez purificado.
- Diseñar procesos de síntesis de materiales silicatos con la introducción de iones; Na, Li y K
- Realizar las síntesis por dos métodos: Hidrotermal y sol-gel

De orden mediato

Una vez alcanzado los objetivos inmediatos, se pretende el poder presentar una propuesta de llevar a escala mayor de un proceso de purificación y de esta forma el estimar el aprovechamiento de la sílice en procesos de materia de intercambio iónico y/o membranas

VI. METAS

- En principio, dar continuidad a la investigación realizada en la Facultad de Ciencias Químicas e Ingeniería en lo concerniente a la Investigación y Desarrollo de Materiales mediante al aprovechamiento de residuos industriales e integrarla a actividad de Cuerpo Académico de Química Aplicada.
- Promover la formación de recursos humanos en el área de procesos de purificación de material residual. orientada a la investigación en tratamiento de residuos sólidos de composición inorgánica, y en especial la consolidación de la investigación mediante rutas alternas de aprovechamiento de residuos de Central Geotérmica.
- Continuar con la investigación de la sílice residual de la Central Geotérmica, dado que al momento se ha logrado la purificación en laboratorio y se pretende llevarlo a mayor escala, extendiendo su aplicación para generar materiales a base de Na, Al, Li y K
- Difundir la investigación a nivel nacional e internacional en eventos académicos y publicaciones científicas.

VII. IMPACTOS

7.1 Impactos Científicos.

Implementar proceso de purificación de sílice amorfa de Central Geotérmica de Cerro Prieto y optimización de proceso de síntesis de silicatos con inclusión de iones; Na, Li y K.

7.2 Impactos Tecnológicos

Promover el aprovechamiento de residuo de central geotérmica en la elaboración de materiales a base de sílice que tengan aplicaciones como Biocerámicas, porcelanas dieléctricas, carga o recubrimiento (fundiciones metalúrgicas).

7.3 Impactos Ambientales

Promover el uso de residuos sólidos a base de sílice amorfa a fin de disminuir las zonas de confinamiento, y en sí de la presencia de dicho residuo que se encuentra en contacto directo con el medio ambiente,

7.4 Impactos Sociales

Mejorar las condiciones de vida de habitantes que se encuentran ubicados en zona de confinamiento de este tipo de residuo industrial.

7.5 Impactos Económicos

Promover que la Central Geotérmica tienda a presentar una aplicación directa de residuos de sílice mediante el aprovechamiento de los mismos, ya sea de manera directa en la misma Central Geotérmica o en la industria de la región, lo que traerá un beneficio económico a mediano plazo.

VIII. FUNDAMENTO TEÓRICO.

8.1 Geotérmica Cerro Prieto

México fue uno de los primeros países en operar una planta comercial de energía geotérmica, la primera planta se empezó echar andar en 1973. México es el 4to más grande en el mundo en generar electricidad por medio de energía geotérmica con una capacidad total instalada de 983 MW. En el territorio mexicano existen 5 plantas geotérmicas, todas ellas propiedad y operadas por las autoridades eléctricas Mexicanas, La Comisión Federal de Electricidad (CFE).

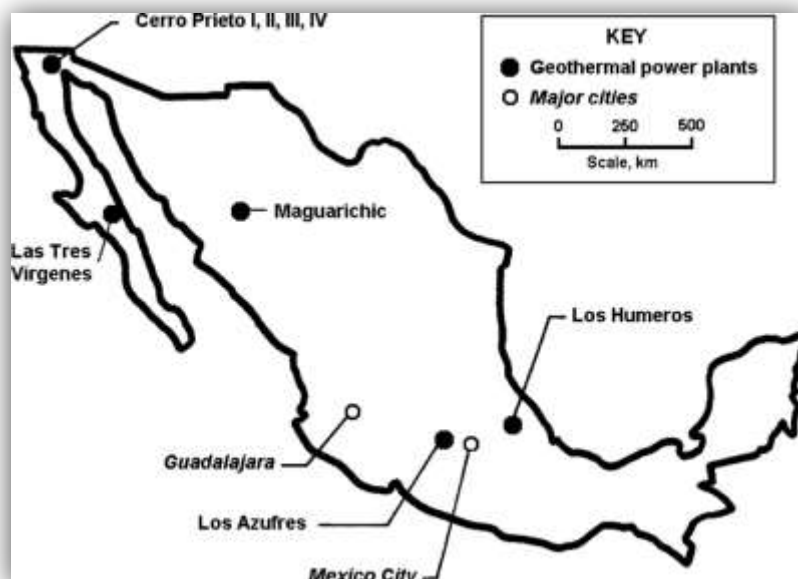


Fig. 1. Plantas de energía geotérmica, o Ciudades importantes. Representación de las plantas geotérmicas en la República Mexicana. (De Anda Flores, 2003)

Los azufres y los Humeros se sitúan dentro del este-oeste, en el eje Neovolcánico que incluye a la capital, Ciudad de México, y Guadalajara, la segunda ciudad más grande del país. Los azufres es un campo grande que soporta 188 MW de varios tipos de plantas que comprende 7 unidades de 5 MW las cuales emiten a la atmosfera, 4 de MW y 1 unidad flash (sistema de separación) de condensación de 50 MW, además de 2 unidades binarias de 1.5 MW cada uno. Los humeros han sido desarrollados con 8 unidades de 5 MW que

emiten a la atmosfera, para una capacidad total de 40 MW, y una unidad flash (Sistema de separación) de condensación de 25 MW. (De Anda Flores, 2003)



Fig.2. Una vista de los campos de pozo de Cerro Prieto así como sus cuatro estaciones de energía. (Gutiérrez Negrin, Maya Gonzalez, & Quijano León, 2010)

El sistema geotérmico de cerro prieto es localizado al noroeste de México, aproximadamente a 30Km de la frontera con los Estados unidos (California). Es un sistema grande caliente ($>300^{\circ}\text{C}$), situada en rocas sedimentarias y metasedimentarias, pero por lo demás es un típico campo dominado por agua. En la parte sur de la depresión (Salton trough), se encuentra una forma activa del desarrollo de una cuenca de grieta parcialmente lleno con sedimentos dentro del cual diques basálticos del tipo oceánico están en dicho lugar.

Un estimado de la capacidad total que se está generando en cerro prieto va de los 780 a los 800 MW por 30 años. Los estudios de simulación numérica para evaluar el comportamiento del campo con un máximo de 1000 MW de capacidad instalada mostraron resultados prometedores. La capacidad de la instalación eléctrica ha ido creciendo de 75 MW en 1973 a 720 MW en el año 2000 cuando los 100 MW de la planta de Cerro Prieto IV entraron en funcionamiento. La Comisión Federal de Electricidad (CFE), dueño y operador de esta planta geotérmica, es considerada como el generador de otros 50 MW. En el año 2000 115.1 millones de

toneladas métricas de fluidos geotérmicos fueron extraídos del depósito para administrar 46.7 millones de toneladas de vapor a 13 unidades alojados en cuatro plantas de energía. 68.4 millones de toneladas de salmuera fueron separados y eliminados por evaporación e inyección. La cantidad exacta de los recursos económicos de Cerro Prieto aun es desconocida, especialmente teniendo en cuenta que los pozos aún no han alcanzado la parte inferior del sistema geotérmico. Como la nueva tecnología que reduce los costos de perforación, las perforaciones profundas (más de 3.5 km) pueden ser comercialmente factibles. (Gutiérrez Puente & Rodríguez, 2000) (Lippmann, Truesdell, Rodríguez, & Pérez, 2004)



Figura 3. Localización de geotérmica Cerro Prieto y otro tipo de generación geotérmica en Salton Trough. (Lippmann, Truesdell, Rodríguez, & Pérez, 2004)

En la actualidad los campos de pozos se extienden por más de 18 km². Los fluidos son extraídos de dos principales depósitos geotérmicos. En los años 70's y cerca de los 80's principalmente toda la producción fue del depósito de la superficie "Alpha" (α), el cual solo es encontrado en la parte oeste del campo (CP-I). Por cuestiones administrativas los campos de pozos de la zona oeste han sido subdivididos en CP-II (hacia SE), CP-III (hacia NO) y CP-IV, localizado al este de CP-III.

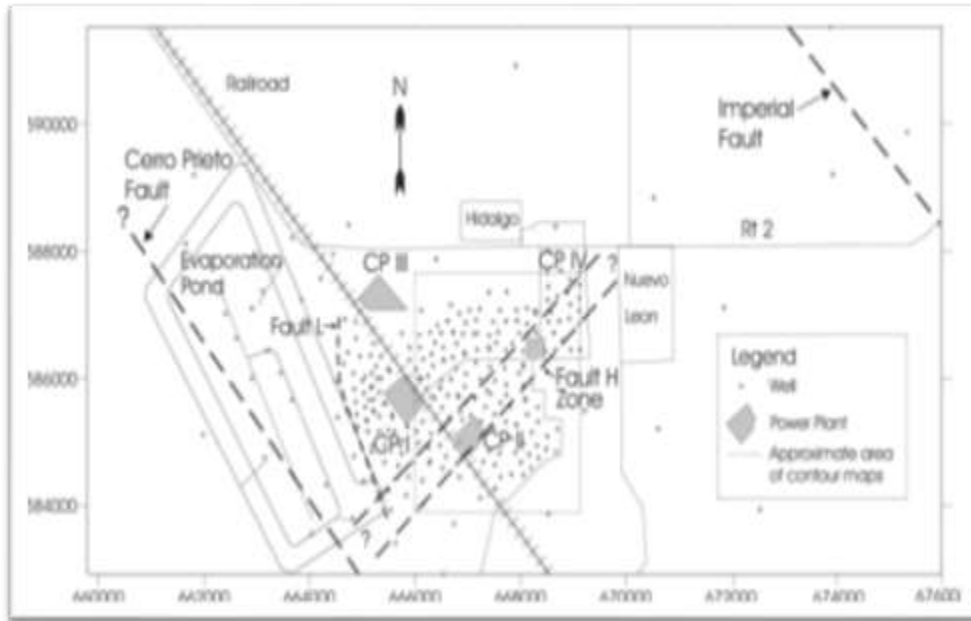


Figura 4. Diseño general del campo geotérmico de Cerro Prieto, donde se muestran los campos de pozos y las plantas eléctricas CP-I a CP-IV, (+) pozos, estanques de evaporación y principales fallas geológicas. (Lippmann, Truesdell, Rodríguez, & Pérez, 2004)

8.2 Sílice

La sílice (SiO_2) es el mineral más abundante en la corteza terrestre. Eso ocurre en formas cristalinas y no cristalinas (amorfos). El tipo principal de sílice cristalina es el cuarzo, mientras que el común es naturalmente la sílice amorfa que se presenta incluye piedras de sílex, ópalo y diatomeas. La sílice amorfa también está presente en varios metales básicos y metales preciosos, depósitos de metal, pero generalmente se descuida debido a la dificultad de detección. Aunque la unidad estructural básica de ambas formas amorfa y cristalina de sílice es el tetraedro SiO_4 , sus estructuras son muy diferentes. En la forma cristalina, el tetraedros se organizan relativamente entre sí en un largo regular definido orden de rango en el que los átomos de silicio y oxígeno tienen posiciones definidas. Sin embargo, este orden de largo alcance no está presente en la amorfa forma donde solo hay un orden de corto alcance entre vecinos. (Chen, Hadde, Liu, & Peng, 2017)

La sílice ocupa un lugar cada vez más prominente en la ciencia investigación, principalmente debido a su fácil preparación y amplia aplicaciones en diversas industrias, tales como catálisis, pigmentos, farmacia,

electrónica, cerámica, materiales poliméricos, película delgada de sustratos, aislantes térmicos y sensores de humedad. La sílice ha sido preparada usando diferentes técnicas con diferentes materiales, incluida la reacción en fase de vapor, sol-gel y técnicas de descomposición térmica. Fundiendo arena de cuarzo con carbonato de sodio a 1300 °C, el precursor de la sílice y silicato de sodio puede ser producido. Sin embargo, estas producciones tipos no son rentables y limitan la amplia aplicación de sílice producido de estas maneras. (Velmurugan, y otros, 2015). Otros métodos industriales para producir sílice amorfa son la precipitación y la gelificación. Detalles de los métodos sintéticos industriales se proporcionan en "Documento de referencia" sobre las Mejores Técnicas Disponibles para la Fabricación de Gran Volumen de Químicos Inorgánicos en la Industria de Sólidos y Otros". (Meibert, Baglolle, Desimone, & Maysinger, 2017)

Por otra parte, existe una manera de obtener sílice sin la necesidad de emplear otro tipo de agentes químicos y obtener un mejor rendimiento de ello, utilizando la sílice que se genera en las plantas geotérmicas y que son un residuo para ellos. Ya que la incrustación de carbonato de calcio y la escala de sílice son desafíos críticos que afectan directamente la eficiencia de la producción durante los períodos operativos para las plantas de energía geotérmica o los sistemas geotérmicos de calefacción urbana. Aunque los mecanismos de precipitación son diferentes entre sí, ambos se pueden observar en proporciones variadas en la producción y pozos de reinyección, así como equipos de superficie en sistemas geotérmicos. Por lo tanto, la prevención de escamas y los sistemas de control son esenciales, ya que la eliminación de incrustaciones es más eficiente que la remoción de pozos y equipos después de la precipitación en un sistema geotérmico. Hay algunos métodos para el control de la sílice y el carbonato de calcio precipitación en pozos geotérmicos y equipos de superficie. (Haklidir & Haklidir, 2017)

8.3 Silicatos.

En la corteza terrestre se encuentra gran cantidad de silicatos (Compuestos de silicio), esto lo coloca como el segundo elemento en abundancia sobre la tierra. La mayor parte de las arcillas, rocas y suelos están conformados por silicatos de aluminio, hierro o magnesio (Bosch & Schifter, La Zeolita: una piedra que hierve,

1988). Poseen propiedades, las cuales dependen de las condiciones químicas y físicas en las que fueron originados. Cada uno de los diferentes conjuntos de silicatos minerales característicos de las rocas ígneas, sedimentarias, y metamórficas, nos dice algo respecto al ambiente en que se formaron (Hurlbut Jr, 1974).

Los materiales a base de aluminatos y silicatos de calcio se caracterizan por reaccionar con agua o soluciones acuosas y formar productos hidratados de elevada resistencia mecánica. En tiempos recientes han aparecido cementos dentales y óseos basados en silicatos de calcio, destacando el denominado Agregado Trióxido Mineral (MTA, de sus siglas en inglés). Este material ha demostrado propiedades biológicas y físicas superiores a los materiales dentales convencionales y se ha reportado como una alternativa viable en determinadas aplicaciones clínicas. Además estudios recientes muestran que las fuentes de silicio son aptas para uso de suelo y cultivo. Para lograr buenos niveles de silicio asimilables para las plantas deben aplicarse al suelo productos que al reaccionar con el agua formen ácido silícico, que es débilmente adherido al suelo. Además los silicatos tienen otros efectos importantes como lo son la transferencia de resistencia contra enfermedades, ataques de insectos y al “volcaminetto” de las plantas de arroz. (Correa, y otros, 2013) (Quero, 2007)

Los silicatos mesoporosos son materiales que de por sí no son catalíticamente activos, ya que no poseen propiedades ácido/base o redox. La incorporación de heteroátomos (como por ejemplo: Al, Zr, Ti, V, Cr, B, etc.) a la estructura mesoporosa produce una modificación de la composición química del material, obteniéndose materiales con propiedades ácidas, básicas y/o redox fundamentales para su aplicación en procesos catalíticos. Aunque se han llevado a cabo grandes esfuerzos para explorar las aplicaciones catalíticas de los materiales MCM-41, HMS y SBA-15 modificados, su uso industrial ha sido limitado hasta ahora. Sólo en un tiempo relativamente largo se podrá revelar si las aplicaciones comerciales de estos materiales son factibles. (Pineda Pineda, 2013)

La mayoría de los silicatos se forman a partir de una unidad tetraédrica que se conoce como “ion ortosilicato”, $(\text{SiO}_4)^{4-}$, el cual en su centro es ocupado por un átomo de silicio con cuatro átomos de oxígeno en los vértices, Figura 1.0. Los silicatos presentan una gran variedad de estructuras dependiendo de la unión

de los tetraedros y su disposición en la red cristalina, admitiendo de esta manera, una gran variedad de cationes que neutralizan el exceso de carga negativa; solo cuando se sustituye isomórficamente (Breck, 1974)

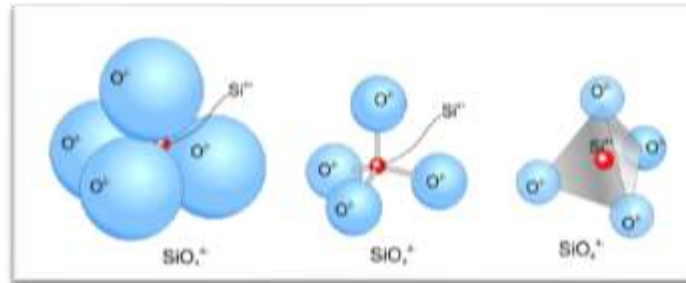


Figura 5. Ion ortosilicato.

Dependiendo de la disposición de los grupos $(\text{SiO}_4)^{4-}$ en las estructuras, se distinguen seis grupos fundamentales (Tabla 1.0):

- **Nesosilicatos:** Constituidos por tetraedros independientes de $(\text{SiO}_4)^{4-}$; no comparten vértices u oxígenos con tetraedros adyacentes, siendo la unión entre ellos a través de cationes divalentes

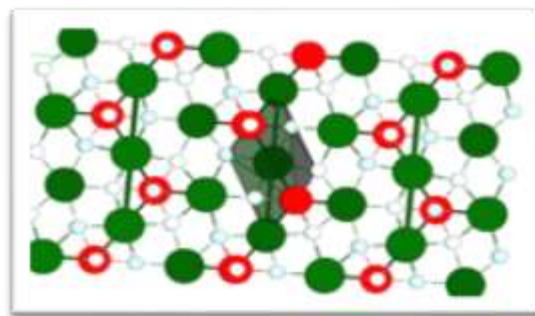


Fig.6. Estructura de la Forsterita. (Forsterite Mineral Data)

- **Sorosilicatos:** Son dos tetraedros que comparten un átomo de oxígeno, formándose grupos $(\text{Si}_2\text{O}_7)^{6-}$ con una estructura doble.

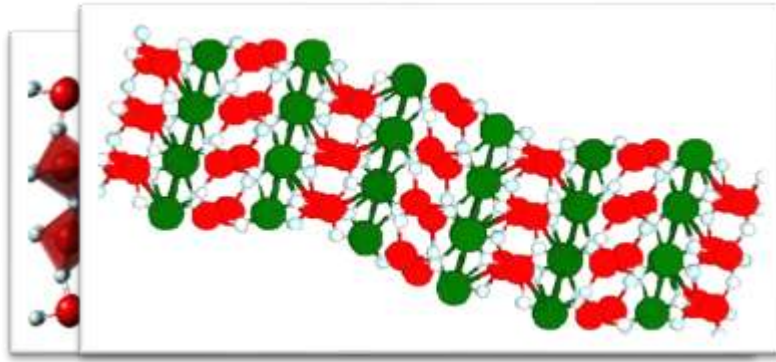


Figura 7. Estructura de Prehnita. (Prehnite Mineral Data)

- **Ciclosilicatos:** Son silicatos con estructura de anillo cerrado, uniéndose tres, cuatro o seis tetraedros para formar los grupos $(\text{Si}_3\text{O}_9)^{-6}$, $(\text{Si}_4\text{O}_{12})^{-8}$, $(\text{Si}_6\text{O}_{18})^{-12}$.

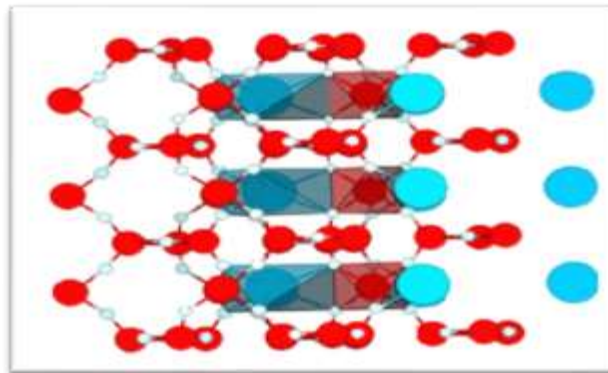


Figura 8. Estructura de Benitoita. (Benitoite Mineral Data)

- **Inosilicatos:** En este grupo, los tetraedros $(\text{SiO}_4)^{-4}$ se unen entre sí en forma de cadenas simples y dobles. En las cadenas simples, dos oxígenos del tetraedro se unen lateralmente a otros tetraedros para formar la cadena. Las cadenas dobles se forman por unión de dos cadenas simples.

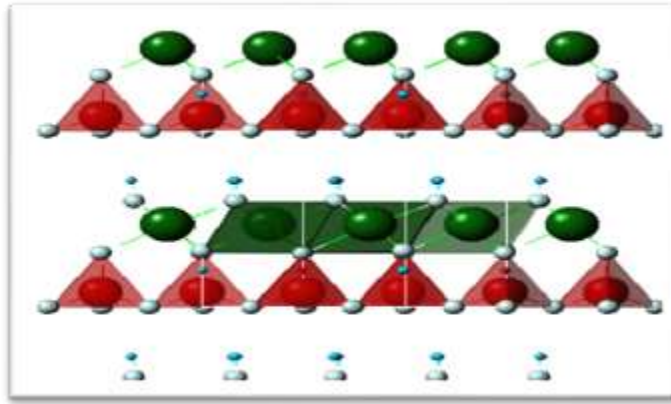


Fig 9. Estructura de Enstatita. (Enstatite Mineral Data)

- **Filosilicatos:** Estos silicatos se forman por polimerización en dos direcciones, uniendo tres vértices de cada tetraedro con los vértices vecinos. Se forma de este modo una capa plana de anillos hexagonales de tetraedros, cuya unidad estructural es $(\text{Si}_4\text{O}_{10})^{n-4}$.

Figura 10. Estructura de Lizardita. (Lizardite Mineral Data)

- **Tectosilicatos:** Todos los átomos de oxígeno pertenecen simultáneamente a dos tetraedros de (SiO_4) , que forma redes tridimensionales. Algunos tectosilicatos, pueden tener un exceso de cargas negativas, originadas por la sustitución isomórfica de Si por Al en algunos tetraedros. Las zeolitas pertenecen a este grupo de aluminosilicatos (Breck, 1974) (Hurlbut Jr, 1974) (Jiménez Cedillo, 2004)

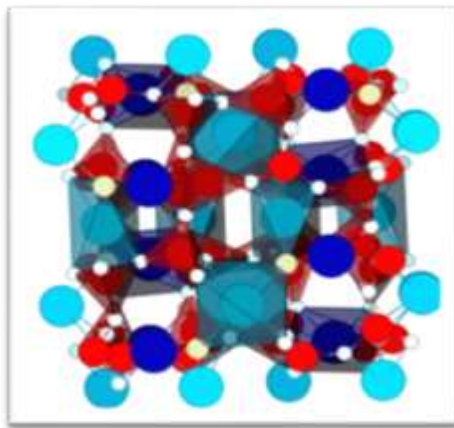


Figura 11. Estructura del cuarzo. (Wairakite Mineral Data)

8.4 Procesos de Síntesis

8.4.1 Síntesis Hidrotermal

La síntesis hidrotermal ha permitido la obtención de más de un centenar de diferentes tipos de silicatos, unos similares a los que existen en la naturaleza y otros totalmente nuevos.

La síntesis hidrotermal conlleva la transformación de una mezcla de Si y Al, cationes metálicos, y agua en aluminosilicatos cristalinos. El proceso de conversión del gel amorfo en silicatos se activa térmicamente y tiene lugar en un intervalo de 60°C a 100°C, con excepción de aquellas con mayor contenido de sílice los cuales necesitan mayores temperaturas, y realizándose en autoclaves.

En este tipo de síntesis hidrotérmica, los geles suelen mantenerse cierto tiempo por debajo de la temperatura de cristalización, a lo que lo llaman periodo de envejecimiento. En ese periodo tiene lugar a la disolución o despolimerización de la sílice, la cual se produce por las condiciones alcalinas utilizadas en la síntesis, consiguiendo así un aumento de la concentración de sílice en la disolución. Posterior a la despolimerización de la sílice, los aniones silicatos que se forman condensan, dando lugar a especies oligoméricas en disolución. En estas disoluciones alcalinas, los silicatos oligoméricos aniónicos reaccionan con el aluminio que se encuentra como $\text{Al}(\text{OH})_4^-$, produciendo la estructura del aluminosilicato. Se propuso que la condensación y la polimerización de estas unidades oligoméricas son esenciales para la nucleación y crecimiento de las zeolitas. Posteriormente cuando los cristales crecer tiene lugar a partir de los núcleos formados por unión

delos precursores, obteniendo así cristales con mejor tamaño. Actualmente se considera que el crecimiento de los cristales ocurre en disolución, específicamente, por condensación de las especies en disolución en la superficie del cristal. (Barrer, 1982)

Condiciones para la síntesis hidrotérmica de zeolitas puede asumirse en (Dwyer & Dyer, 1984)

- Materias primas muy reactivas, en forma de geles o solidos amorfos
- Elevados valores de pH, mediante un hidróxido alcalino y/o una base orgánica
- Bajas temperaturas ($T < 100^{\circ}\text{C}$) y presión atmosférica o altas temperaturas ($T < 300^{\circ}\text{C}$) y presión autógena.
- Alto grado de sobresaturación de los reaccionantes que conduzca a la formación de un elevado número de núcleos cristalinos.

A lo largo de los años, la investigación en el campo de la síntesis se ha caracterizado por la búsqueda de materiales cada vez más estables y selectivos con miras a sus aplicaciones industriales. Una forma alternativa que se utiliza para aumentarles estabilidad es la eliminación parcial del aluminio presente en la estructura, sin modificar sustancialmente la red cristalina, a este proceso se le conoce como desaluminización.

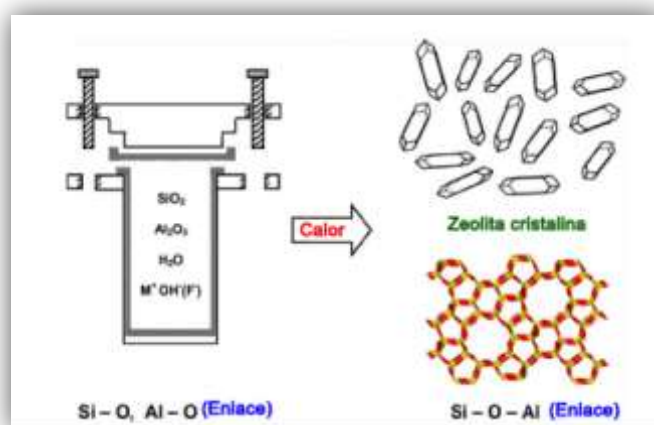


Figura 12. Representación simple del método de síntesis hidrotérmica para la obtención de silicatos.

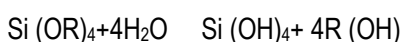
En los últimos años, se han desarrollado diversos métodos para la síntesis de compuestos con la misma o similar estructura de los silicatos que ya se conocen, y en las que el aluminio y/o silicio está total o parcialmente sustituido por otros elementos como: Titanio, germanio, galio, vanadio, etc. (Corma, Martín Aranda, & Sanchez, 1990) (Uguina, Serrano, Ovejero, Van Grieken, & Camacho, 1994) (Wu, Komatsu, Yashima, Nakata, & Shouji, 1997) (Occelli, Eckert, Wölker, & Auroux, 1999) (Occelli, y otros, 2000) (Gómez Martín, 2001)

8.4.2 Sol-Gel.

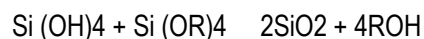
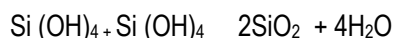
La técnica de sol-gel no es ninguna novedad, tiene su historia de finales del siglo XIX pero se empezó a su estudio hasta los años 30's. Posteriormente se perdió el interés y fue hasta en los años 70 cuando se sintetizaron geles de sales inorgánicas que fueron transformados en vidrios sin necesidad de altas temperaturas ni fusión. Se conseguían materiales con la dureza deseada, transparencia óptica, estabilidad química, porosidad y una buena resistencia térmica a baja temperatura comparados con los métodos tradicionales más enérgicos. Tiempo después esta técnica permitió el desarrollo rápido de películas, fibras y polvo con un tamaño de partícula nanométrico. (Método Sol-gel) (Zambrano, 2008)

En el proceso sol-gel consta de varios pasos, los cuales son: mezclado, gelificación, envejecimiento, secado y sinterizado. En cada una de estas etapas hay muchos factores físicos y químicos que hacen de cada una un capítulo fascinante. Las reacciones químicas involucradas son la hidrólisis y la policondensación que se producen simultáneamente y se pueden resumir en:

Hidrólisis:



Policondensación:



La idea fundamental

- Formación de una red $-M-O-M-$ (M = metal) a baja temperatura



Figura 13. (Método Sol-gel)

IX. Parte Experimental.

9.1 Técnicas de Caracterización

Cuando se habla de un mineral es importante mencionar la composición ya que de esta depende, en gran medida, todas las propiedades del mismo. Sin embargo, estas propiedades no solo dependen de la composición química, sino también del arreglo geométrico de los átomos constituyentes y de la naturaleza de las fuerzas eléctricas que los une (Hurlbut Jr, 1974)

Durante más de un siglo se clasificaba a los minerales sobre una base química, por ende la prueba final de identificación de un mineral ha sido su composición química. Actualmente se clasifican los minerales tomando en cuenta la estructura como la composición química global y se reconoce la amplia variedad del contenido químico.

En años pasados, los silicatos han sido estudiados debido a las aplicaciones en proceso comerciales como, fabricación de cementos cerámicas tenaces, biocerámicas, porcelanas, vidrios bioactivos, etc. Es de gran importancia la síntesis de este tipo de materiales. Como se ha mencionado antes, se tiene gran interés en la preparación de materiales zeolíticos con nuevas estructuras topológicas o composiciones químicas (Xianhui Bu, Pingyun Feng, Thurman, Dongyuan, & Galen, 1998)

Las propiedades de los silicatos dependen, en gran medida, de su composición química y mineralógica. Los resultados de la composición química muestran el contenido de sílice y aluminio propios de dichos materiales, un valor alto de la relación $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ nos permite esperar una mayor estabilidad térmica y frente a los agentes ácidos, lo que resulta muy práctico (Márquez Canosa, Herrera Vasconcelos, & Gutiérrez Duque, 2001)

El conocimiento de las características estructurales y morfológicas de un silicato es fundamental. Para poder confirmar la presencia de diferentes elementos en los materiales zeolíticos el empleo de la microscopia

electrónica de barrido (MEB) es importante (Rodríguez-Fuentes, Urbina de Navarro, Machado, Rivera M., & Gener, 2000)

9.1.1 Difracción de Rayos X.

Para un mejor entendimiento estos importantes materiales, han sido investigados por diversas técnicas a través de importantes técnicas microscópicas y espectroscópicas, una de las discusiones está relacionado con la interpretación que se le da a su estructura en forma 3D. Se han aplicado diversas técnicas para poder apreciar la estructura y la química de estos cristales, UV/Vis, microscopía de fluorescencia, Difracción de retrodispersión de electrones, combinado con un haz iónico centrado (FIB). El método para poder apreciar toda la composición y estructura química de las zeolitas a gran detalle es la Difracción de Rayos X (XRD). (Pennock & Barnhoorn, 2001) (Zoran, y otros, 2013)

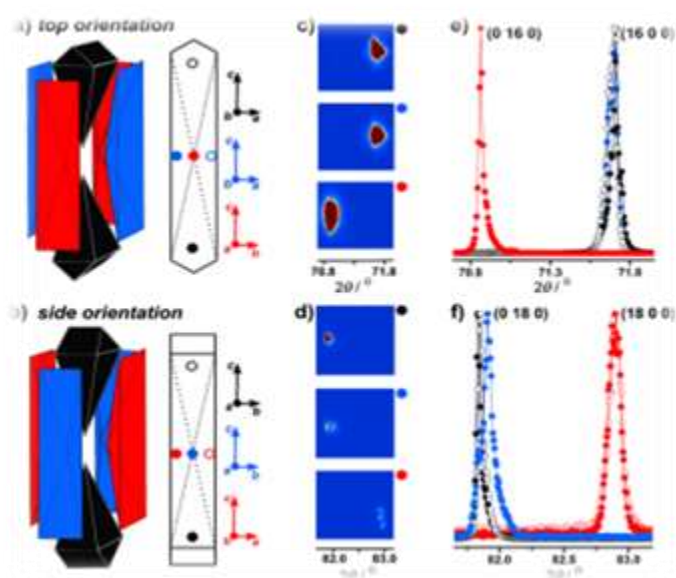


Figura 14. Análisis cristalográfico de la estructura de intercrecimiento de una zeolita ZSM-5. En (a), (b) esquema de las regiones codificadas por colores para los que se registró la respuesta en las orientaciones superior y lateral. (c), (d) patrones de difracciones en el detector 2D. (e), (f) corresponde a los difractogramas de rayos X. (Zoran, y otros, 2013)

Las longitudes de los Rayos-X están en rangos de los angstroms, y son lo suficientemente energéticos para penetrar sólidos, y penetrar su estructura interna. La XRD (por sus siglas en inglés, X-Ray diffraction) se utiliza para identificar las fases de bulto, para monitorear la cinética de las transformaciones de bulto y para estimar el tamaño de las partículas. Un atractivo de esta técnica es que se puede aplicar in situ.

Cuando una fuente convencional de Rayos-X bombardea un blanco con electrones de alta energía, los electrones frenados por el blanco emiten un espectro continuo de fondo. Superpuestas a este fondo se presentan líneas estrechas de emisión cuya longitud de onda permite identificar a los componentes de la muestra. Un ejemplo de esto es la línea de Cu que tiene una energía de 8.04 KeV y una longitud de onda de 0.154nm. Esta línea se debe a que un electrón primario crea un hueco en el núcleo de la capa-K, que se llena por un electrón de la capa-L; el electrón bajó de nivel emitiendo un cuanto de Rayos-X. El proceso es más complejo ya que cuando un hueco-K se llena con un electrón desde la capa-M, se emite la radiación K_{β} así sucesivamente. Este proceso es denominado fluorescencia de rayos-X, es el principio de funcionamiento de los aparatos de rayos-X y también se utilizan en microscopia electrónica, EXAFS y XPS.

La difracción de rayos-X es la dispersión elástica de fotones de rayos-X por los átomos en una red periódica. Los rayos-X monocromáticos dispersos que se encuentran en fase producen interferencia constructiva. La difracción de rayos-X generada por los planos cristalinos permite determinar los espaciamientos de la red mediante el uso de la relación de Bragg:

$$n\lambda = 2d \sin \theta; n = 1, 2, \dots$$

Donde λ es la longitud de onda de los rayos-X, d la distancia entre dos planos de la red, θ es el ángulo entre los rayos-X incidentes y la normal a la que se reflejan los planos de la red y n es nuestro número entero llamado orden de reflexión.

Si se miden los ángulos 2θ , bajo los cuales interfieren constructivamente los rayos-X emitidos por el cristal, la relación de Bragg permite calcular los espaciamientos correspondientes de la red, que son característicos para determinado compuesto.

El patrón de difracción de rayos-X de una muestra se mide con una fuente estacionaria de rayos-X (usualmente Cu K α) y un detector móvil, que explora la intensidad de la radiación difractada como una función del ángulo 2θ entre el haz entrante y el difractado. Cuando la muestra es un polvo policristalino, el patrón de difracción se produce con una pequeña fracción de la muestra orientada de tal manera que los planos cristalinos estén en el ángulo correcto respecto al haz incidente, para que ocurra la interferencia constructiva.

Al momento de la medición, la muestra es rotada para mejorar la fracción de partículas que contribuyan a la difracción.

Hace más de un siglo, por el año de 1895 W.K. Röntgen, científico alemán, descubrió una radiación, desconocida hasta entonces y que posteriormente denominó rayos x, que era capaz de penetrar en cuerpos opacos. Las aplicaciones de los rayos x en el campo de la medicina son de todos conocidos, radiografías, tomografías, etc. Pero su uso también se ha extendido a otras áreas como la detección de microfisuras en metales o en el análisis de obras de arte. (Rayos X, 2016)



Figura 15. Fotografía de una pintura y su radiografía mostrando dos pinturas superpuestas en el mismo lienzo.

Los rayos x son radiaciones electromagnéticas, como lo es la luz visible, y lo único que los distingue de las demás radiaciones es su longitud de onda, del orden de los 10^{-10} metros, que equivale a un Angstrom. Los rayos x tienen longitudes de onda similares a las distancias interatómicas en los materiales cristalinos, por lo

que podemos utilizar la difracción de rayos x como método para explorar la naturaleza de la estructura molecular. (Difracción de rayos X)

La difracción de rayos x es un fenómeno característico de las ondas cuando se interaccionan con un objeto ordenado. Ocurre en todo tipo de ondas, desde las sonoras, hasta las ondas electromagnéticas como la luz, y también los rayos x. Esta técnica permitió descubrir la estructura de la doble hélice del ADN en 1953 y actualmente se utiliza para determinar la estructura de las proteínas. (Difracción de rayos X)

De Broglie y Thomson, ellos demostraron que era posible difractar la luz (el estudio de cada uno fue independiente).

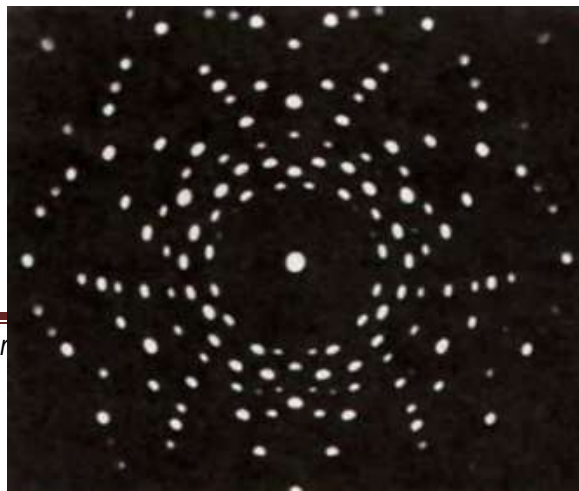
El físico alemán Max Van Laue y su equipo, basándose en una evidencia parcial de que los rayos X podían tener longitudes de onda comparables a las separaciones atómicas en cristales, sugirieron en 1912 que los átomos de un cristal están espaciados a una distancia tan pequeña que les permite servir como elementos de una rejilla de difracción tridimensional para los rayos X. Esto se confirmó tiempo después por Walter Friedrich y Paul Knipping. (Cortes H., Martinez Yepes , & Albeiro Valencia, 2006)

En general, existen tres grandes métodos de rayos X utilizados, como lo son:

- Método de Laue
- Método de movimiento o Rotación total o parcial del cristal
- Método del polvo

9.1.1.1 Método de Laue

Históricamente fue el primer método de difracción. Se utiliza un policromático de rayos X que incide sobre un cristal fijo y este se sitúa una placa perpendicularmente a la incidencia de los rayos. La placa es una placa fotográfica plana encerrada en un sobre a



primer método de difracción. Se utiliza un policromático de rayos X que incide sobre un cristal fijo y este se sitúa una placa perpendicularmente a la incidencia de los rayos. La placa es una placa fotográfica plana encerrada en un sobre a

prueba de luz. El haz directo produce un ennegrecimiento en el centro de la película y por lo tanto, se pone un pequeño disco de plomo delante de la película para interceptarlo y absorberlo. En sus primeros experimentos usó radiación continua incidida sobre un cristal estacionario. El diagrama de Laue es simplemente una proyección estereográfica de los planos del cristal. (Nicasio Collazo)

Figura 16. Diagrama de Laue de un cristal (Nicasio Collazo)

Existen dos variantes del método de Laue, dependiendo del cristal y respecto a la placa fotográfica como se muestra a continuación:

- Método de Laue en modo transmisión: La película se coloca de tras del cristal para registrar los rayos que son transmitidos por el cristal. Un lado del cono de reflexiones de Laue es definido por el rayo de transmisión. La película cruza el cono, de manera que las manchas de difracción generalmente se encuentren sobre una elipse, como se puede observar en la figura 17.

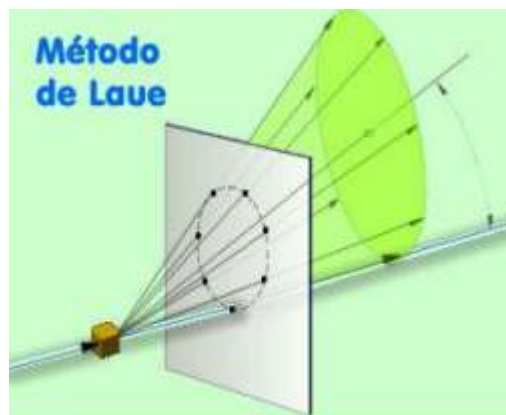


Figura 17. Esquema del método de Laue de transmisión. (Nicasio Collazo)

- Método de Laue en modo Reflexión: La película es colocada entre la fuente de rayo X y el cristal. Los rayos que son difractados en una dirección anterior son registrados. Una parte del cono de reflexiones de Laue es definido por el rayo transmitido. La película cruza el cono, de manera tal que las manchas de difracción se encuentran generalmente sobre una hipérbola, tal como se muestra en la figura 18.

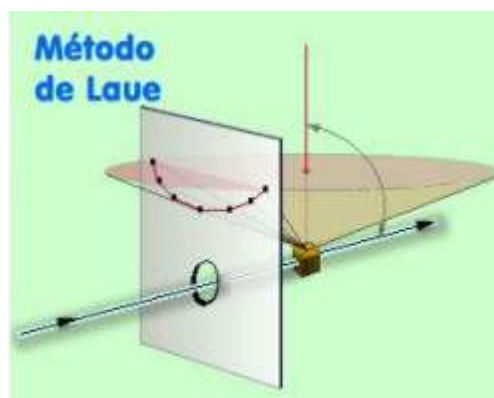


Figura 18. Esquema del método de Laue de reflexión. (Nicasio Collazo)

En la actualidad este método se utiliza para determinar la simetría, es decir, si un cristal se orienta de tal manera que el haz incidente sea paralelo a un elemento de simetría, la disposición de las manchas en la fotografía revela su simetría.

9.1.1.2 Métodos de rotación o del cristal giratorio

Se emplea un monocristal. El cristal se orienta de tal manera que puede hacerse girar según uno de los ejes cristalográficos principales. La cámara es un cilindro de diámetro conocido, coaxial con el eje de giro del cristal, y lleva en su interior una película fotográfica protegida de la luz por una cubierta de papel negro.

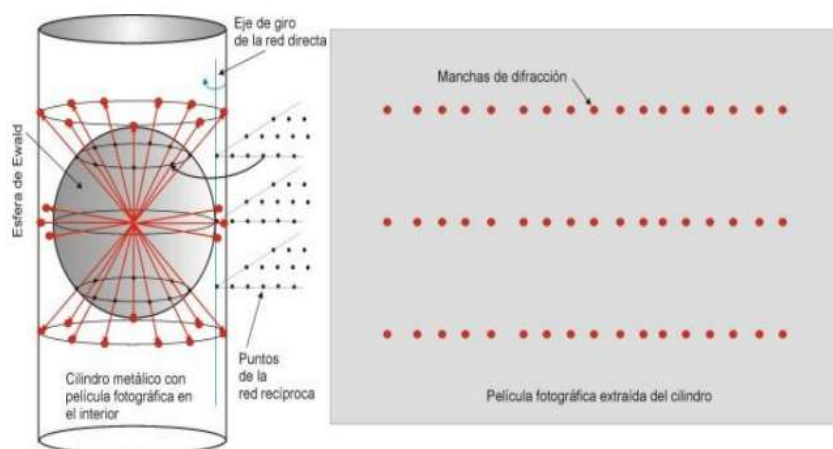


Figura 19. Esquema del montaje del método de rotación. (Nicasio Collazo)

La separación de las líneas de capa viene condicionada por los ángulos de los conos, que a su vez depende de la periodicidad de la fila reticular alrededor de la cual se hace girar el cristal. Por lo tanto, conociendo el diámetro de la película cilíndrica, la longitud de los rayos X y la distancia de la capa n sobre el ecuador en la película, podemos determinar el espaciado o periodo de identidad a lo largo del eje de rotación del cristal.

Si en el método del cristal giratorio se toman fotografías de rotación del cristal girando alrededor de cada uno de los tres ejes cristalográficos, podemos determinar las dimensiones de la celda unitaria, de modo que los periodos de identidad determinados al girar el cristal sucesivamente son las aristas de la celda unitaria.

(Nicasio Collazo)

9.1.1.3 Método de polvo

Debido a la escasez de cristales bien formados y a la dificultad de llevar a cabo la precisa orientación requerida por los métodos de Laue y del cristal giratorio llevaron al descubrimiento del método del polvo en la investigación de la difracción de rayos X.

En este método la muestra se pulveriza tan finamente como sea posible y se asocia con un material amorfo de 0.2 a 0.3 mm de diámetro. Esta muestra de polvo está formada idealmente por partículas cristalinas en cualquier orientación; Para asegurar que la orientación de estas partículas sea totalmente al azar respecto al haz incidente, se hace girar el haz de rayos X durante su exposición.

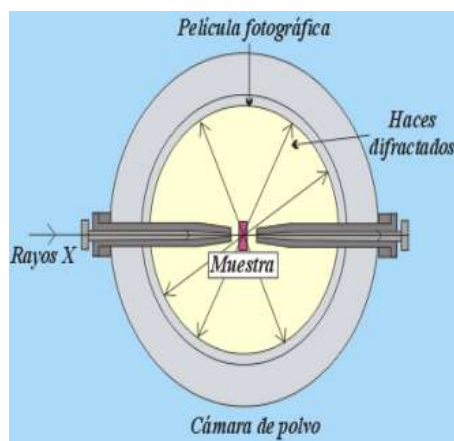


Figura 20. Esquema del montaje del método de polvo. (Nicasio Collazo)

Un fino haz de rayos X monocromáticos se hace pasar por el sistema colimador e incide sobre la muestra, que esta cuidadosamente centrada en el eje corto de la cámara, de tal manera que la muestra permanece en el haz mientras gira durante la exposición. Los rayos que no han sido desviados pasan a través y alrededor de la muestra y pasan por el obturador antes de salir de la cámara.

Los máximos de difracción de un conjunto de plano determinados forman dos conos simétricos cuyo eje coincide con el haz incidente. El ángulo entre el haz no difractado y los haces difractados que constituyen los conos son de valores enteros " n ", dando lugar a conjuntos diferentes de conos de haces difractados. La intersección de cada cono de haces difractados con la película fotográfica produce dos arcos simétricos con respecto a dos centros que representan el lugar de entrada y salida del haz de rayos X de la cámara.

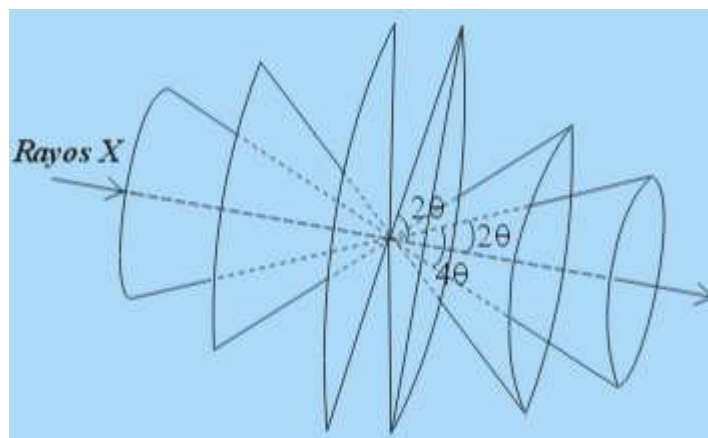


Figura 21. Conos de intersección que producen la difracción. (Nicasio Collazo)

Se forma una película que se coloca de manera envolvente en la cámara tal que registra el patrón de difracción como se muestra en la figura 21. Cada cono cruza la película de la línea de difracción, que son vistas como arcos.

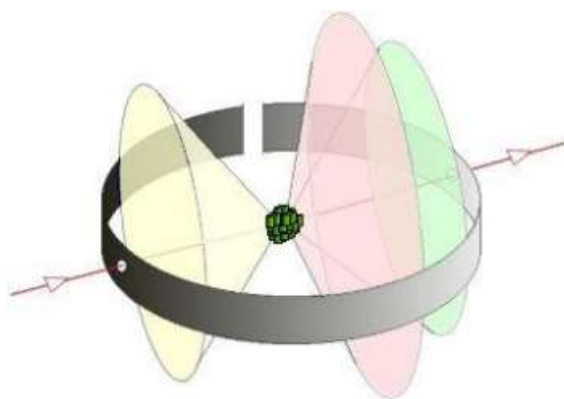


Figura 22. Película fotográfica afectada por los patrones de difracción.

Cuando la película se despliega se observa una serie de arcos concéntricos y simétricos con respecto a los dos orificios.

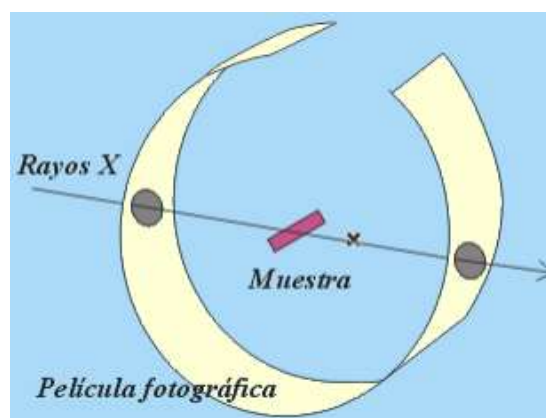


Figura 23. Película fotográfica.

Aplicando este método, obtenemos la tira de la película de la cámara de Debye después de la exposición, desarrollamos y fijamos. De la tira medimos la posición de cada línea de difracción. Cuando la película está en el punto S1 puede ser medido. Esto es la distancia a lo largo de la película, de una línea de difracción al centro del agujero para el rayo transmitido directo.

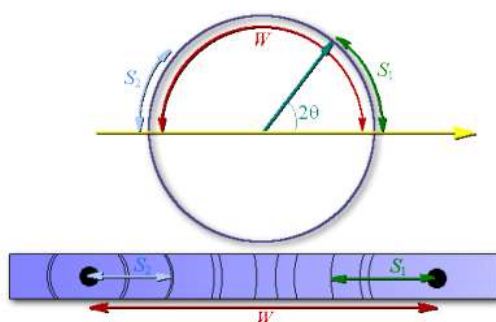


Figura 24. Determinación de la estructura cristalina, película desplegada.

9.1.2 Microscopia electrónica

Es una técnica bastante sencilla que sirve para determinar el tamaño y la forma de las partículas bajo estudio. Además puede darnos información sobre la composición y estructura interna de ellas, mediante la detección de los rayos-X que se producen por la interacción de los electrones con la materia, o por el análisis de los electrones difractados.

Cuando un haz de electrones primario con alta energía (de 100 a 400 KeV) es enfocado finamente e impacta sobre la superficie de una muestra, ocurren una serie de interacciones complejas con los núcleos y los electrones de los átomos de la muestra. Estas interacciones elásticas o inelásticas. Las interacciones elásticas se producen entre los electrones incidentes y el núcleo de los átomos de la muestra y se caracterizan por un ángulo de desviación grande con respecto al electrón incidente, así como poca pérdida de energía; mientras que las interacciones inelásticas se generan con los electrones incidentes y los electrones de las capas de orbitales de los átomos de la muestra y se identifican por un ángulo pequeño de desviación con respecto al electrón incidente y por una gran pérdida de energía por el electrón incidente.



Figura 25. Señales generadas por la interacción de una haz de electrones de alta energía y la muestra.

(Apuntes de Microscopía Electrónica)

Dependiendo del espesor de la muestra, una fracción de los electrones pueden pasar a través de ella sin sufrir pérdida de energía. Esto ocurre cuando la profundidad de penetración del haz de electrones es superior al espesor. Los denominados electrones transmitidos permiten formar una proyección bidimensional de la muestra. Por otro lado algunos electrones son difractados por partículas si estas últimas están orientadas favorablemente con respecto al haz, permitiendo obtener imágenes de campo oscuro así como información cristalográfica. Los electrones incidentes pueden chocar con los átomos de la muestra y ser dispersados

nuevamente (chocan, rebotan y escapan de la muestra) creando retrodispersión. Este proceso es más eficaz cuando se aumenta la masa del átomo. Otro tipo de señales como los electrones Auger y los rayos-X se forman por la relajación de los átomos ionizados. Otro fenómeno se produce cuando muchos electrones pierden energía en una cascada de colisiones inelásticas consecutivas, creando electrones secundarios. Asimismo, la emisión de una serie de fotones de luz que abarca desde el ultravioleta (UV) hasta el infrarrojo, crea la catodoluminiscencia, causada por la recombinación de electrones y huecos en la muestra.

De esta forma la interacción del haz principal con la muestra ofrece una gran cantidad de información sobre la morfología, cristalografía y composición química.

9.1.3 Microscopia Electrónica de Barrido.

La microscopia electrónica de barrido (SEM por sus siglas en inglés, Scanning electron microscopy) es el método más habitual para obtener imágenes de alta resolución de superficies sólidas. Los electrones son acelerados en un campo eléctrico con una diferencia de potencial de 1000 a 4000 volts en el cañón del microscopio (fuente de filamento de tungsteno), estos electrones primarios se enfocan y centran por diferentes lentes (condensadora y objetiva) para formar un haz fino de electrones de unos pocos nanómetros de diámetro. El haz de electrones se mueve a través la muestra punto por punto (barrido) por medio de bobinas deflectoras. Debido a la interacción entre el haz de electrones primario y la superficie de la muestra se producen diferentes señales, tales como electrones de diferentes energías, rayos-X, calor y luz. Las señales emitidas por cada punto de la muestra como una función de la posición del haz primario son recogidas secuencialmente por detectores y posteriormente son amplificadas transformándolas en corrientes eléctricas. (Sánchez López P. J., 2014)

Es una técnica bastante sencilla que sirve para determinar el tamaño y la forma de las partículas bajo estudio. Además puede darnos información sobre la composición y estructura interna de ellas, mediante la detección de los rayos-X que se producen por la interacción de los electrones con la materia, o por el análisis de los electrones difractados.

Cuando un haz de electrones primario con alta energía (de 100 a 400 KeV) es enfocado finamente e impacta sobre la superficie de una muestra, ocurren una serie de interacciones complejas con los núcleos y los electrones de los átomos de la muestra. Estas interacciones elásticas o inelásticas. Las interacciones elásticas se producen entre los electrones incidentes y el núcleo de los átomos de la muestra y se caracterizan por un ángulo de desviación grande con respecto al electrón incidente, así como poca pérdida de energía; mientras que las interacciones inelásticas se generan con los electrones incidentes y los electrones de las capas de orbitales de los átomos de la muestra y se identifican por un ángulo pequeño de desviación con respecto al electrón incidente y por una gran pérdida de energía por el electrón incidente.

9.1.4 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

En un inicio se vio que los electrones tenían forma compatible con las propiedades corpusculares y no existía en la física la idea de que las partículas presentaran comportamiento dual. Fue hasta 1924 cuando D' Broglie sacude los cimientos de su época al anunciar el comportamiento ondulatorio de los electrones y al asignarles longitudes de onda dependiendo de sus energías. Este planteamiento teórico sentó las bases para que se consideraran a los electrones como una onda. En 1926 Hans Busch presenta el diseño de una lente electromagnética, de acuerdo con el sería posible enfocar un haz de electrones al igual la óptica se enfoca la luz por medio de lentes.

El aporte de Busch fue bastante significativo para la invención del microscopio electrónico de transmisión de E. Ruska y M. Knoll en 1933, el cual significó bastante para Ruska ya que en 1986 recibió el Premio Nobel de Física.

Después de la obtención del Microscopio Electrónico de Transmisión (MET), en 1935 siguió la propuesta del Microscopio Electrónico de Barrido (MEB) por M. Knoll. El poco tiempo que se llevó a cabo en la invención del MET relacionado con el tiempo que fue obtenido el primer equipo comercial no puede ser comparado con el desarrollo del MEB, ya que se necesitaron 30 años para poder sacar un equipo al mercado. Dentro de las explicaciones que se daban por el cual tuvieron que esperar tanto tiempo se encuentran las dificultades para

lograr un sistema de barrido con el debido sincronismo y la necesidad de un sistema de detección con la suficiente rapidez de respuesta.

Para el año de 1942 dan un gran salto en el desarrollo del MEB gracias a los trabajos de Zworykin y un grupo de colaboradores. En el microscopio desarrollado por Zworykin sobresale la introducción de un Detector de Electrones Secundarios (EDS), al cual se le aplicó una carga de recolección de +50Kv, además de un Tubo Foto Multiplicador (TFM). La resolución de este microscopio solo llegó a la de 50nm y aumentos 8000X lo que desestimuló a sus creadores que no continuaron su trabajo.

En el año de 1948, en un proyecto dirigido por C.W. Oatley, Mc Mullan desarrollan una columna muy eficaz basada en lentes electromagnéticas, logra una fuente estable de alto voltaje para alimentar el filamento, además de introducir el Tubo de Rayos Catódicos como un sistema de registro y observación de las imágenes. Todos estos aportes fueron de gran importancia para el desarrollo de la Microscopia Electrónica de Barrido.

Otro avance importante ocurre cuando K.C.A. Smith introduce el procesamiento no lineal de las señales, el barrido con doble deflexión del haz y la corrección electromagnética del astigmatismo, así como un sistema eficaz de centrado de las aperturas.

En los años 60 varios fabricantes de microscopios electrónicos trabajaron en el desarrollo de un equipo que pudiera ser comercializado, este logro le corresponde a Cambridge Scientific Instruments, equipo que salió al mercado en Diciembre de 1965, seguido muy de cerca por JEOL, que comienza su primer MEB en enero de 1966.

El desarrollo del primer Microscopio Electrónico de Barrido no se detuvo con la salida al mercado del primer microscopio. Otro aporte importante que se produjo fue el mejoramiento de las fuentes de iluminación. En esos momentos los filamentos de Wolframio predominaban este importante componente del equipo, pero Broers introduce el filamento de LaB₆, mientras que de manera casi simultánea Crewe realiza trabajos que destacan las ventajas como fuente del Cañón de Fuente de Campo.

En los años 70 se producen mejoras en los lentes de los microscopios electrónicos, además de trabajar en diferentes sistemas de detección, fue hasta 1985 cuando Carl Zeiss obtiene resultados importantes al introducir el primer MEB en el cual los barridos no eran controlados de forma analógica sino digital, esta aportación sería determinante para obtener mapeos de Rayos X más eficaces y para corregir defectos de imagen por acumulación de cargas el espécimen. Para 1986 la Microscopia Electrónica de Barrido era controlado por computadora, estos equipos fueron llamados de primera generación. A finales de los 80 y durante todo el transcurso de los 90 tuvo lugar otro importante avance para la Microscopía Electrónica de Barrido, en los cuales se podía diferenciar el vacío del cañón y la columna respecto a la zona donde se encontraba la muestra. (Microscopio Electrónico de Barrido, 2016).

La microscopia electrónica de barrido (SEM por sus siglas en inglés, Scanning Electron Microscopy) es el método más habitual para obtener imágenes de alta resolución de superficies sólidas. Los electrones son acelerados en un campo eléctrico con una diferencia de potencial de 1000 a 4000 volts en el cañón del microscopio (fuente de filamento de tungsteno), estos electrones primarios se enfocan y centran por diferentes lentes (condensadora y objetiva) para formar un haz fino de electrones de unos pocos nanómetros de diámetro.

El haz de electrones se mueve a través la muestra punto por punto (barrido) por medio de bobinas deflectoras. Debido a la interacción entre el haz de electrones primario y la superficie de la muestra se producen diferentes señales, tales como electrones de diferentes energías, rayos-X, calor y luz. Las señales emitidas por cada punto de la muestra como una función de la posición del haz primario son recogidas secuencialmente por detectores y posteriormente son amplificadas transformándolas en corrientes eléctricas. (Sánchez López P. J., 2014).

El microscopio electrónico de barrido (SEM) tiene componentes similares con el microscopio electrónico de transmisión (TEM) como lo son el cañón del e^- , sistema de vacío, lentes condensadora y objetivo. Lo que provoca que cada uno arrojen resultados diferentes se basa en como forman y magnifican la imagen.

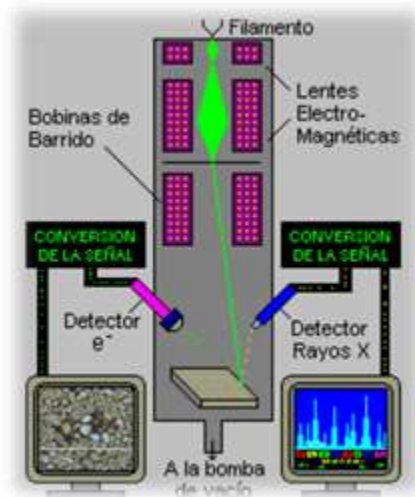


Figura 26. Representación de los componentes principales de un Microscopio Electrónico de Barrido (SEM) (Sorrivas de Lozano, Morales, & Yañez, 2014)

De acuerdo con (Microscopio Electrónico de Barrido (SEM)) parte principal de un SEM es la columna de electrones la cual aloja en su interior los siguientes elementos:

- **Cañón de electrones:** posee un filamento que actúa como emisor o fuente de iluminación, por analogía con un sistema óptico.
- **Sistema de lentes electromagnéticas:** Se encarga de focalizar y reducir un diámetro muy pequeño el haz de electrones producido por el filamento.
- **Sistema de barrido:** hace recorrer el haz de electrones ya focalizado por la superficie de la muestra
- **Sistemas de detección:** Permiten captar el resultado de la interacción del haz de electrones con la muestra y transformarlo en una señal eléctrica.
- **Salida con conexión a bomba(as):** Producen el vacío necesario para que el conjunto funcione correctamente.

Este tipo de equipo posee diversos sistemas que permiten observar las señales de los detectores en forma de imágenes en monitores de tv, fotografía, etc. En la Figura 26 podemos observar dos tipos de detectores, uno hace referencia al de electrones secundarios, que son los electrones arrancados de la propia muestra por el efecto del haz incidente. Con este tipo de señal obtenemos en un monitor una imagen de la muestra que es muy parecida a la visión del ojo humano debido a la gran profundidad de foco de esta señal. Mientras que el

otro detector, de rayos x, captura la señal con la que obtenemos un espectro de elementos, es decir, un análisis químico elemental de la muestra.

Cuando un haz de electrones choca contra una muestra, los electrones incidentes penetran en el material cierta distancia que depende directamente con la energía del haz e inversamente dependiente del número atómico de los átomos que compongan la muestra. La región en la cual los electrones penetran la muestra se conoce como volumen de excitación primaria.

Como se muestra en la Figura 27 la profundidad de penetración y el volumen de excitación aumentan con el incremento de la energía del haz incidente, a su vez decrece con el aumento del número atómico. Una muestra compuesta con átomos de número atómico alto tendrá más partículas que impedirán la penetración del haz, que una muestra que contenga elementos con número atómico bajos. Cuando se incrementa la energía del haz de electrones se puede penetrar más profundamente en la muestra, esto provocara que el volumen de excitación aumente su diámetro y profundidad. Esto provocara que se pierda detalle en la estructura superficial en la imagen debido al incremento de generación de señales adicionales conocidas como ruido. Esta es una de las razones por la cuales el voltaje de aceleración es una de las limitantes de la resolución en el SEM. (Sorrivas de Lozano, Morales, & Yañez, 2014).

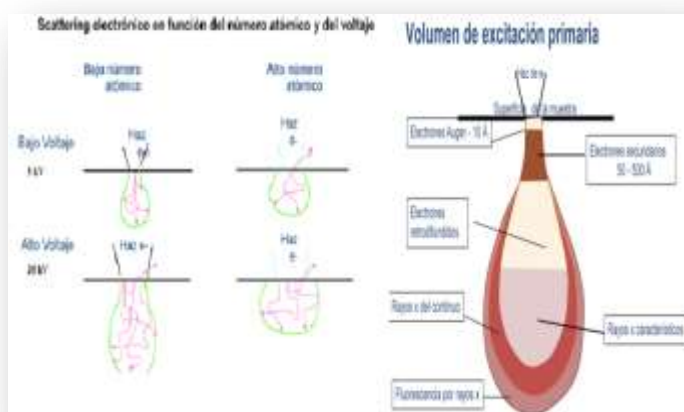


Figura 27. Representación del efecto del volumen de excitación primaria. (Sorrivas de Lozano, Morales, & Yañez, 2014)

Las señales arrojadas al momento del bombardeo de electrones son captadas por diferentes detectores que nos dan información acerca de la naturaleza de la muestra. La señal de electrones secundarios proporciona una imagen de la morfología superficial de la muestra, la señal de retrodispersados una imagen cualitativa de zonas con distinto número atómico y la señal de rayos x imágenes y espectros acerca de la composición de elementos químicos de la muestra.

Naturaleza de la interacción: En el volumen de excitación primaria ocurren interacciones que generan señales como: electrones secundarios, electrones retrodispersados, rayos x característicos, electrones Auger, catodoluminiscencia.

- **Electrones secundarios.** Son aquellos que emergen de la superficie de la muestra con una energía inferior a los 50 eV (electronvoltios). Este tipo de señal es la que se emplea para tener una imagen de la muestra, es la señal que nos proporciona una imagen más real de la superficie que estamos analizando.
- **Electrones retrodispersados.** Compuesta por aquellos electrones que emergen de la muestra con una energía superior a los 50 eV. Estos electrones proceden en su mayoría del haz incidente que rebota en el material después de distintas interacciones. La intensidad de la señal de retrodispersados depende del número atómico del material y que a mayor número atómico, mayor intensidad. Esto permite distinguir fases de un material con diferente composición química.
- **Rayos x característicos:** Este tipo de señal se produce cuando un electrón de un orbital interno es desplazado por un electrón del haz incidente, la vacante de ese electrón es reemplazado por uno de un orbital más externo, en ese salto de orbital el exceso de energía es liberado en forma de radiación electromagnética (rayos x). Cada orbital tiene una cantidad discreta de energía que es característica para cada elemento. Por lo tanto, la diferencia de energía entre orbitales es también una cantidad discreta y característica de un átomo en particular. La espectroscopia de dispersión de rayos x (EDX), brinda información sobre la composición elemental de la muestra.

- **Electrones Auger:** Cuando un electrón de una capa externa llena una vacante de una capa interna, el exceso de energía puede inducir una expulsión de un electrón de una órbita externa convirtiendo esta energía en energía cinética. A este electrón se le conoce como electrón Auger. La energía de este electrón es aproximadamente a la diferencia de energías de los orbitales involucrados en la transición. Esta técnica es más adecuada que la espectroscopia de rayos x para muestras de bajo número atómico. La emisión Auger es más alta en elementos de bajo número atómico ya que los electrones están débilmente ligados al núcleo.
- **Catodoluminiscencia:** Emisión de fotones en longitudes de onda en rangos del ultravioleta, visible o infrarrojo, para disipar el exceso de energía que se genera en la transición electrónica entre orbitales. Además de estas señales útiles, puede presentarse un fenómeno denominado como: radiación blanca. Esto ocurre cuando un electrón incidente interactúa inelásticamente con el núcleo atómico, esto provoca una desaceleración y como consecuencia una emisión de rayos x, que no son característicos de ningún elemento. (Sorrivas de Lozano, Morales, & Yañez, 2014).

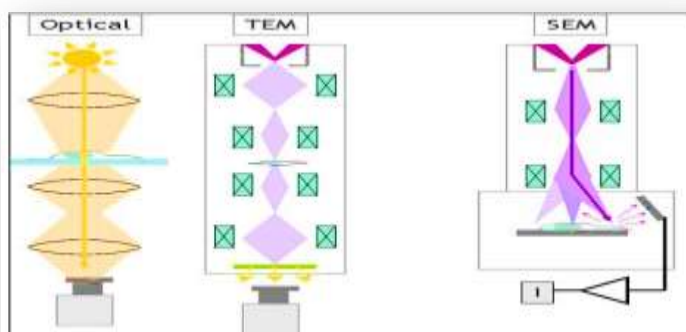


Figura 28. Esquema comparativo entre tres microscopios (Óptico, TEM, SEM). (Sorrivas de Lozano, Morales, & Yañez, 2014)

9.1.5 Microscopía de Fuerza Atómica AFM)

En los años 80's fue cuando apareció por primera vez el Microscopio de Fuerza Atómica (AFM), desde entonces ha sido importante para la explicación de la microestructura de materiales. Tiene una interacción local entre la punta y la superficie de la muestra, proporcionando imágenes tridimensionales de superficies

con alta resolución espacial en tiempo real. Debido a esto, el AFM es utilizado en la caracterización de materiales para determinar sus propiedades físicas. (Reséndiz González & Castellón Uribe, 2005) (López & Solares, 2014)

El Microscopio de Fuerza Atómica trabaja en diferentes modos de operación como Tapping, Contacto e Imagen de fase para obtener la topografía de la superficie de la muestra. Además determina las propiedades físicas de los materiales como: viscoelasticidad, fuerza eléctrica y fuerza magnética. (Reséndiz González & Castellón Uribe, 2005)

El microscopio de fuerza atómica es un instrumento mecano-óptico, al analizar un amuestra, se registra continuamente la altura sobre la superficie de una sonda o punta cristalina de forma de forma piramidal. La sonda va acoplada a un listón microscópico, muy sensible al efecto de las fuerzas de solo 200 μm de longitud. La fuerza atómica se puede detectar cuando la punta se aproxima a la superficie de la muestra. (El microscopio de Fuerza Atómica) (López & Solares, 2014)

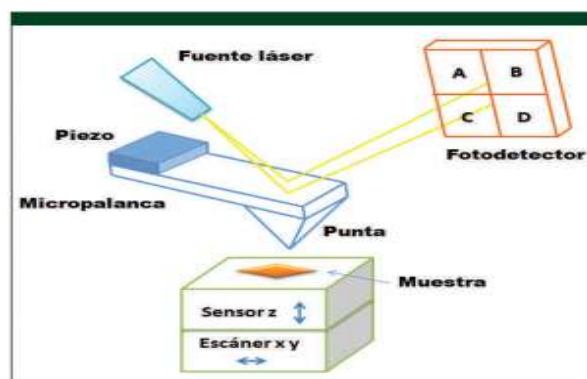


Figura 29. Componentes de un microscopio de fuerza atómica. (López & Solares, 2014)

La técnica SPM (Scanning Probe Microscopes) proporciona imágenes tridimensionales en tiempo real, permitiendo monitorear un área localizada para obtener las propiedades físicas de los materiales simultáneamente. Todos los SPM's tienen 5 elementos fundamentales: la punta, el escáner, el detector, el sistema de control electrónico y el sistema de aislamiento de vibración. La punta se selecciona de acuerdo con el tipo de muestra y a las propiedades que se desea obtener; esta puede ser de diferentes materiales, las

más comunes son de nitruro de silicio o de silicio. El diseño del escáner tiene forma de tubo y es de un material cerámico piezoeléctrico que cambia de dimensiones como respuesta a un voltaje aplicado. Este tipo de escáner se caracteriza por tener tres grados de libertad, expandiéndose en una dirección y contrayéndose en otra como el resultado del voltaje aplicado a sus electrodos. También se caracterizan por su frecuencia de resonancia, su rango de barrido el cual depende del material piezoeléctrico, sus dimensiones y el voltaje aplicado. El mayor intervalo de operación de un escáner es de ≈ 100 micras en movimiento lateral y ≈ 10 micras en movimiento vertical. (Reséndiz González & Castellón Uribe, 2005)

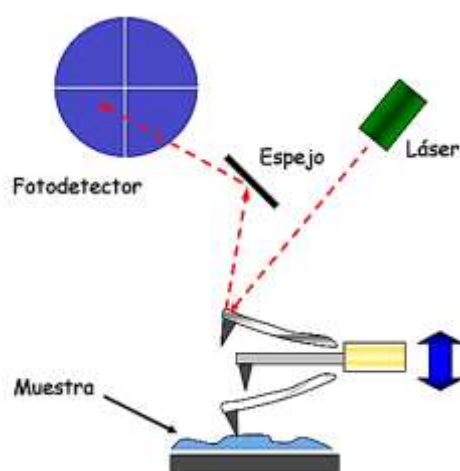


Figura 30. Método de AFM en modo de contacto

9.1.5.1 Técnicas del SPM

El AFM monitorea la superficie de la muestra con una punta de radio de curvatura de 20 a 60 nm que se localiza al final del cantiléver. Las fuerzas entre la punta y la muestra provocan deflexión del cantiléver, simultáneamente un detector mide esta deflexión a medida que la punta se desplaza sobre la superficie de la muestra generando una micrografía de la superficie. La fuerza interatómica que contribuye a la deflexión del cantiléver es la fuerza de Van der Waals.

9.1.5.2 Modos de operación del Microscopio de fuerza Atómica

El AFM utiliza múltiples modos de operación de acuerdo a las características físicas de la muestra y de las propiedades a medir. Como se mencionaran a continuación (Universitat Politècnica de València, 2012) (Reséndiz González & Castellón Uribe, 2005):

- Contacto: Mide la topografía de la muestra deslizando la punta sobre la superficie
- Tapping: También conocido como contacto intermitente, mide la topografía de la muestra tocando intermitentemente la superficie
- Imagen de fase: Proporciona una imagen contrastada generada por las diferencias de adhesión en la superficie de la muestra
- No contacto: Mide la topografía de acuerdo a las fuerzas de Van der Waals que existen entre la superficie de la muestra y la punta
- Fuerza Magnética: mide el gradiente de fuerza magnética sobre la superficie de la muestra
- Fuerza eléctrica: mide el gradiente de la fuerza eléctrica sobre la superficie de la muestra
- Potencial de superficie: mide el gradiente de campo eléctrico sobre la superficie de la muestra
- Potencial de superficie: mide el gradiente de campo eléctrico sobre la superficie de la muestra
- Modo lift: Técnica que utiliza dos modos de operación usando la información topográfica para mantener la punta a una altura constante sobre la superficie
- Modulación de fuerza: mide la elasticidad/suavidad relativa de la superficie de las muestras
- Fuerza lateral: mide la fuerza de fricción entre la punta y la superficie de la muestra
- Microscopía de Tunelamiento: mide la topografía de superficie de la muestra utilizando la corriente de tunelamiento
- Microscopía Electroquímica: mide la estructura de la superficie y las propiedades de los materiales conductores inmersos en soluciones electrolíticas
- Litografía: Se emplea una punta especial para grabar información sobre la superficie de la muestra

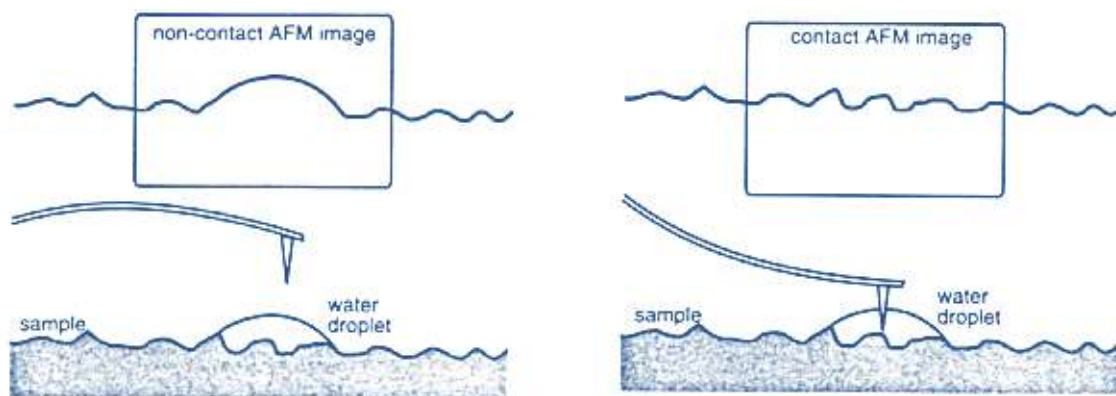


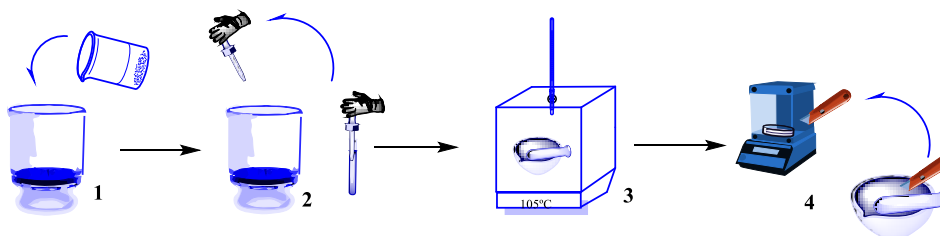
Figura 31. Representaciones en modo de no contacto (izquierda) y de contacto (derecha)

9.2 Materiales

9.2.1 Tratamiento de Sílice residual.

La sílice que se utilizó en este proyecto proviene de una planta geotérmica llamada Cerro Prieto. Una vez obtenida nuestra materia prima se procedió a su purificación para eliminar sales u otros residuos contenidos en ella, de lo cual se realizó lo siguiente:

- En un recipiente colocar la sílice y adicionar agua destilada
- Dejar sedimentar a la sílice durante 24 horas y posteriormente decantar el agua (5 veces)
- El ultimo lavado se realizó con HNO_3 10:1
- Se procedió a realizar una prueba cualitativa con AgNO_3 para ver si era necesario hacer más lavados
- Una vez la prueba diera negativo a cloruros se realizó un análisis por infrarrojo para confirmar la purificación de la sílice



Cuando se obtuvo la sílice purificada se procedió a buscar que tipo de zeolitas se podían sintetizar, de las cuales optamos por clinoptilolita y chabasita ya que en base en sus respectivas estructuras su tamaño de poro es bastante bueno. Las síntesis se hicieron por diferentes vías, primero que nada se utilizó la sílice residual como base y después agregando en forma de solución la fuente de aluminio y los metales correspondientes, esto por el método de hidrotermal.

Otro de los métodos que se utilizaron fue el de sol-gel, en el cual se forma un gel el cual es llevado a secado total para obtener cristales, esta técnica se utiliza como fuente de sílice el reactivo TEOS. Pero para poder utilizar nuestra materia prima se realizaron diferentes ensayos en los que incluían la utilización de TEOS o una combinación 50/50 (SiO_2/TEOS).

9.2.2 Composiciones de los materiales sintetizados:

Composición (%)	$(\text{Na},\text{Li})_6(\text{Al}_6\text{Si}_{30})\text{O}_{72} \bullet 20\text{H}_2\text{O}$
Na	1.55
Li	5.12
Al	6.01
Si	31.1
O	41.7
H ₂ O	13.3

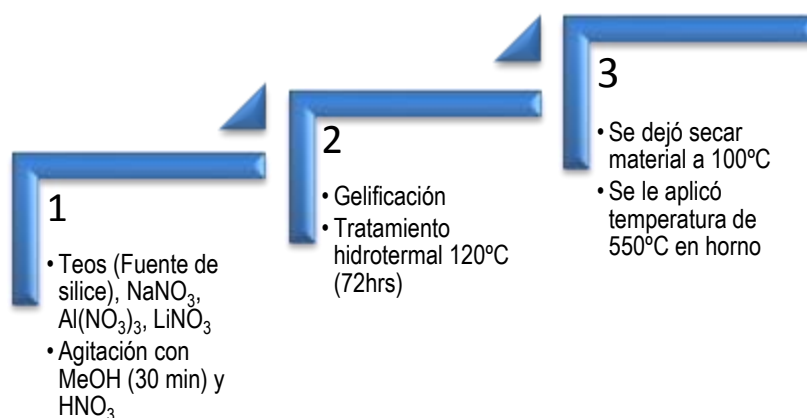
Composición (%)	$(\text{Na},\text{Li})_6(\text{Al}_6\text{Si}_{30})\text{O}_{72} \bullet 20\text{H}_2\text{O}$
Na	1.55
Li	5.12
Al	6.01
SiO_2/TEOS	31.1
O	41.7
H ₂ O	13.3

Composición (%)	$(\text{K},\text{Li})_6(\text{Al}_6\text{Si}_{30})\text{O}_{72} \bullet 20\text{H}_2\text{O}$
Na	8.4
Li	1.5
Al	5.8
Si	30.1
O	41.2
H ₂ O	12.9

Composición (%)	$\text{Y}_{1.33}\text{Sr}_2(\text{Al}_4\text{Si}_8\text{O}_{24}) \bullet 13\text{H}_2\text{O}$
Y	9.51
Sr	14.1
Al	8.68
Si	18.01
O	30.8
H ₂ O	18.81

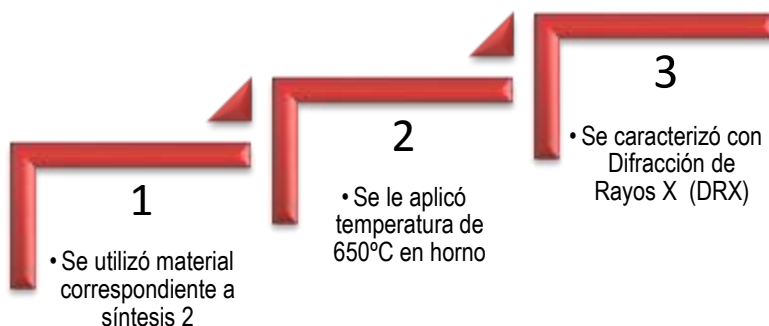
9.3 Síntesis 1

En este proceso de síntesis se optó por método sol-gel, en donde los metales agregados (Base nitratos) fueron Na, Al y Li. Una vez gelificado el material se le aplicó el método hidrotermal a 120°C durante 72Hrs, esto con la finalidad de aglomerar muy bien los metales dentro de la sílice y después obtener un cristal con ellos incrustados.



9.4 Síntesis 2

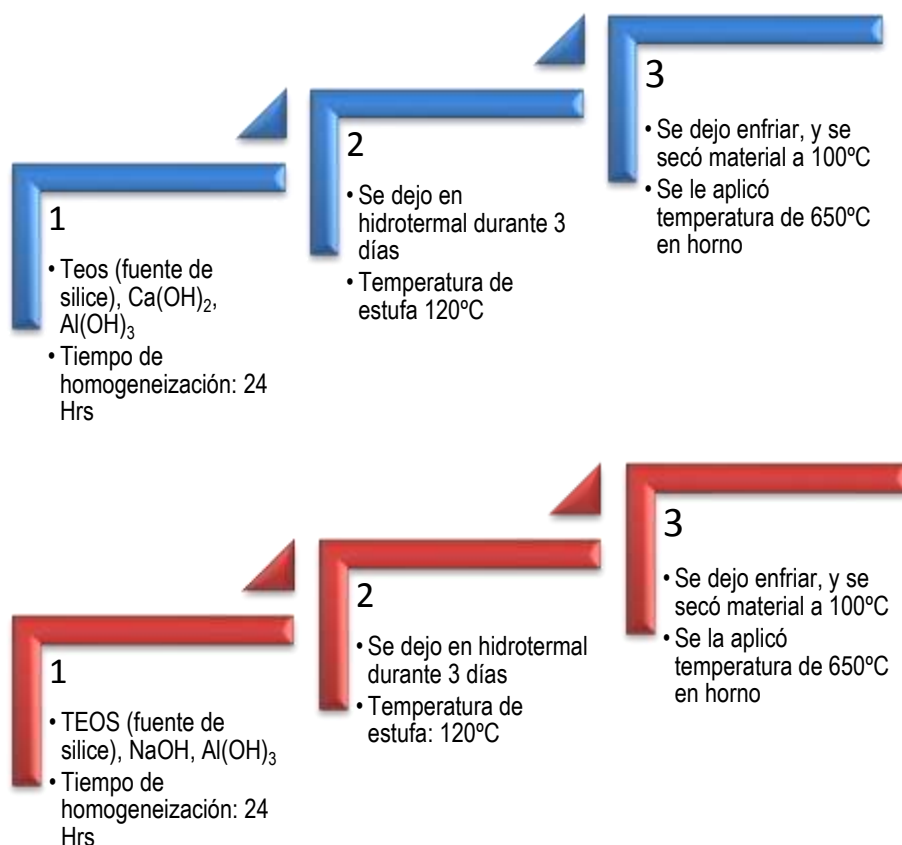
En este proceso de síntesis únicamente se tomó el material de síntesis 1 y se le aplicó un tratamiento térmico a 650°C, esto con la finalidad de obtener fases cristalinas en vez de amorfas, posteriormente se llevaron a caracterización con Difracción de Rayos X (DRX).



9.5 Síntesis 3:

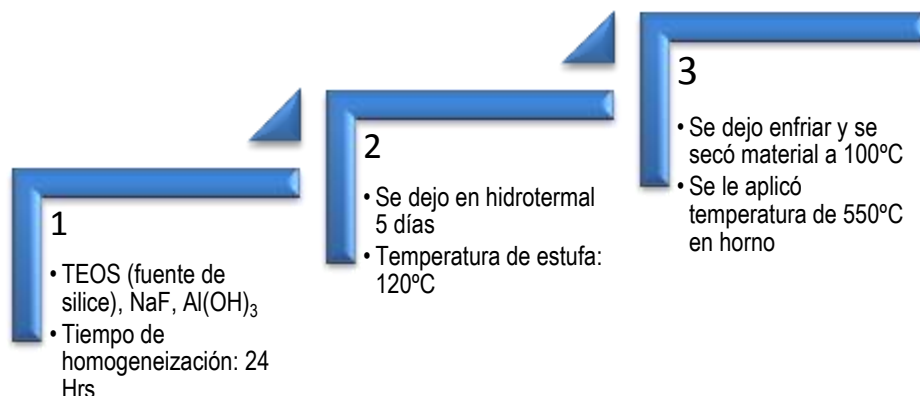
En este proceso de síntesis, lo que se intentó hacer fueron dos tipos de mezclas diferentes, en la primera se utilizó como metal principal el Ca, con un tiempo de homogeneización de 24Hrs, posteriormente se dejó en proceso hidrotermal a 120°C para posteriormente aplicarle un tratamiento térmico de 650°C.

Por otro lado, en el segundo método, el metal principal es Na, con las mismas características de síntesis que el método anterior solo cambiando el metal principal.



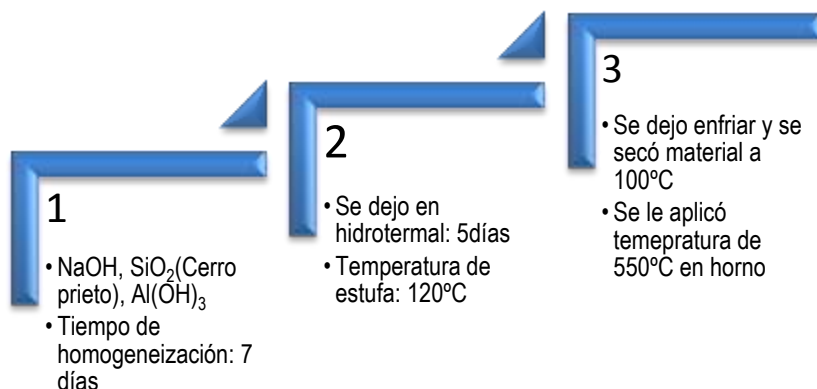
9.6 Síntesis 4.

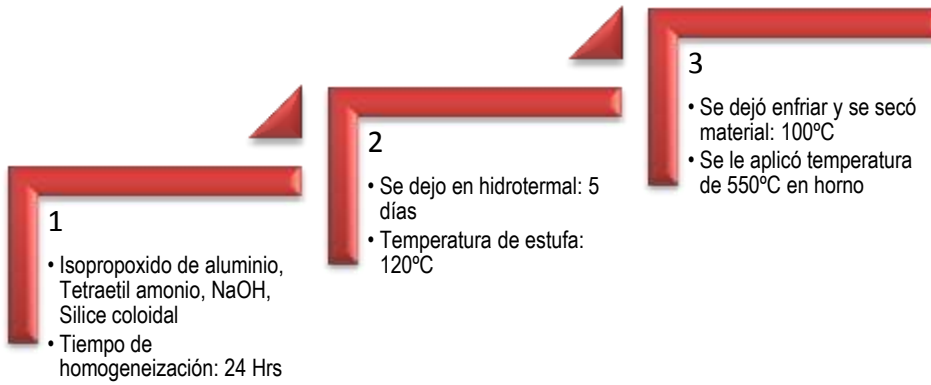
En este proceso de síntesis, se optó por el fluoruro de sodio, esto debido a que el fluoruro tiende atacar la estructura de la sílice siendo más fácil añadir los metales en su red. Fue por medio de un proceso hidrotermal a 120°C con un tratamiento térmico de 550°C en horno.



9.7 Síntesis 5

En este proceso de síntesis, se utilizó como fuente principal de sílice la que se purificó de central geotérmica, en la cual tuvo un tiempo de homogeneización de 7 días, con un proceso hidrotermal de 5 días a 120°C, posteriormente se le aplicó un tratamiento térmico a 550°C en horno





X. RESULTADOS Y DISCUSION

10.1 Espectroscopia infrarroja de sílice residual / purificada

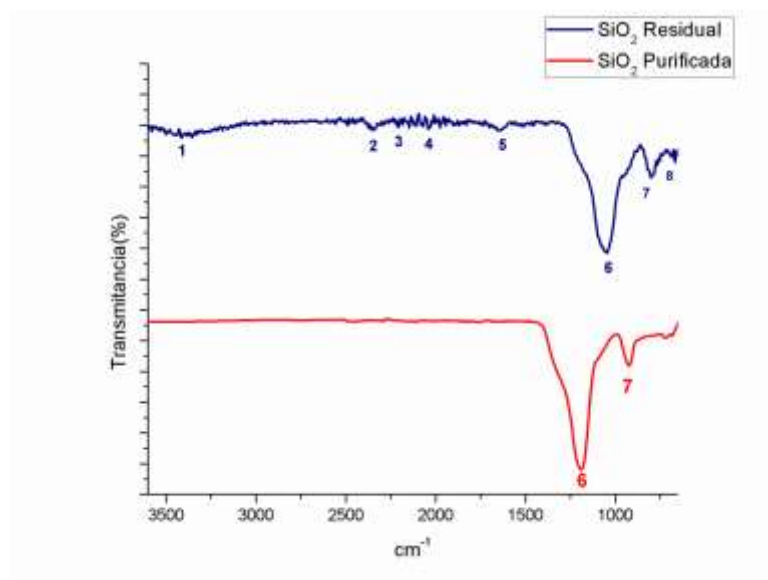


Figura 32. Espectroscopia infrarroja de Sílice Residual pre y post purificación

Tabla 1. Señales correspondientes a sílice residual y purificada

	SiO ₂ Residual	SiO ₂ Purificada	Señales
1	3360 cm ⁻¹	---	OH ⁻
2	2348cm ⁻¹	---	OH ⁻
3	2144 cm ⁻¹	---	OH ⁻
4	1967 cm ⁻¹	---	OH ⁻
5	1648 cm ⁻¹	cm ⁻¹	OH ⁻
6	1043 cm ⁻¹	1185 cm ⁻¹	Si-O
7	791 cm ⁻¹	921 cm-1	Si-O-Si / O-Si-O
8	662 cm-1	---	

Como se puede observar en la figura 32, las señales previas al tratamiento de purificación son de hidroxilos, esto puede deberse a la adsorción de agua en los pozos en la que esta se encontraba, después de un tratamiento de purificación y secado únicamente permanecieron las vibraciones a 1185 cm⁻¹ y 921cm⁻¹ correspondientes a Si-O y O-Si-O respectivamente.

10.2 Síntesis 1 y 2

10.2.1 Espectroscopia Infrarroja

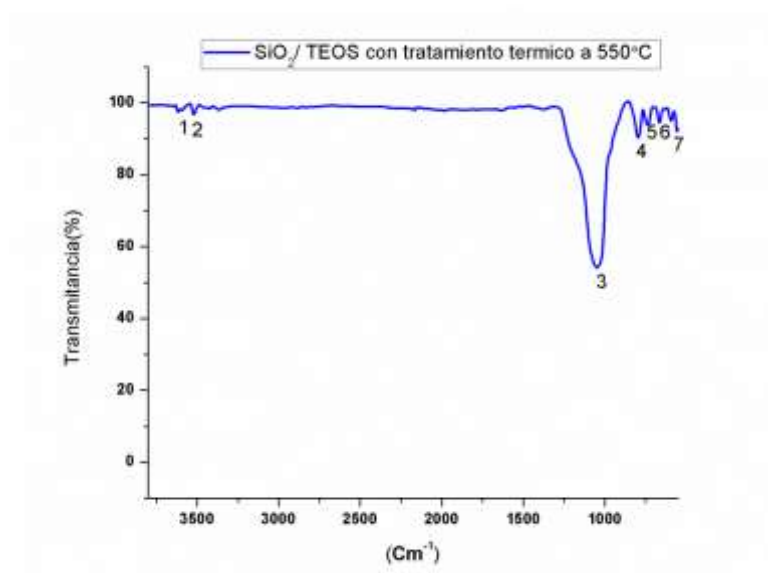


Figura 33. Espectroscopia infrarroja de material a base de SiO₂/TEOS a 550°C

Tabla 2. Señales correspondientes a SiO₂/TEOS con tratamiento térmico a 550°C

	SiO ₂ /TEOS	Señales
1	3616 cm ⁻¹	OH
2	3521 cm ⁻¹	OH
3	1048 cm ⁻¹	Si-O
4	795 cm ⁻¹	O-Si-O
5	737 cm ⁻¹	O-Si-O
6	665 cm ⁻¹	Al-Si-O
7	593 cm ⁻¹	Al-Si-O
8	556 cm ⁻¹	Al-Si-O

Este material se le aplicó una temperatura de 550°C durante 5 días para obtener un silicato de Na, Li y Al, sin embargo se pueden apreciar las vibraciones a 665 cm⁻¹, 593 cm⁻¹ y 556 cm⁻¹ donde se aprecian las señales de Al-Si-O previo a un tratamiento térmico de 650°C.

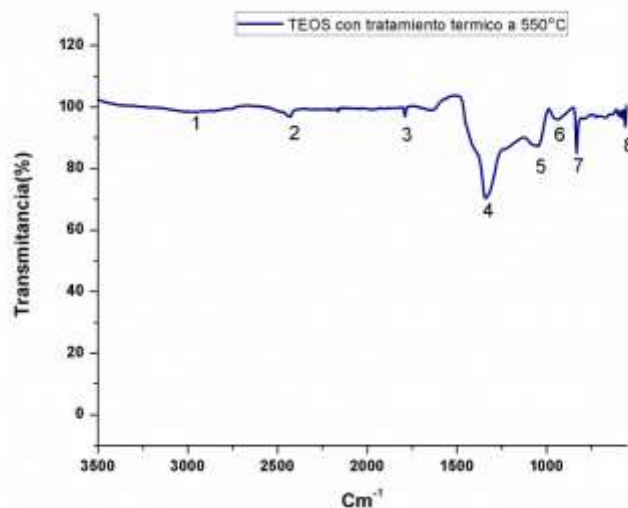


Figura 34. Espectroscopia infrarroja de material a base de TEOS por método sol-gel

Tabla 3. Señales correspondientes de material a base de TEOS con tratamiento térmico de 550°C.

	TEOS	Señales
1	2950 cm ⁻¹	OH ⁻
2	2428 cm ⁻¹	OH ⁻
3	1789 cm ⁻¹	Si-O
4	1338 cm ⁻¹	O-Si-O
5	1048 cm ⁻¹	Si-O
6	934 cm ⁻¹	Si-O-Si
7	832 cm ⁻¹	O-Si-O
8	579 cm ⁻¹	Al-Si-O

Este material se realizó por el método de sol-gel utilizando a TEOS como fuente de sílice, y utilizando metanol par gelificar el material, además de H₂SO₄ como catalizador y así acelerar el proceso de gelificación. Dentro de la figura 34 se pueden apreciar las señales que corresponden a la sílice que van de los 1798 cm⁻¹ a los 832 cm⁻¹, a los 579 cm⁻¹ la vibración que nos da el Al-Si-O esto debido a la utilización de hidróxido de aluminio.

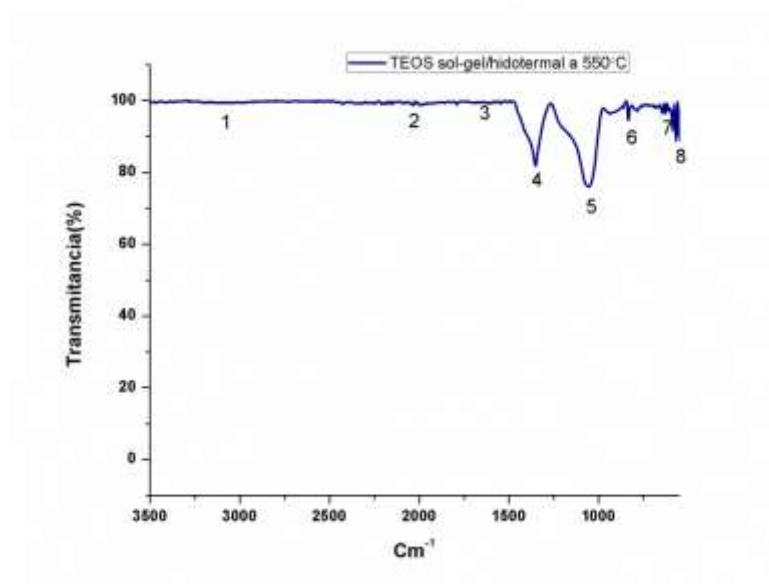


Figura 35. Espectroscopia infrarroja de material a base de TEOS por método sol-gel/hidrotermal a 550°C

Tabla 4. Señales correspondientes de material a base de TEOS por método sol-gel/hidrotermal con tratamiento térmico de 550°C.

	TEOS	Señales
1	3083 cm ⁻¹	OH
2	2032 cm ⁻¹	OH
3	1661 cm ⁻¹	OH
4	1352 cm ⁻¹	O-Si-O
5	1055 cm ⁻¹	Si-O
6	935 cm ⁻¹	Si-O-Si
7	833 cm ⁻¹	O-Si-O
8	586 cm ⁻¹	Al-Si-O

La fuente principal de sílice fu obtenida de TEOS, al cual se le aplico el método sol-gel con metanol para su gelificación y posteriormente por método hidrotermal a 120°C durante 5 días y así obtener incrustaciones de sodio en forma de nitratos, cabe señalar que las vibraciones correspondientes a la sílice van de los 1352 cm⁻¹ a los 833 Cm⁻¹.

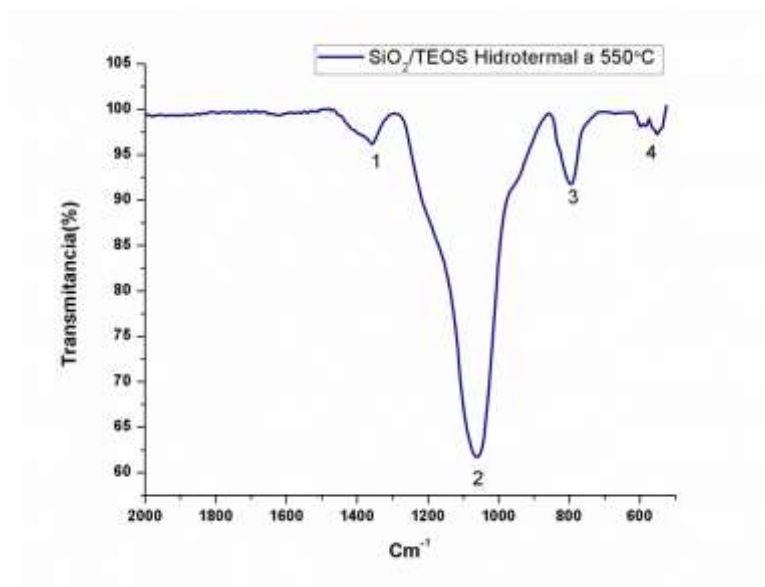


Figura 36. Espectroscopia infrarroja de material a base SiO₂/TEOS por método hidrotermal a 550°C

Tabla 5. Señales correspondientes de material a base de SiO₂/TEOS por método hidrotermal con tratamiento térmico a 550°C

	SiO ₂ /TEOS	Señales
1	1649 cm ⁻¹	OH ⁻
2	1358 cm ⁻¹	OH ⁻
3	1060 cm ⁻¹	Si-O
4	795 cm ⁻¹	O-Si-O
5	583 cm ⁻¹	Si-O

En este material se hizo una mezcla 50/50 con SiO₂ de cerro prieto y TEOS, al cual se le aplicó el método hidrotermal a 120°C durante 2 semanas y así obtener incrustaciones de sodio en forma de nitratos, cabe señalar que las vibraciones correspondientes a la sílice van de los 1060 cm⁻¹ a los 583 Cm⁻¹.

10.2.2 Difracción de Rayos X

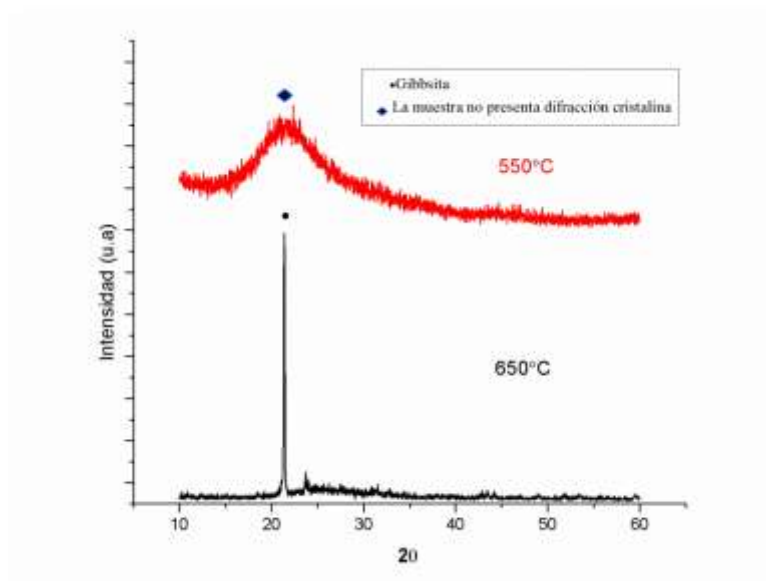


Figura 37. Difracción de Rayos X de material sinterizado a 550°C y 650°C

En la figura 37 podemos observar dos fases, amorfa a 550°C y cristalina a 650°C (Gibbsita), en la cual se utilizó el método hidrotermal a 120°C durante 5 días, utilizando como fuente principal de sílice SiO_2 y TEOS además de nitratos como fuente de Na y Li. La diferencia entre las dos muestras es la temperatura aplicada, la muestra con presencia amorfa tiende a ser más reactiva dado que se le pueden incrustar ciertos metales como Na, Li, Al y así formar un silicato, por lado contrario en gibbsita se encuentra cristalizada, ya que es una de las formas minerales del hidróxido de aluminio y la incrustación es únicamente de aluminio.

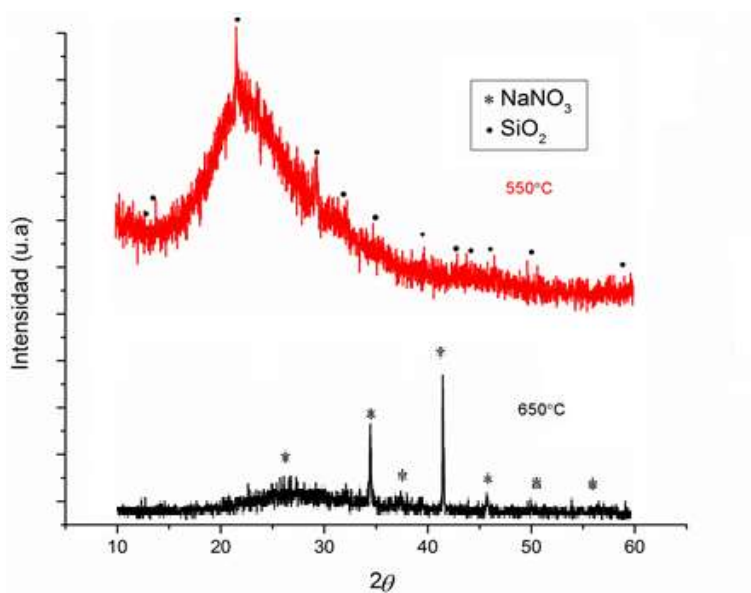


Figura 38. Difracción de rayos X de material sinterizado a 550°C y 650°C por método sol-gel

Como se puede apreciar en la figura 38, tenemos dos sistemas de un material a base de TEOS, utilizando metanol para su gelificación. En primera instancia se aplicó una temperatura de 550°C tratando de incrustar Na, Al, y Li a la estructura del SiO₂, aún se encuentra en estado amorfo y da un indicio que el SiO₂ es reactivo y aun se le pueden incrustar los metales adecuados para formar un silicato. Para el material a 650°C presenta un estado cristalino con cierto grado de estado amorfo, el cual nos indica la presencia de sodio en forma de nitratos. Por otra parte el que se encuentre aun en estado amorfo indica que aún es reactiva y se le pueden incrustar los metales restantes para poder obtener un silicato.

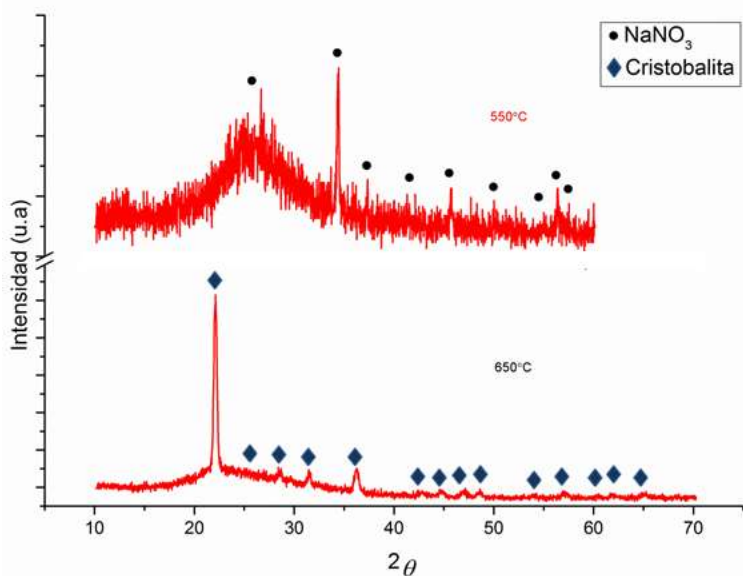


Figura 39. Difracción de rayos X de material a base de TEOS por método sol-gel/hidrotermal a 550°C

Como se puede apreciar en la figura 39 tenemos dos sistemas, el primero representa una incrustación de sodio en forma de nitratos dentro del SiO_2 a 550°C, lo que nos indica que el material aun es reactivo y se pueden incrustar los metales restantes (Al, Li, K) para generar un silicato. Aunque cabe señalar que su espectroscopia infrarroja (Figura 35) nos da una señal Al-Si-O a los 586 cm^{-1} lo cual nos indica que hay presencia de dicho metal, dato que el difractograma no nos lo corrobora. Por otra parte tenemos otro sistema del mismo material pero con un tratamiento térmico a 650°C posterior a 550°C lo que nos da un sistema cristalino y dicho cristal conocido como cristobalita.

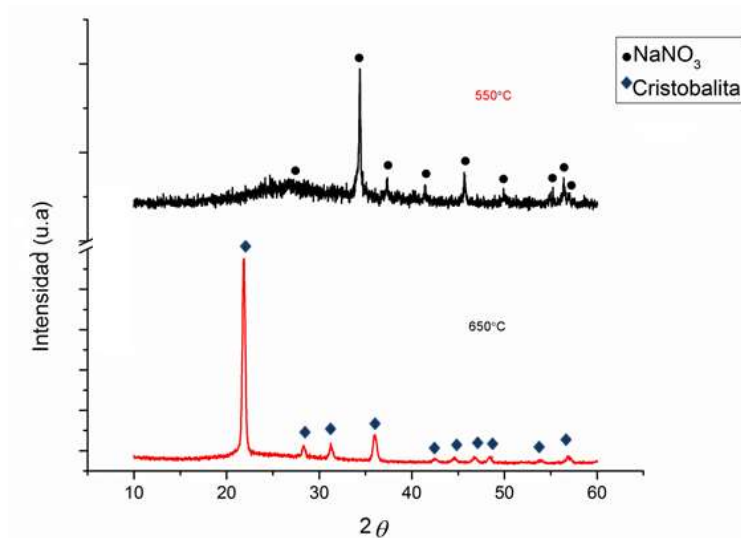


Figura 40. Difracción de rayos X de un material a base de SiO_2/TEOS por método hidrotermal a 550°C y 650°C .

En la figura 40 se puede apreciar dos sistemas de un mismo material tratados térmicamente a diferente temperatura. En el primer caso tenemos el SiO_2 con incrustaciones de sodio en forma de Nitratos, aunque tiene cierto grado amorfo esto lo hace reactivo y se le pueden incrustar los metales restantes para formar un silicato. Por otra parte tenemos un sistema cristalino al cual se le aplicó un tratamiento térmico de 650°C en el cual nos dio como resultado cristobalita

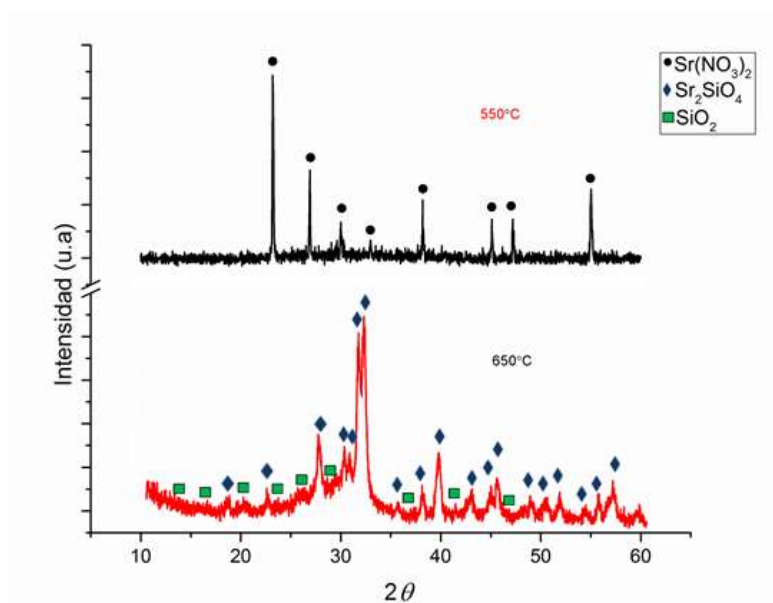


Figura 41. Difracción de rayos X de nitrato de estroncio y silicato de estroncio tratados térmicamente a 550°C y 650°C.

Como se puede apreciar en la figura 41, tenemos dos fases cristalinas. En primera instancia tenemos un material a base de TEOS por el método sol-gel en la cual se le aplicó un tratamiento térmico de 550°C durante 8hrs con un gradiente de 3°C/min, como resultados tenemos SiO_2 con incrustaciones de sodio en forma de nitratos. Un tratamiento térmico de 650°C posterior a este resultado dio como resultado un silicato de estroncio.

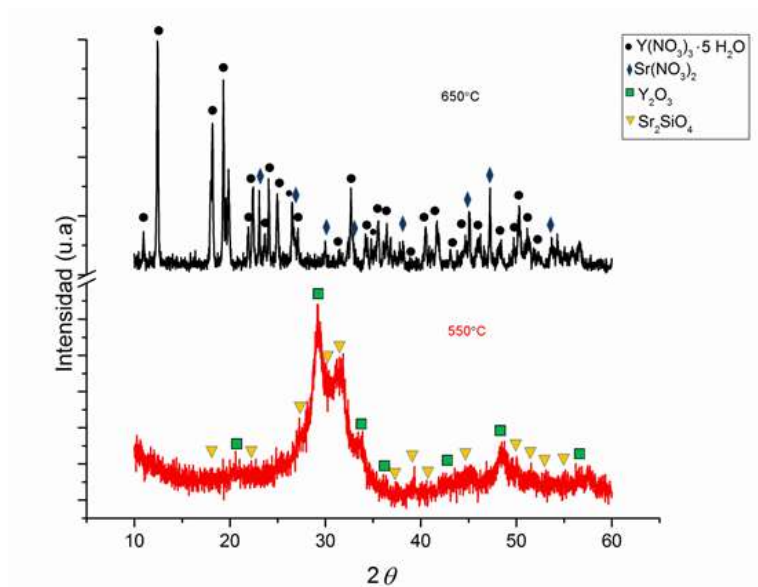


Figura 42. Material a base de SiO_2 por método hidrotermal a 550°C y 650°C

como se puede apreciar en la figura 42, tenemos dos resultados derivados de un mismo material, el primero se trató por método hidrotermal a 120°C durante 5 días, posteriormente se le aplicó un tratamiento térmico de 550°C y como resultado se obtuvo fases de silicato de estroncio y óxido de ytrio. Posteriormente de su caracterización se le aplicó un tratamiento térmico de 650°C durante 8hrs con un gradiente de 3°C/minuto a su vez dio como resultado ytrio y estroncio en forma de nitratos.

10.2.3 Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)

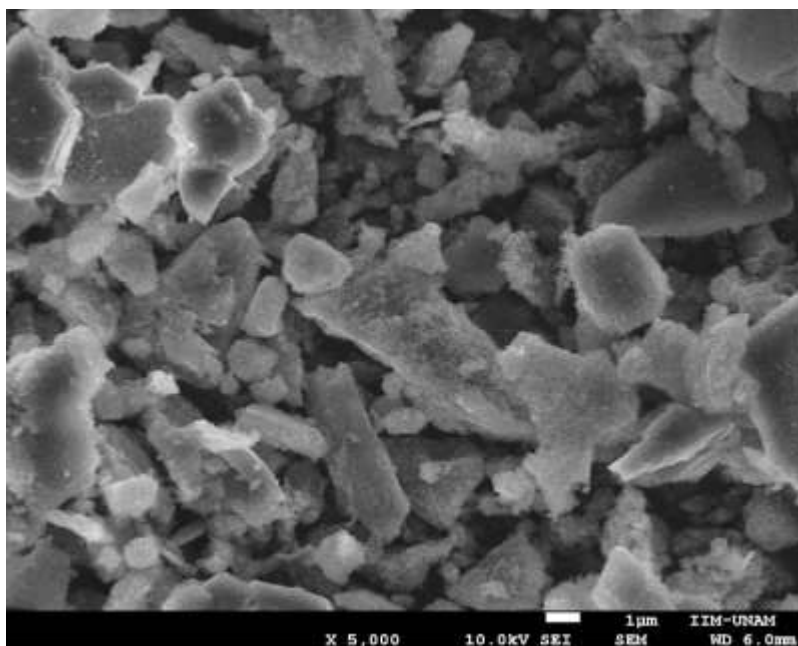


Figura 43. Micrografía de un material a base de SiO₂/TEOS a 550°C

En esta imagen podemos observar un material a base de sílice sin presencia de dopaje de los metales mencionados en la descripción de la figura 34. La micrografía nos muestra una representación de la superficie del SiO₂ en donde se puede afirmar que es lo suficientemente reactivo para incrustarle los metales necesarios (Na, Al, Li) y así obtener un silicato. El barrido se llevó a cabo a un voltaje de 10 Kv con 5,000 aumentos en un equipo JEOL JSM-7600F.

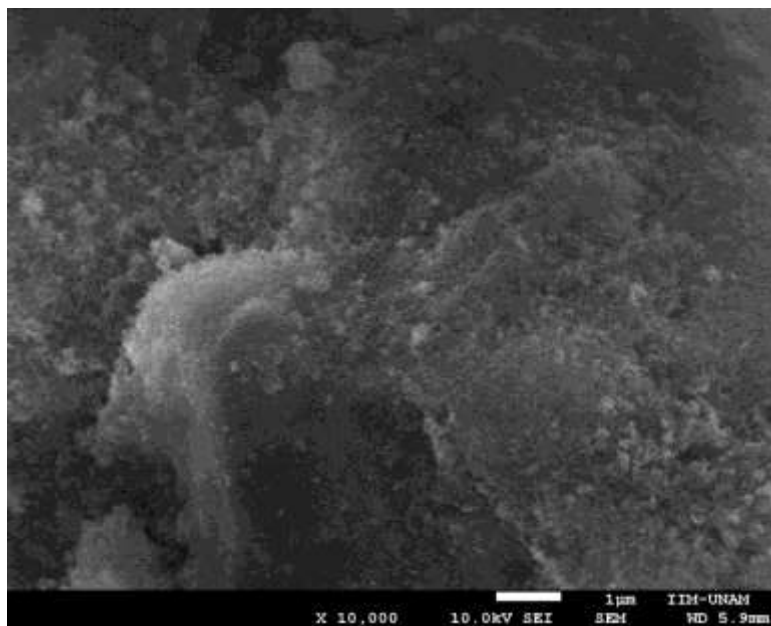


Figura 44. Micrografía de un material a base de SiO_2 por método de sol-gel

Como se puede apreciar en la figura 44. La micrografía nos muestra una representación de la superficie del SiO_2 en donde se puede afirmar que es lo suficientemente reactivo para incrustarle los metales necesarios (Na, Al, Li) y así obtener un silicato. El barrido se llevó a cabo a un voltaje de 10 Kv con 5,000 aumentos en un equipo JEOL JSM-7600F.

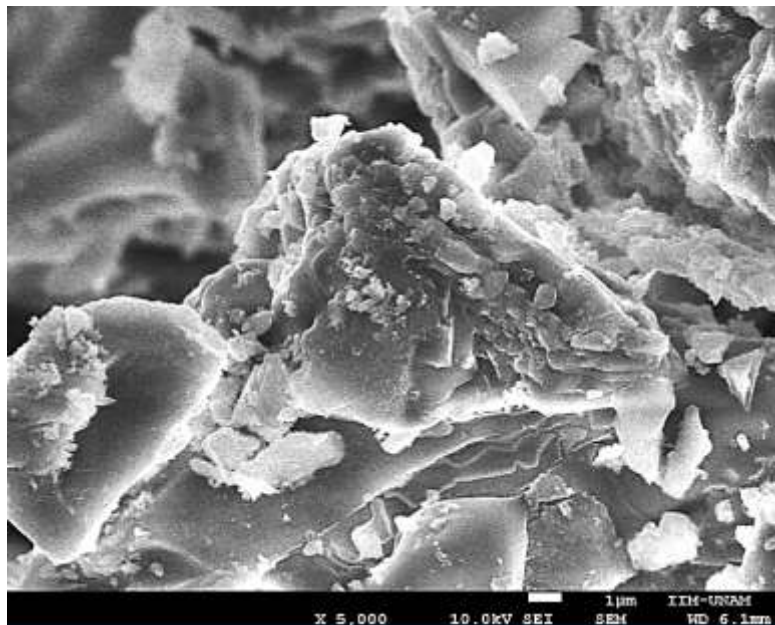


Figura 45. Micrografía de un material a base de TEOS por método de sol-gel/hidrotermal.

Como se puede apreciar en la figura 45, apreciamos la superficie del SiO_2 , se puede decir que es suficientemente reactivo para poder incrustarle los metales correspondientes y así obtener un silicato. El barrido se llevó a cabo a un voltaje de 10 Kv con 5,000 aumentos en un equipo JEOL JSM-7600F.

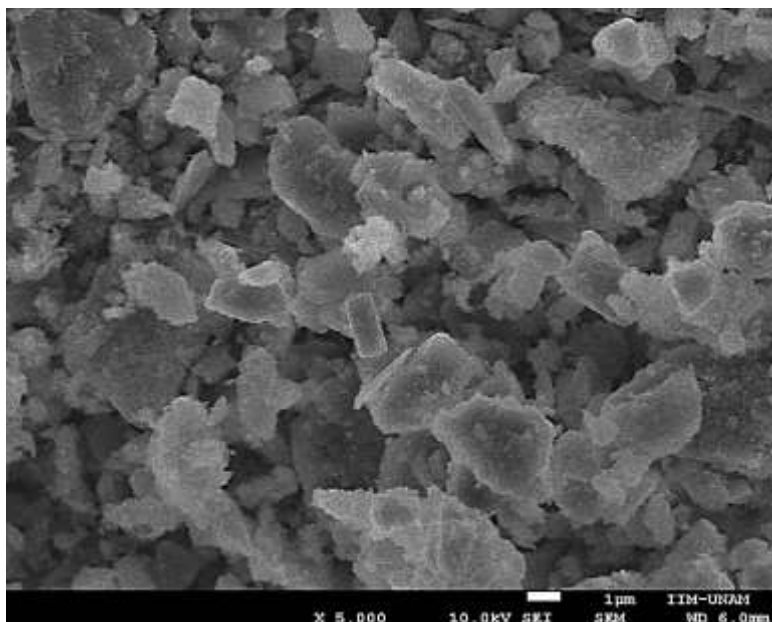


Figura 46. Micrografía de un material a base de TEOS por método hidrotermal

Como se puede apreciar en la figura 46. La micrografía nos muestra una representación de la superficie del SiO_2 en donde se puede afirmar que es lo suficientemente reactivo para incrustarle los metales necesarios (Na, Al, Li) y así obtener un silicato. El barrido se llevó a cabo a un voltaje de 10 Kv con 5,000 aumentos en un equipo JEOL JSM-7600F.

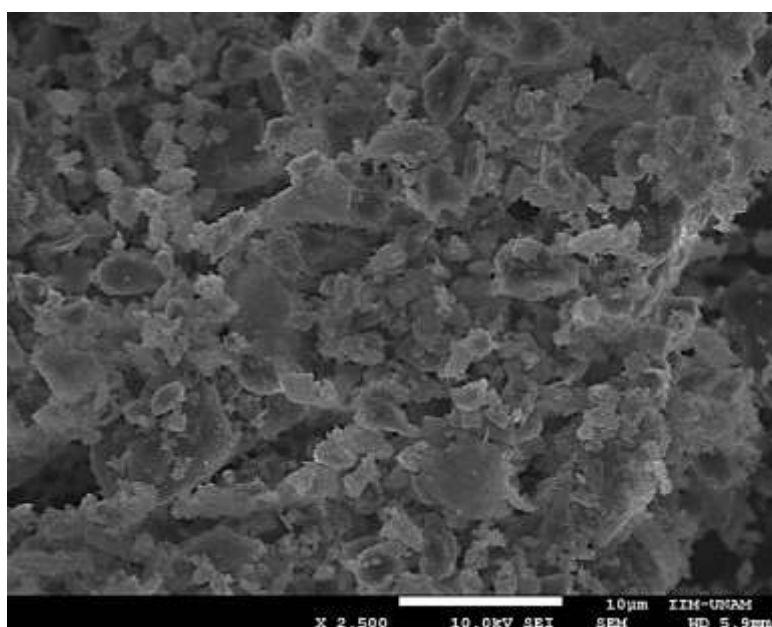


Figura 47. Micrografía de un material a base de SiO_2 por método de sol-gel

Como se puede apreciar en la figura 47, la micrografía nos muestra una representación de la superficie del SiO₂ en donde se puede afirmar que es lo suficientemente reactivo para incrustarle los metales necesarios (Y, Sr) y así obtener un silicato. El barrido se llevó a cabo a un voltaje de 10 Kv con 5,000 aumentos en un equipo JEOL JSM-7600F.

10.2.4 Microscopia de Fuerza Atómica

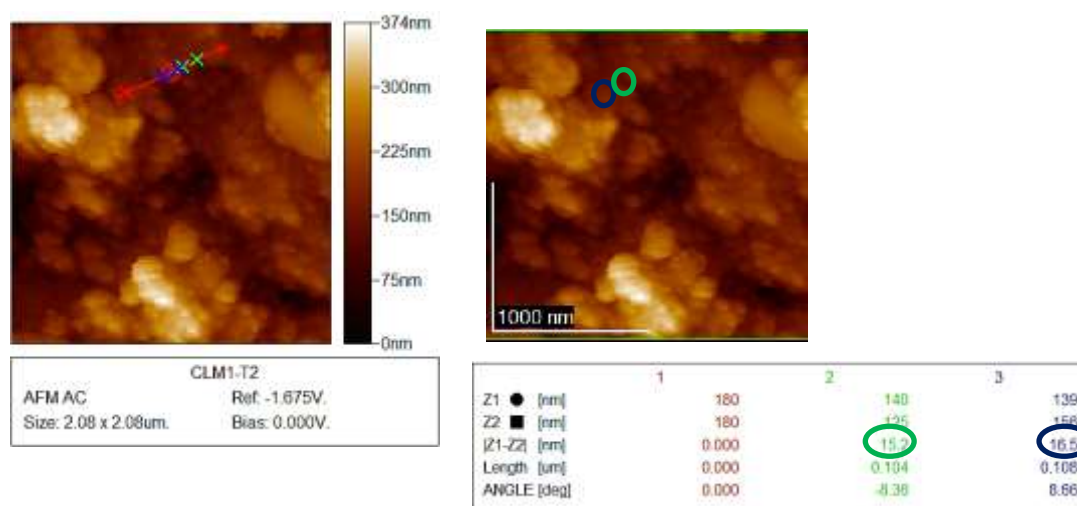


Figura 48. Micrografía de Fuerza Atómica (AFM) de un material a base de SiO₂/TEOS a 550°C

Como se puede apreciar en la figura 48, hay dos diferentes tipos de tamaño de partícula que se pueden diferenciar entre sí, la primera tiene un tamaño de 15.2 nm y la segunda 16.5 nm, este material se llevó a cabo a una temperatura de síntesis de 120°C durante 5 días por el método hidrotermal, donde posteriormente se le aplicó un tratamiento térmico de 550°C durante 8hrs a 3°C/min. A esta temperatura se observan dos tamaño definidos aunque aumentando el tratamiento térmico podríamos apreciar una mejor definición en las partículas.

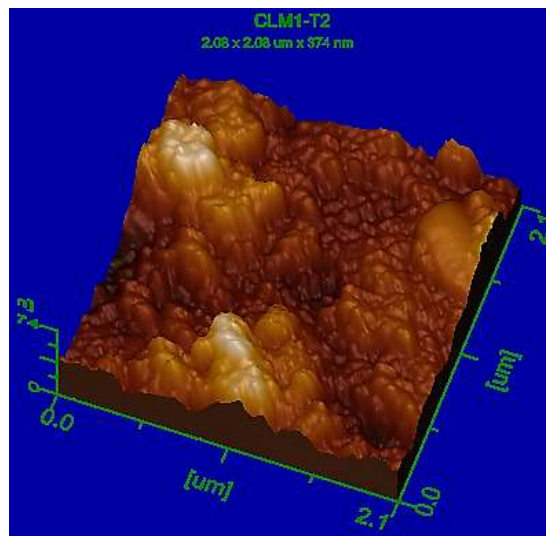


Figura 49. Apreciación del relieve o rugosidad del material a base de SiO_2/TEOS a 550°C

En la figura 49 representa al material de la figura 48 en 3D para enfatizar en las partículas que se están midiendo. Aplicando el software JEOL Win SPM se pudo obtener el tamaño de partícula del material, para esto se tomaron dos puntos muy bien definidos como se señalan en la figura 48 y 49 y así obtener un promedio de 15.85 nm.

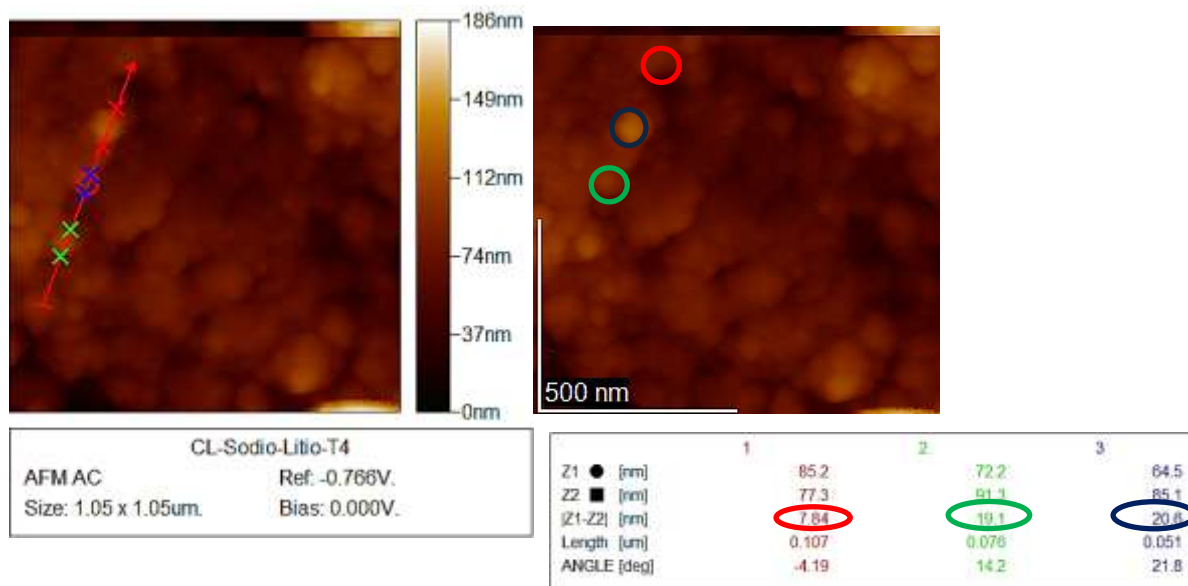


Figura 50. Micrografía de Fuerza Atómica (AFM) de un material a base de TEOS por método de sol-gel

Como se puede apreciar en la figura 50, hay tres diferentes tipos de tamaño de partícula que se pueden diferenciar entre sí, la primera tiene un tamaño de 7.84 nm y la segunda 19.1 nm y la tercera de 20.6, este material se llevó a cabo por el método de so-gel, donde posteriormente se le aplicó un tratamiento térmico de 550°C durante 8hrs a 3°C/min. A esta temperatura se observan dos tamaño definidos aunque aumentando el tratamiento térmico podríamos apreciar una mejor definición en las partículas.

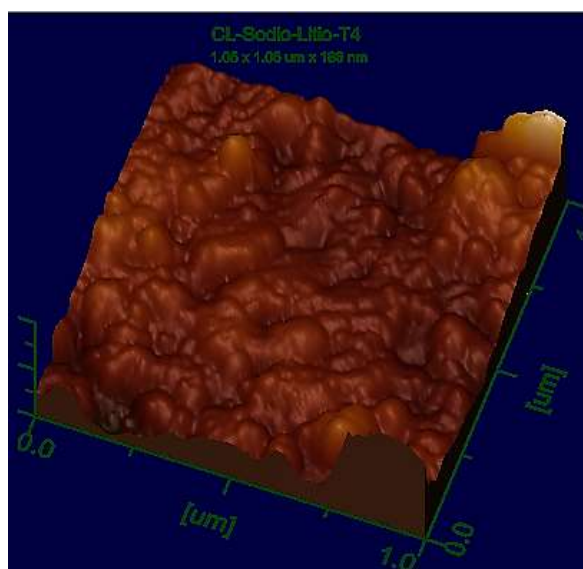


Figura 51. Apreciación del relieve o rugosidad del material a base de TEOS por método sol-gel

En la figura 51 representa al material de la figura 50 en 3D para enfatizar en las partículas que se están midiendo. Aplicando el software JEOL Win SPM se pudo obtener el tamaño de partícula del material, para esto se tomaron dos puntos muy bien definidos como se señalan en la figura 50 y 51 y así obtener un promedio de 15.84 nm.

10.3 Síntesis 3

10.3.1 Difracción de Rayos X

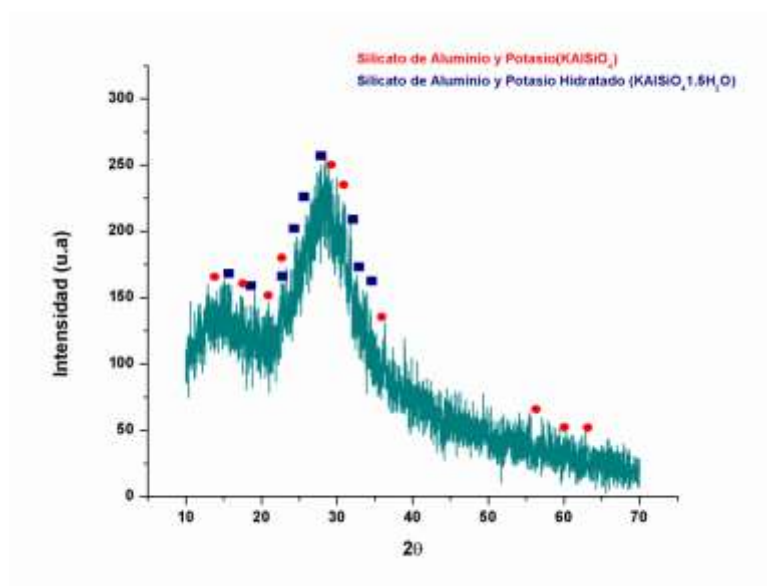


Figura 52. Difracción de Rayos X de silicato de Aluminio y Potasio por método hidrotermal.

Como se puede apreciar en la figura 52, se trata de un silicato de Aluminio y Potasio en dos fases, hidratado y no hidratado. Este proceso se llevó por la vía hidrotermal a 120°C durante 3 días, se dejó secar a 100°C y además se le aplicó un tratamiento térmico de 650°C, lo cual ayudó para que los metales se incrustaran dentro del SiO₂. Cabe resaltar que la fuente de sílice que se utilizó fue TEOS.

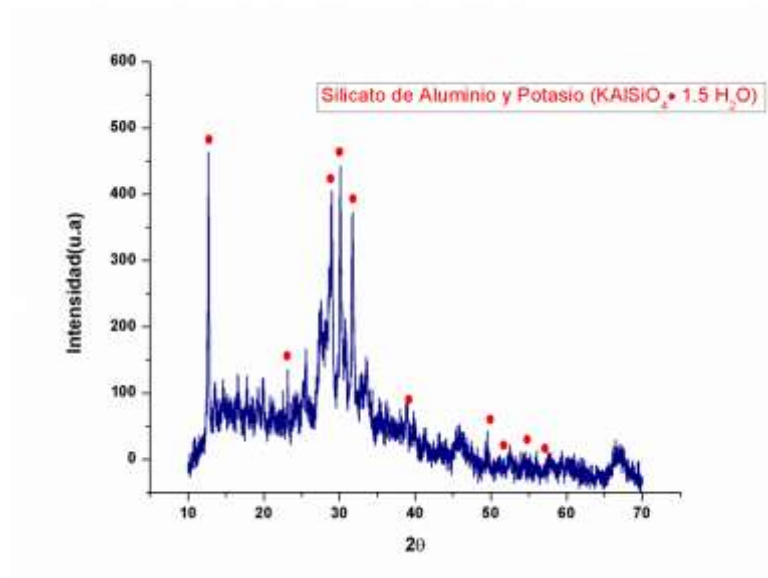


Figura 53. Difracción de Rayos X de un silicato de Aluminio y Potasio por método hidrotermal

Como se puede observar en la figura 53, El resultado obtenido del proceso de síntesis vía hidrotermal fue un silicato de aluminio y potasio. La temperatura de síntesis a 120°C fue fundamental para poder incrustar los metales al SiO_2 y así haber obtenido el silicato deseado, posteriormente el tratamiento térmico de 650°C fue para limpiar el material de algún residuo orgánico que pudiera tener el TEOS.

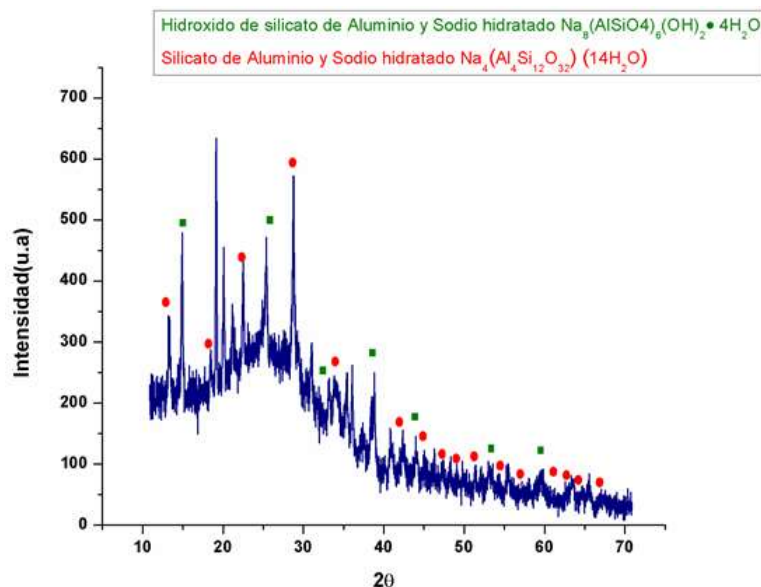


Figura 54. Difracción de Rayos X de silicato de aluminio y sodio hidratado por método hidrotermal.

En este proceso de síntesis hidrotermal se obtuvo un material con presencia de dos distintas fases cristalinas las cuales corresponden a un silicato de aluminio y sodio, además de un hidróxido de silicato de aluminio y sodio. Cabe resaltar que se usó el mismo proceso de síntesis hidrotermal a 120°C y posteriormente un tratamiento térmico a 650°C, lo que puede hacer la diferencia fueron los metales que se incrustaron en la estructura del SiO₂

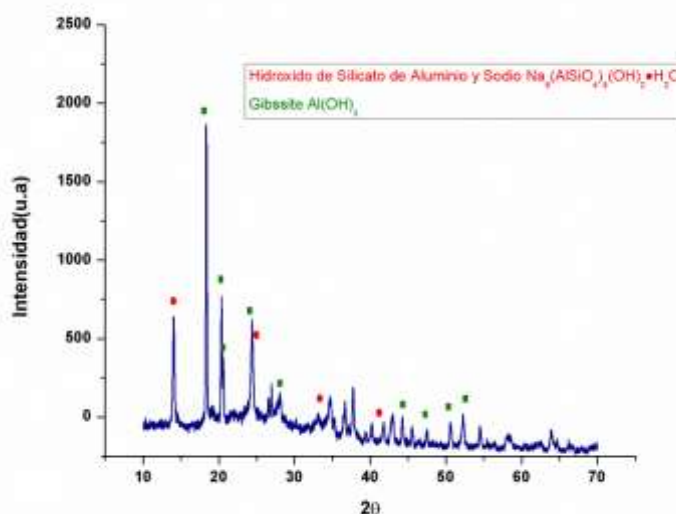


Figura 55. Difracción de Rayos X de Hidróxido de Aluminio y Sodio con presencia de Gibbsita por método hidrotermal.

Como se puede apreciar en la Figura 55, nos muestra dos tipos diferentes de difracción cristalina, una es la Gibbsita que es una fase del Hidróxido de Aluminio, por otra parte también presenta fase cristalina de un hidróxido de silicato de aluminio y sodio. Estas dos fases cristalinas fueron obtenidas por un proceso hidrotermal previo un tiempo de homogeneización de la mezcla por 24Hrs, posteriormente se dejó en hidrotermal a 120°C durante 3 días y un tratamiento térmico a 650°C en horno.

10.4 Síntesis 4

10.4.1 Espectroscopia Infrarroja

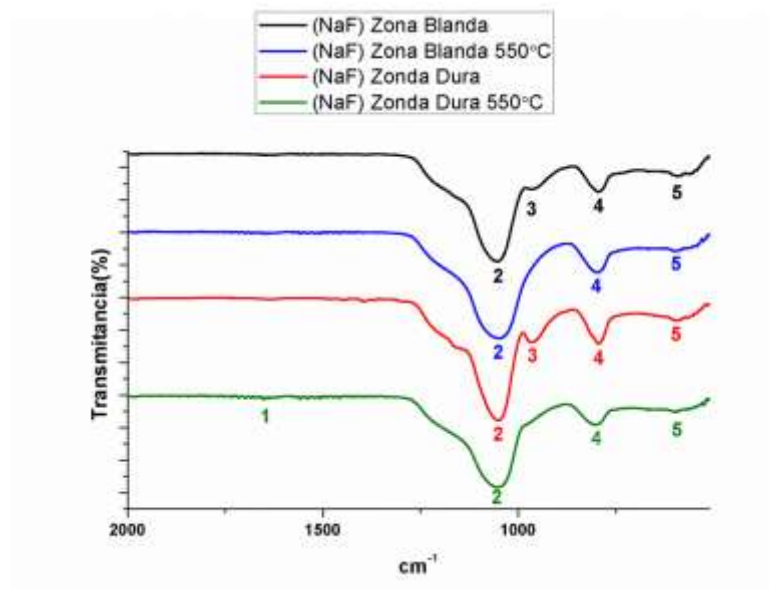


Figura 56. Espectroscopia infrarroja de material a base de NaF por método hidrotermal

Tabla 6. Señales correspondientes a NaF con tratamiento térmico de 550°C

	Zona Blanda	Zona Blanda 550°C	Zona Dura	Zona Dura 550°C	Enlaces
1				1653 cm ⁻¹	OH ⁻
2	1054 cm ⁻¹	1049 cm ⁻¹	1051 cm ⁻¹	1052 cm ⁻¹	Si-O
3	960 cm ⁻¹		966 cm ⁻¹		Si-O-Si
4	794 cm ⁻¹	798 cm ⁻¹	794 cm ⁻¹	801 cm ⁻¹	O-Si-O
5	591 cm ⁻¹	591 cm ⁻¹	595 cm ⁻¹	591 cm ⁻¹	Al-Si-O

A este material se le aplicó el método hidrotermal a 120°C para la incrustación de metales Na, Al a la estructura de SiO₂ y así obtener un silicato de Al y Na. Como se puede apreciar en la tabla 6, la vibración a 591 cm⁻¹ nos indica que hay una señal Al-Si-O, lo cual nos dice que hay presencia de Al en el material sintetizado. Esto se va corroborar una vez que se obtengan los resultados de difracción de rayos x.

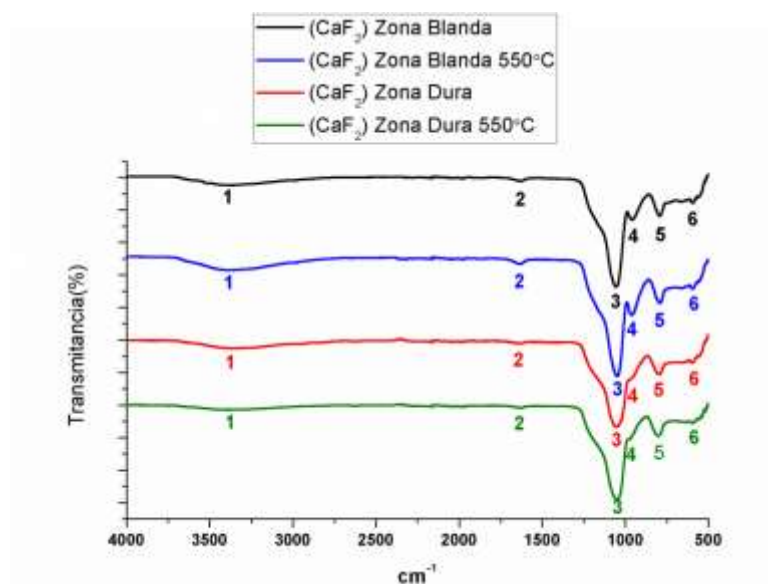


Figura 57. Espectroscopia infrarroja de CaF₂ con tratamiento térmico a 550°C

A este material se le aplico el método hidrotermal a 120°C durante 5 días, previo a este proceso se dejó en tiempo de homogeneización por 24hrs para que los metales se alojaran de manera adecuada en la estructura de la sílice, una vez pasado los 5 días de síntesis se le aplicó un tratamiento térmico a 550°C en horno durante 8hrs con un gradiente de 3°C/minuto.

Tabla 7. Señales correspondientes a CaF₂ por método hidrotermal con tratamiento térmico a 550°C

	Zona Blanda	Zona Blanda 550°C	Zona Dura	Zona Dura 550°C	Enlaces
1	3374 cm ⁻¹	3364 cm ⁻¹	3389 cm ⁻¹	3399 cm ⁻¹	OH ⁻
2	1645 cm ⁻¹	1645 cm ⁻¹	1645 cm ⁻¹	1645 cm ⁻¹	OH ⁻
3	1054 cm ⁻¹	1055 cm ⁻¹	1051 cm ⁻¹	1051 cm ⁻¹	Si-O
4	960 cm ⁻¹	959 cm ⁻¹	963 cm ⁻¹	971 cm ⁻¹	Si-O-Si
5	794 cm ⁻¹	798 cm ⁻¹	794 cm ⁻¹	802 cm ⁻¹	O-Si-O
6	595 cm ⁻¹	592 cm ⁻¹	595 cm ⁻¹	592 cm ⁻¹	Al-Si-O

10.4.2 Difracción de Rayos X

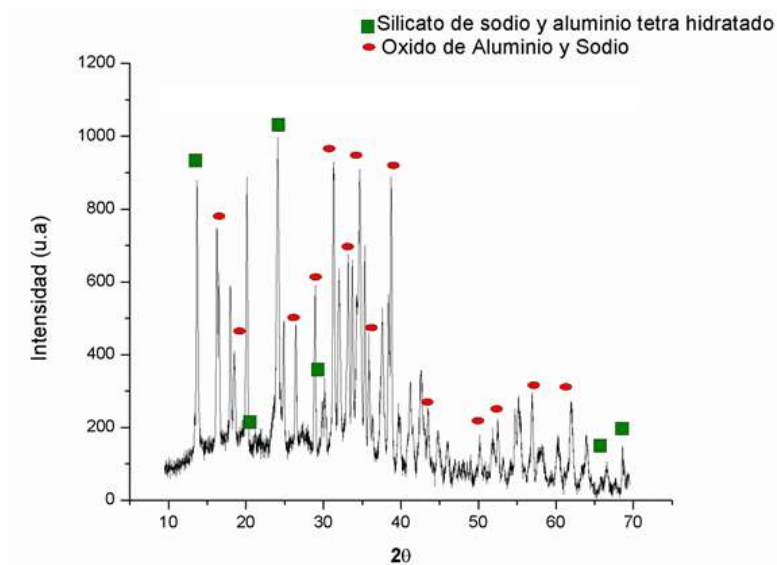


Figura 58. Difracción de Rayos X de Silicato de Sodio y Aluminio tetra hidratado con presencia de Oxido de aluminio y Sodio.

Como se puede observar en la figura 59, se obtuvieron dos tipos de fases cristalinas una de ellas es un óxido de aluminio y sodio, la otra es un silicato de sodio y aluminio hidratado. El tipo de metodología y temperaturas aplicadas en horno fueron fundamentales para poder obtener este tipo de material. Como en las síntesis pasadas en las que se obtuvieron silicatos, el método eficaz fue la hidrotermal a una temperatura de 120°C con un tratamiento posterior a 550°C en horno.

10.5 Síntesis 5

10.5.1 Difracción de Rayos X

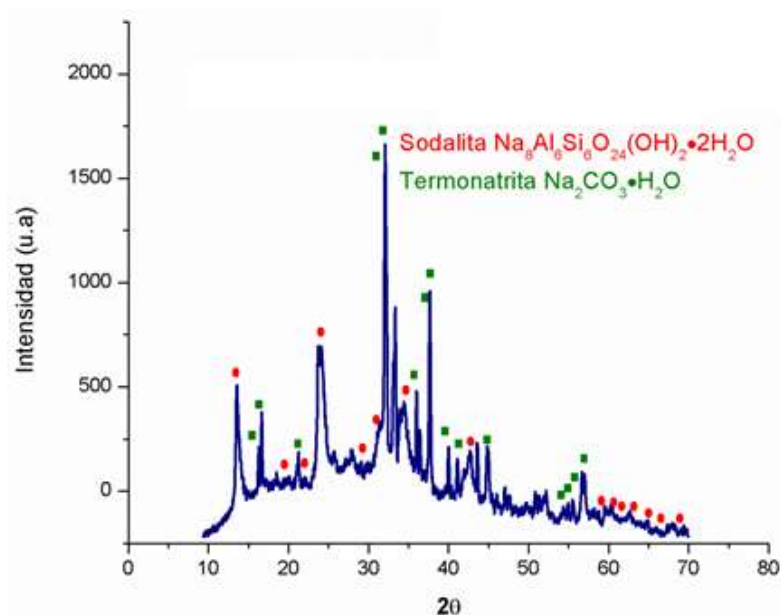


Figura 59. Difracción de Rayos X de Sodalita con presencia de Termonatrita por metodo hidrotermal a 120°C

Como se puede observar en la imagen se obtuvieron dos fases cristalinas, sodalita(silicato de sodio) y termonatrita esto como resultado del tipo de sintesis que se llevo a cabo, la temperatura y presión fueron fundamentales para poder obtener dicho silicato de sodio, el proceso hidrotermal como en la mayoría de los procesos de sintesis fue llevado a cabo a 120°C durante 5 días, cabe mencionar que para estos materiales se utilizo un tiempo de homogeneización de 7 días y un posterior tratamiento termico a 550°C en horno durante 8hrs con un gradiente de 3°C/minuto. La fuente principal de silice que se utilizo para este material fue el SiO_2 de cerro prieto.

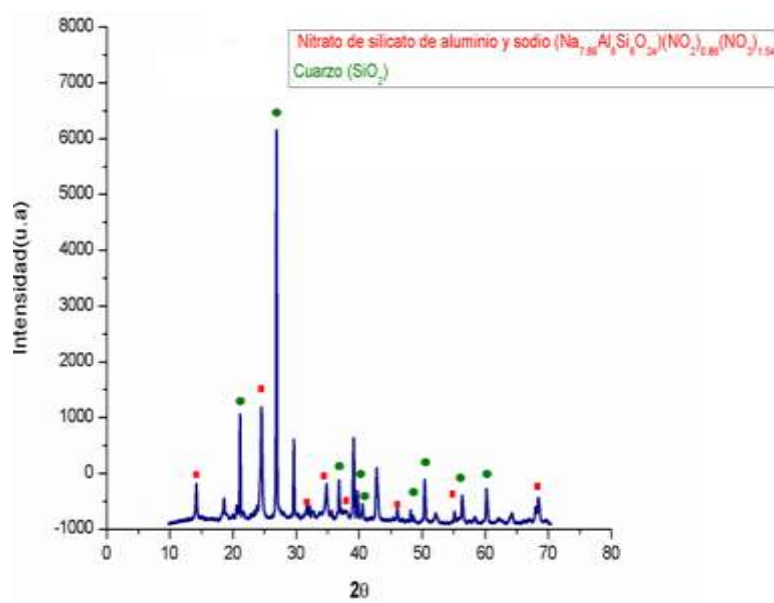


Figura 60. Difracción de Rayos X de un Silicato de aluminio y Sodio a base de nitrato con presencia de cuarzo.

Como se puede observar en la figura 61 se pueden observar dos fases cristalinas, la primera representa a un silicato de aluminio y sodio a base de nitratos con fuente de sílice de cerro prieto, optando por un proceso de síntesis hidrotermal a 120°C por 5 días con un tiempo de homogeneización de 7 días con un posterior tratamiento termico a 550°C. La otra fase cristalina que presenta es la de cuarzo una fase del SiO₂.

XI. CONCLUSIONES

En principio, se partió de una Sílice residual la cual estaba con presencia de sales solubles principalmente a base de NaCl y KCl, fue posible el llevar a cabo su eliminación mediante una serie de lavados acuosos, lo cual corrobora el proceso previamente diseñado de lixiviación de sales. Se puede apreciar análisis comparativos de Espectroscopia Infrarroja antes y después de tratamiento, en donde se identifican bandas respectivas de Sílice.

Se llevó a cabo la aplicación de cinco procesos de síntesis, apoyándose por vía Hidrotermal y Sol-Gel, a fin de incluir en estructura de Sílice iones de Aluminio, Sodio, Litio y Estroncio, elementos que permiten el extender el uso de dicha sílice en sistemas cerámicos.

Conforme a los resultados obtenidos se puede concluir que para síntesis del Sistema SiO_2 , (Tetraetilortosilicato) y sales solubles que introduzcan Al_2O_3 , SrO , Na_2O y Li_2O , utilizando la vía Sol-Gel 1, es posible apreciar la formación de fase amorfa a $550\text{ }^\circ\text{C}$ y a $650\text{ }^\circ\text{C}$ se definen fases cristalina Cristobalita, Gibbsita y Silicatos de Estroncio, lo que permite apreciar, el que el estado amorfo que es el deseado se obtiene a $550\text{ }^\circ\text{C}$, por vía Sol-Gel para este sistema.

Mismo sistema tratado por vía Hidrotermal, genera un material que presenta similar comportamiento, se corrobora realizando ensayos adicionales con la introducción de otras sales solubles a fin de que actúen como agentes nucleantes y el ver la estabilidad del producto final.

En cuanto a estructura, por Microscopia Electrónica de Barrido y Microscopia de Fuerza Atómica es posible identificar la presencia de nanopartículas entre 15 y 20 nanómetros, siendo el sistema tratado vía Hidrotermal el que presenta mejores condiciones morfológica, optándose por definirse por dicha vía para futuras actividades experimentales.

Para Síntesis 3, definidas por vía Hidrotermal, genera una serie de materiales lo cuales debido a el proceso de envejecimiento, la inclusión de los metales añadidos se genera de manera más definida al evaluar la

estructura amorfa por Difracción de Rayos X y conformación fase cristalina atribuida a Silicatoaluminatos de Potasio (forma seca e hidratada).

Se realizaron más ensayos, dado que para una síntesis 4 se optó por usar fluoruros para que este a su vez ablandara la estructura de la sílice y así poder incrustar los metales en cuestión. Como resultado se obtuvieron Silicatoaluminato sódico.

Finalmente para un último ensayo (Síntesis 5), se realizó una vez definido el proceso de síntesis, sustituyendo el TOEO que es la fuente de Sílice, con la Sílice residual de Central Geotérmica, se tuvo un tiempo de homogeneización de la mezcla de 7 días para tener una mejor incrustación de los metales en la estructura de la sílice, además de un tratamiento hidrotermal a 120°C. Como resultado de esta síntesis se obtuvieron; $\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Sodalita) y $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Termonatrita), $(\text{Na}_{7.89}\text{Al}_6\text{Si}_8\text{O}_{24})(\text{NO}_2)_{0.86}(\text{NO}_3)_{1.54}$ (Silicatoaluminato Sódico) y SiO_2 (Cuarzo).

En base a resultados obtenidos, se puede definir el proceso de síntesis de material a base de silicatos por vía Hidrotermal, permite el obtener un material con la inclusión de los elementos deseados, y se genera la apertura para extender la aplicación de dicho residuo que a la fecha carece de aplicación alguna.

XII. FUTURAS LINEAS DE INVESTIGACION

El residuo de Central Geotérmica, a la fecha carece de aplicación, genera una zona de confinamiento que al pasar el tiempo va en incremento, por lo que es indiscutible el promover una aplicación efectiva de ella y que llegue a un alto valor agregado. Si bien se ha utilizado como carga para Cemento y otros materiales, no se promueve su uso y los avances en la materia se ven detenidos.

El presente trabajo permite presentar otras opciones de aplicaciones, los resultados arrojados dan confianza de generar materiales que pueden actuar de precursores en síntesis de otros materiales y de esta forma aprovechar un excelente recurso como fuente de Sílice, su estructura amorfa lo hace más reactivo el cual extiende su aplicación.

BIBLIOGRAFÍA.

- Adsorción de gases por sólidos*. (s.f.). Obtenido de Isotermas de adsorción-desorción:
<http://www.uco.es/~iq2sagrl/TranspAdsGases.pdf>
- Aguilar-Armenta, G., Patiño-Iglesias, M. E., & Hernández-Huesca, R. (2002). En *Cinética de adsorción de nitrógeno y metano en zeolitas naturales y en muestras intercambiadas con cationes alcalinos*. (págs. 3-8). Puebla: Información Tecnológica.
- Analcime Mineral Data*. (s.f.). Obtenido de Web mineral:
<http://webmineral.com/data/Analcime.shtml#.V0ZyaeT2bcc>
- Apuntes de Microscopía Electrónica*. (s.f.). Obtenido de Microscopia Electronica uami:
http://www.microscopiaelectronicauami.com/sites/default/files/apuntes/uami_equipos.htm
- Barrer, R. M. (1982). *Hydrothermal Chemistry in Zeolites*. London: Academic Press.
- Bascuñan, C. A., & Campos-Rosales, E. (1987). Zeolitas naturales y sintéticas para las industrias petroquímica y agropecuaria. *Revista de ciencias exactas, naturales y aplicadas*, II, 13-15.
- Benitoite Mineral Data*. (s.f.). Obtenido de Web mineral:
<http://webmineral.com/data/Benitoite.shtml#.V0ZQy-T2bcc>
- Besoain, E. (1985). Mineralogía de Arcillas de Suelos. En *Mineralogía de Arcillas de Suelos* (págs. 278, 281-284). San José: Instituto Interamericano de Cooperación para la Agricultura.
- Besoain, E. M., & Dr. Agr. (1970). En *Curso de Mineralogía de suelos* (2 ed., págs. 5-6). Turrialba: Instituto interamericano de ciencias agrícolas de la OEA.
- Bosch, P., & Schifer, I. (1997). En *La zeolita: una piedra que hierve* (2 ed., págs. 5,6). México, D.F.: Fondo de Cultura Económica.
- Bosch, P., & Schifter, I. (1988). En *La Zeolita: una piedra que hierve* (1 ed.). México D.F.: Fondo de Cultura Económica.
- Breck, D. W. (1974). *Zeolite molecular sieves*. New York: Wiley.
- Canet Miquel, C., & Camprubí i Cano, A. (2006). En *Yacimientos Minerales: Los tesoros de la tierra*. México D.F.: Fondo de Cultura Económica de España.
- Carballo Suárez, L. M. (2002). En *Introducción a la catálisis heterogénea* (págs. 36,180). Bogotá, Colombia: Universidad Nacional de Colombia.
- Carretero, M. I., & Pozo, M. (2008). En *Mineralogía aplicada: Salud y Medio Ambiente*. (págs. 195, 143-145). Madrid: Thomson.

- Chabazite-Ca Mineral Data*. (s.f.). Obtenido de Web mineral:
<http://webmineral.com/data/Chabazite-Ca.shtml#.V0dLVeT2bcc>
- Chen, X., Hadde, E., Liu, S., & Peng, Y. (2017). The effect of amorphous silica on pulp rheology and copper flotation. *Minerals Engineering*, 41-46.
- Clinoptilolite-Ca Mineral Data*. (s.f.). Obtenido de Web mineral:
<http://webmineral.com/data/Clinoptilolite-Ca.shtml#.V0dig-T2bcc>
- Corma, A., Martin Aranda, R. M., & Sanchez, F. (1990). Zeolites as base catalysts: Condensation of benzaldehyde derivatives with activated methylenic compounds on germanium-substituted faujasite. *J. Catal.*, 126, 192-198.
- Coronas Ceresuela, J. (2013). En *Química Básica para Ingenieros* (pág. 20). Zaragoza, España: Prensas de la Universidad de Zaragoza.
- Correa, D., Almirall, A., García, R., Delgado, J. A., de Aza, A., & Santos, L. A. (2013). Cementos Biomédicos de Fosfato Tricálcico Reforzados con Silicatos y Aluminatos de Calcio-Preparación, Caracterización y biodegradación. *IFMBE Proceedings*, 33, 100-103.
- Cortes H., H. F., Martinez Yepes , P. N., & Albeiro Valencia, H. (2006). *Fundamentos de Cristalografía*. Armenia, Quindío, Colombia: Elizcom.
- De Anda Flores, L. F. (2003). Cerro Prieto Power Station, Baja California Norte, México.
- De Santiago, C. (27 de Marzo de 2012). *FISISORCION NITROGENO*. Obtenido de Scribd.:
<https://www.scribd.com/doc/86917380/FISISORCION-NITROGENO>
- Di Paola, E. C. (1965). Heulandita Autigénica en formaciones mesozoicas de Neuquén en Río negro. *Revista de la asociación geológica de Argentina*, XX, 229-240.
- Difracción de rayos X*. (s.f.). Obtenido de icma Instituto de Ciencia de Materiales de Aragon:
<http://www.unizar.es/icma/divulgacion/pdf/pdfdifraccionrayos.pdf>
- Dorado Fernández, F. (1997). Tesis Doctoral. *Hidroisomerización de n-Butano sobre catalizadores bifuncionales.*, 4. Ciudad Real: Cuenca: Universidad de Castilla-La Mancha.
- Doula, M. K. (2007). Synthesis of a clinoptilolite–Fe system with high Cu sorption capacity. *Chemosphere*, 67(4), 731-740.
- Dwyer, J., & Dyer, A. (1984). *Zeolites an introduction*, 2, 237. Chemistry and Industry.
- Eglert, A. M., & Rubio, J. (2004). Characterization and enviromental application of a chilean natural zeolite. *Int. J. Miner. Process*, 75, 21-29.
- El microscopio de Fuerza Atómica*. (s.f.). Obtenido de Microscopio de fuerza Atómica:
http://www.sld.cu/galerias/pdf/sitios/histologia/el_microscopio_de_fuerza_atomica.pdf

Enstatite Mineral Data. (s.f.). Obtenido de Web mineral:

<http://webmineral.com/data/Enstatite.shtml#.V0ZUBOT2bcc>

Faujasite-Na Mineral Data. (s.f.). Obtenido de Web mineral:

<http://webmineral.com/data/Faujasite-Na.shtml#.V0dkQ-T2bcc>

Flérida Mejía, Z., Valenzuela García, J. L., Aguayo Salinas, S., & Meza Figueroa, D. (2009). Adsorción de Arsénico en Zeolita Natural pretratada con óxidos de Magnesio. *Int.Contam.Amb*, 25(4), 217-227.

Flores López, N. S., Castro Rosas, J., Ramírez Bon, R., Mendoza Córdova, A., Larios Rodríguez, E., & Flores Acosta, M. (2012). Synthesis and properties of crystalline silver nanoparticles supported in natural zeolite chabazite. *Molecular Structure*, 110-115.

Fogler, H. S. (2001). En *Elementos de ingeniería de las reacciones Químicas* (3 ed., pág. 584). México: Pearson Educación.

Forsterite Mineral Data. (s.f.). Obtenido de Web mineral:

<http://webmineral.com/data/Forsterite.shtml#.V0ZCOeT2bcc>

Gaëtan Motégut, Laure Michelin, Jocelyne Brendlé, Bénédicte Lebeau, & Joël Patarin. (2016). Ammonium and Potassium removal from swine liquid manure using clinoptilolite, chabazite and faujasite zeolites. *Journal of environmental management*, 167, 147-155.

Gianneto, P. G., Montes, R. A., & Rodríguez, I. G. (1990). En *Zeolitas: Características, propiedades y aplicaciones industriales* (2 ed., págs. 22-25). Caracas, Venezuela: Innovación Tecnológica.

Gómez Martín, J. M. (2001). *Síntesis, Caracterización y aplicaciones catalíticas de zeolitas básicas*, 19-21. Madrid: Universidad Complutense de Madrid. Facultad de Ciencias Químicas. Departamento de Ingeniería Química.

Granados Correa, F., Serrano Gómez, J., & Bonifacio Martínez, J. (2010). *Contribuciones del Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares al avance de la Ciencia y la Tecnología en México*. Obtenido de Síntesis y caracterización de materiales inorgánicos para ser empleados como adsorbentes de metales tóxicos y de interés nuclear: <http://www.inin.gob.mx/documentos/publicaciones/contridelinin/Cap%C3%ADtulo%2012.pdf>

Grupo de las zeolitas. (s.f.). Obtenido de UCLM:

http://www.uclm.es/users/higueras/MGA/Tema09/Tema_09_OtrosMin_1.htm

Gutiérrez Negrin, L., Maya Gonzalez, R., & Quijano León, J. L. (2010). *Current Status of Geothermics in Mexico*. Bali, Indonesia.

Gutiérrez Puente, H., & Rodríguez, M. (2000). Development history of Cerro Prieto. *Geothermal Resources Council Trans.*, 24, 427-431.

- Haklidiir, F. T., & Haklidiir, M. (2017). Fuzzy control of calcium carbonate and silica scales in geothermal systems. *Geothermics*, 230-238.
- Hernández, F. (s.f.). Historia de la Microscopía Electrónica. *Los primero microscopios electrónicos*.
- Heulandite-K Mineral Data*. (s.f.). Obtenido de Web mineral:
<http://webmineral.com/data/Heulandite-K.shtml#.V0dRROT2bcc>
- Huang, H., Xiao, X., Yan, B., & Yang, L. (2010). Ammonium removal from aqueous solutions by using natural Chinese (Chende) zeolite as adsorbent. *J. Hazard. Mater*, 175, 247-252.
- Hurlbut Jr, C. S. (1974). En *Manual de mineralogía de Dana* (2 ed.). España: Reverté S.A.
- Jakkula, V. S. (2005). *Synthesis of zeolites and their application as soil amendments to increase yield and potentially act as controlled release fertilizers. Thesis. University of wolverhampton, U.K.*, 273.
- Jiménez Cedillo, M. J. (2004). *Tesis: Caracterizació de minerales zeolíticos*, 22-14, 18. Toluca: Universidad Autónoma de Estado de México. Facultad de Química.
- Kesraoui-Ouki, S., Cheeseman, C. R., & Perry, R. (1994). Natural zeolite utilization un pollution control: a review of applications to metals effluents. *J.Chem.Tech.Biotech*, 59, 121-126.
- Klein, C., & Hurlbut, C. S. (2003). En *Manual de mineralogía* (4th ed., págs. 610,611). Barcelona: Reverté S.A.
- Laumontite Mineral Data*. (s.f.). Obtenido de Web mineral:
<http://webmineral.com/data/Laumontite.shtml#.V0deAeT2bcc>
- Leyva Ramos, R., Sánchez Castillo, M. A., Hernández Sánchez, M. V., & Guerrero Coronado, R. M. (2001). Remoción de metales pesados de solución acuosa por medio de clinoptilolitas naturales. *Rev. Int. Contam. Ambient.*, 17(3), 129-136.
- Lippmann, M. J., Truesdell, A. H., Rodríguez, M. H., & Pérez, A. (2004). Response of Cerro Prieto II and III (Mexico) to exploitation. *Geothermics*, 33, 229-256.
- Lizardite Mineral Data*. (s.f.). Obtenido de Web mineral:
<http://webmineral.com/data/Lizardite.shtml#.V0ZaZeT2bcc>
- López, E. A., & Solares, S. D. (2014). El microscopio de Fuerza Atómica: métodos y aplicaciones . *Revista 28 de la universidad del valle de guatemala*, 14-23.
- Manahan, S. E. (2007). En *Introducció a la química ambiental* (págs. 224,236). Barcelona: Reverté S.A.
- Márquez Canosa, E., Herrera Vasconcelos, T. N., & Gutierréz Duque, N. M. (2001). *Caractrerísticas fisicoquímicas de las Zeolitas naturales como medio filtrante*. Brasil: XXVII Congreso

Interamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental. Asociación Brasileña de Ingeniería Sanitaria y Ambiental; II-063.

Maubert, M. (2003). 3er congreso de zeolitas mexicanas.

Mebert, A. M., Baglolle, C. J., Desimone, M. F., & Maysinger, D. (2017). Nanoengineered silica: Properties, applications and toxicity. *Food and Chemical Toxicology*, 753-770.

Melgarejo, J.-c. (2003). En *Atlas de asociaciones minerales en lámina delgada* (Vol. 2, págs. 45, 339, 584). Barcelona: Universitat de Barcelona.

Método Sol-gel. (s.f.). Obtenido de Universidad de Cádiz: <http://www2.uca.es/grup-invest/geles/paginas/intro.html>

Microscopio Electrónico de Barrido (SEM). (s.f.). Obtenido de SEM_ICP: http://www.mty.itesm.mx/dia/deptos/im/m00-862/Lecturas/SEM_ICP.pdf

Microscopio Electrónico de Barrido. (27 de Septiembre de 2016). Obtenido de EcuRed: https://www.ecured.cu/Microscopio_electr%C3%B3nico_de_barrido#Peritaciones_Caligr.C3.A1ficas

Milton, R. M. (1959). *Patente nº 2.882.243*. US.

Mordenite Mineral Data. (s.f.). Obtenido de Web mineral: <http://webmineral.com/data/Mordenite.shtml#.V0d1WeT2bcc>

Natrolite Mineral Data. (s.f.). Obtenido de Web mineral: <http://webmineral.com/data/Natrolite.shtml#.V0dI1-T2bcc>

Nicasio Collazo, L. A. (s.f.). Método de difracción de rayos X. Guanajuato: Instituto de física de la universidad de Guanajuato.

Occelli, M. L., Schwering, G., Fild, C., Eckert, H., Auroux, A., & Iyer, P. S. (2000). Galliosilicate molecular sieves with the faujasite structure. *Microporous and Mesoporous Materials*, 34, 15-22.

Occelli, M. L., Eckert, H., Wölker, A., & Auroux, A. (1999). Crystalline galliosilicate molecular sieves with the beta structure. *Microporous and Mesoporous Materials*, 30, 219-232.

Ortiz, L. E. (2001). Criterios y especificaciones concernientes a la aexploración y valoración de minerales en la República Mexicana. Dirección de Recursos Minerales. Gerencia de Recursos Mineros.

Ostroumov, F. M., Ortiz, L. E., & Corona, C. P. (2003). *Zeolitas de México: Diversidad Mineralógica y aplicaciones*. Sociedad Mexicana de Mineralogía.

Paredes Melesio, R., Andres María, R., Osuna Ceja, E. S., Alamilla Gómez, P., & Mandujano Bueno, A. (Mayo de 2013). *Zeolita Natural: Alternativa ecológica y económica para la agricultura de temporal en México*. Celaya, Guanajuato.

Pennock, G. M., & Barnhoorn, A. (2001). EBSD of zeolites. *Journal of Materials Science Letters*, 1099-1101.

Phillipsite-Ca Mineral Data. (s.f.). Obtenido de Web mineral:
<http://webmineral.com/data/Phillipsite-Ca.shtml#.V0dPVuT2bcc>

Pineda Pineda, A. (2013). *Silicatos y Aluminosilicatos Mesoporosos*. Servicio de Publicaciones de la Universidad de Córdoba.

Poole Jr., C. P., & Owens, F. J. (2007). En *Introducción a la nanotecnología* (pág. 4). Barcelona, España: Reverté S.A.

Prehnite Mineral Data. (s.f.). Obtenido de Web mineral:
<http://webmineral.com/data/Prehnite.shtml#.V0ZDoOT2bcc>

Quartz Mineral Data. (s.f.). Obtenido de Web mineral:
<http://webmineral.com/data/Quartz.shtml#.V0ZtYuT2bcc>

Quero, E. (2007). 12 Virtudes del silicio. *Técnico Ambiental*.

Rayos X. (16 de Noviembre de 2016). Obtenido de EcuRed: https://www.ecured.cu/Rayos_X

Reséndiz González, M. C., & Castellón Uribe, J. (17-18 de Marzo de 2005). Encuentro de investigación en Ingeniería Eléctrica. *Microscopio de Fuerza Atómica*. Zacatecas: Centro de investigación en Ingeniería y Ciencias Aplicadas, CIICAp.

Rodríguez-Fuentes, Urbina de Navarro, C., Machado, F., Rivera M., A., & Gener, R. S. (2000). *Evaluación por M.E.B de la síntesis y modificación de clinoptilolita*. Cuba.

Rožić, M., Cerjan-Stefanović, Š., Kurajica, S., Vančina, V., & Hodžić, E. (2000). Ammoniacal nitrogen removal from water by treatment with clays and zeolites. *Water Research*, 34(14), 3675-3681.

Sánchez López, P. (2014). *Síntesis y estudio de sistemas bimetalicos Ag:Fe soportados en zeolitas MOR y FER*, 19-22. Ensenada, B.C., México: Universidad Autónoma de México. Posgrado en Ciencias e Ingeniería de Materiales. Instituto de Investigaciones en Materiales. Centro de Nanociencias y Nanotecnología.

Sánchez López, P. J. (Junio de 2014). *Síntesis y estudios de sistemas bimetalicos Ag:Fe soportados en zeolitas MOR y FER*. Ensenada, Baja California: Universidad Nacional Autónoma de México. Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales. Instituto de Investigaciones en Materiales. Centro de Nanociencias y Nanotecnología.

- Sandoval, M. E. (2000). En *Diagénesis de areniscas* (pág. 309). Caracas, Venezuela: Consejo de Desarrollo Científico y Humanístico.
- Sorrivas de Lozano, V., Morales, A., & Yañez, M. J. (2014). *Principios y Práctica de la Microscopía Electrónica*.
- Stilbite-Ca Mineral Data*. (s.f.). Obtenido de Web mineral: <http://webmineral.com/data/Stilbite-Ca.shtml#V0dcf-T2bcd>
- TEM: *Microscopía electrónica de transmisión*. (04 de Noviembre de 2012). Obtenido de <http://ssyf.ua.es/es/formacion/documentos/cursos-programados/2012/especifica/tecnicas-instrumentales-en-el-analisis-de-superficie/tem-sesion-12-noviembre.pdf>
- Tsitsishvili, G., Andronikashvili, T. G., Kirov, G. R., & Filizova, L. D. (1992). *Natural zeolites*. Inglaterra: Hellis Horwood.
- Uguina, M. A., Serrano, D. P., Ovejero, G., Van Grieken, R., & Camacho, M. (1994). Synthesis of titanium silicate-1 from an SiO₂-TiO₂ cogel using a witness impregnation method. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 27.
- Universitat Politècnica de València. (2012). Obtenido de Microscopia de fuerza atómica y efecto túnel: <http://www.upv.es/entidades/SME/info/753337normalc.html>
- Van Bekkum, H., Flanigen, E. M., Jacobs, P. A., & Jansen, J. (2001). Studies in surface science and catalysis. *Elsevier*, 137, 1-57.
- Vasconcelos, D. D. (s.f.). *Acceso, Manejo y aplicaciones del Microscopio Electrónico de Barrido de Emisión de Campo (Alta definición) con microanálisis de rayos X*. Obtenido de Microscopía Electrónica de Barrido de Emisión de Campo y Espectrometría de Dispersión de Energía de rayos X: [file:///C:/Users/Agustin%20Gonz%C3%A1lez/Desktop/Maestr%C3%ADa%202015\(AGUS\)/Referencias/MicroscopioElectronicoBarrido.pdf](file:///C:/Users/Agustin%20Gonz%C3%A1lez/Desktop/Maestr%C3%ADa%202015(AGUS)/Referencias/MicroscopioElectronicoBarrido.pdf)
- Velmurugan, P., Shim, J., Lee, K.-J., Cho, M., Lim, S.-S., Seo, S.-K., . . . Oh, B.-T. (2015). Extraction, characterization, and catalytic potential of amorphous. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*.
- Wairakite Mineral Data*. (s.f.). Obtenido de Web mineral: <http://webmineral.com/data/Wairakite.shtml#V0ZwOOT2bcc>
- Wu, P., Komatsu, T., Yashima, T., Nakata, S., & Shouji, H. (1997). Modification of mordenite acidity by isomorphous substitution of trivalent cations in the framework sites using the atom-planting method. *Microporous Materials*, 12, 25-37.

- Xianhui Bu, Pingyun Feng, Thurman, E. G., Dongyuan, Z., & Galen, D. S. (1998). Hydrothermal Synthesis and Structural Characterization of Zeolite-like Structures Based on Gallium and Alluminum Germanates. *J. American Chemical Society*, 120(51), 13389-13397.
- Zambrano, Y. J. (Junio de 2008). *Síntesis y caracterización de una zeolita del tipo MFI con incorporación de Ni por el método de sol-gel para el uso en la reducción catalítica selectiva de Nox*. Venezuela: Universidad de los andes. Facultad de Ciencias. Departamento de Química. Laboratorio de cinética y catálisis.
- Zoran, R., Hofmann, J. P., Upakul, D., Schüllli, T. U., Rohnke, M., Beale, A. M., & Weckhuysen, B. M. (2013). Intergrowth Structure and Aluminium Zoning of a Zeolite ZSM-5 Crystal as Resolved by Synchrotron-Based Micro X-Ray Diffraction Imaging. *Journal of the Gesellschaft Deutscher Chemiker*, 52(50), 13382–13386.