



**UNIVERSIDAD AUTONOMA DE BAJA CALIFORNIA**

**Facultad de Ciencias Químicas e Ingeniería**

**T E S I S**

**INCORPORACION DE ZEOLITA EN SISTEMA  
 $SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot MgO$**

**QUE PARA OBTENER EL TITULO DE**

**QUÍMICO INDUSTRIAL**

**PRESENTA**

**ELIA ALVERTA RAMÍREZ HERNANDEZ**

**Tijuana, B. C.**

**Mayo 2008**

**Universidad Autónoma de Baja California  
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS  
E INGENIERÍA**

FOLIO No. **163**

Tijuana, B.C.

C. ELIA ALVERTA RAMÍREZ HERNÁNDEZ

13 DE SEPTIEMBRE DE 2005

Pasante de QUÍMICO INDUSTRIAL

Presente

El tema de trabajo y/o tesis para su exámen profesional, en la

Opción TESIS

es propuesto, por el C. DR. GERARDO CÉSAR DÍAZ TRUJILLO Y/O DRA. NINA BOGDANCHIKOVA

quien será el responsable de la calidad de trabajo que usted presente, referido al tema  
**"INCORPORACIÓN DE ZEOLITA EN SISTEMA  $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgO}$ "**

el cual deberá usted desarrollar, de acuerdo con el siguiente orden:

- I.- INTRODUCCIÓN
- II.- GENERALIDADES
- III.- OBJETIVOS Y METAS
- IV.- MATERIALES Y MÉTODOS
- V.- RESULTADOS Y DISCUSIONES
- VI.- CONCLUSIONES
- VII.- BIBLIOGRAFÍA

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA  
DE BAJA CALIFORNIA



FACULTAD DE CIENCIAS  
QUÍMICAS E INGENIERÍA

DRA. NINA BOGDANCHIKOVA  
ASESOR EXTERNO

M.C. RUBÉN GUILLERMO SEPÚLVEDA  
MARQUÉS  
Sub-Director Secretario

DR. GERARDO CÉSAR DÍAZ TRUJILLO  
Asesor

MC. MARÍA EUGENIA PÉREZ MORALES

Directora

---

---

# INDICE

CONTENIDO	
<b>I. Introducción</b>	1
<b>II. Generalidades</b>	
2.1. Zeolitas.	4
2.1.1 Estructura.	4
2.1.2 Minerales zeolíticos.	7
2.1.3 Comparaciones de las estructuras de diferentes Zeolitas.	9
2.1.4 Propiedades fisico-químicas de Zeolitas.	11
2.1.4.1 Propiedades Químicas.	11
2.1.4.2 Propiedades de adsorción.	11
2.1.4.3. Clasificación de los depósitos zeolíticos.	12
2.1.5 Usos de las Zeolitas.	12
<b>III. Objetivos y Metas</b>	
3.1 Objetivo principal.	14
3.2 Objetivos específicos.	14
3.2.1 En orden inmediato.	14
3.2.2 En orden mediato.	14
3.3 Metas.	15
<b>IV. Materiales y Métodos</b>	
4.1 Materiales.	16
4.2 Métodos	16
4.2.1 Caracterización espectroscópica.	17
4.2.2 Difracción de Rayos X.	20
4.2.3 Microscopio Electrónico de Barrido (MEB)	25
<b>V. Resultados y Discusiones.</b>	
5.1 Caracterización espectroscópica UV-Vis.	28
5.1.1 Espectros de reflectancia difusa UV-Vis de muestras referencias.	28
5.1.1.1 Espectros experimentales.	28
5.1.1.2 Espectro analítico.	30
5.1.1.3 Espectros experimentales de reflectancia difusa UV-Vis de muestra referencia con TiO <sub>2</sub> con tratamiento térmico.	31
5.1.1.4 Comparación de los espectros experimentales de reflectancia difusa	32

---

---

UV-Vis de muestras referencias con y sin TiO <sub>2</sub> con tratamiento térmico.	
5.1.2 Espectros de reflectancia difusa UV-Vis de Zeolita mexicana.	33
5.1.2.1 Espectros experimentales.	33
5.1.2.2 Espectro analítico de reflectancia difusa UV-Vis de Zeolita mexicana con referencia.	34
5.1.2.3 Espectro experimental de reflectancia difusa UV-Vis de Zeolita mexicana mas referencia con TiO <sub>2</sub> .	36
5.1.2.4 Espectro analítico de reflectancia difusa UV-Vis de Zeolita mexicana mas referencia con TiO <sub>2</sub> .	37
5.1.3 Espectro de reflectancia UV-Vis de Zeolita cubana.	39
5.1.3.1 Espectro experimental de reflectancia difusa UV-Vis de las muestras de Zeolita cubana.	39
5.1.3.2 Espectro analítico de reflectancia difusa UV-Vis de Zeolita cubana con referencia.	40
5.1.3.3 Espectro experimental de reflectancia difusa UV-Vis de Zeolita cubana mas referencia con TiO <sub>2</sub> .	42
5.1.3.4 Espectro analítico de reflectancia difusa UV-Vis de Zeolita cubana mas referencia con TiO <sub>2</sub> .	43
5.1.4 Espectro de reflectancia UV-Vis de Zeolita cubana.	45
5.1.4.1 Espectros experimentales.	45
5.1.4.2 Espectro analítico de reflectancia difusa UV-Vis de Zeolita boliviana con referencia.	46
5.2 Comparación de espectros de muestras con y sin agente nucleante (TiO <sub>2</sub> )	48
5.2.1 Zeolita Mexicana	48
5.2.2 Zeolita Cubana	49
5.2.3 Zeolita Boliviana	50
Caracterización mineralógica.	51
5.3 Caracterización microestructural	55
<b>VI. Conclusiones.</b>	<b>57</b>
<b>VII. Bibliografía.</b>	<b>59</b>

---

## **AGRADECIMIENTOS**

A mis padres **Maximiliano Ramírez Blas y Josefina Hernández Ortiz** les agradezco de todo corazón el gran esfuerzo realizado, así como el haberme brindado la oportunidad de formarme moral y profesionalmente ya que sin ellos no hubiera sido posible.

A mis Hermanos **Juan, Felicitas y Paulina** por el apoyo brindado en desarrollo de este proyecto.

Deseo agradecer profundamente a mis maestros y asesores **Dr. César Díaz Trujillo y Dra. Nina Bogdanchikova** por la paciencia y el valioso apoyo brindado para llevar a término este proyecto.

---

---

---

## **AGRADECIMIENTOS INSTITUCIONALES**

Se contó con apoyo financiero de la **Universidad Autónoma de Baja California a través de la Dirección de Investigación y Postgrado** y del **Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología** mediante una **Beca**, dentro de programa de apoyo para investigación, así como al Centro de Ciencias de la Materia Condensada, por lo cual se desea expresar agradecimiento.

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,
- Generar grupo de investigadores multidisciplinarios dentro del **Cuerpo Académico de Química Aplicada** a fin de logran un avance mas acelerado en el proceso de caracterización aplicando técnicas utilizadas dentro del proceso de análisis de materiales.
- A la fecha, se cuenta con una **colaboración interinstitucional e internacional** donde participan; Argentina, Bolivia, Brasil, Cuba y España dentro de un **anteproyecto de Red** a presentarse en futuro mediato a programa de CYTED, y con la Unión Europea; España, Francia, Grecia, Inglaterra, Italia, Polonia y Portugal, dentro de las acciones del Cuerpo Académico de Química Aplicada, lo que viene a ratificar la continua colaboración existente, llevando su integración a un **anteproyecto de Red Nacional** con miembros del **Consortio de Universidades Mexicanas**.

Se desea hacer patente el agradecimiento a **Ing. Israel Gradilla Martínez y M.C. Eloisa Aparicio Ceja** por el apoyo brindado en soporte técnico en la caracterización mineralógica y morfológica por medio de Difracción de Rayos X y Microscopía Electrónica de Barrido.

---

---

## **1. Introducción**

El primer intento conocido de modificar el vidrio para transformarlo enteramente en un material cristalino, fue realizado hace ya mas de dos siglos por el químico francés Reamur. Sus experimentos consistieron en llenar botellas con una mezcla de arena y yeso, colocarlas envueltas y calentar el conjunto al rojo, manteniendo la temperatura durante determinado tiempo.

De esta forma se obtuvo un material de aspecto porcelánico completamente cristalizado sin dar nombre. Cronológicamente, se puede indicar por fecha el nacimiento del material vitrocerámico, en 1930, científicos de la antigua Unión Soviética estudiaron la posibilidad de utilizar rocas naturales para obtener vidrios cristalizados, posteriormente en 1955, Lungu y Popescu investigaron el proceso de cristalización homogénea del vidrio para obtener un material no transparente de aspecto porcelánico y finalmente en 1957, Stookey trabajando para la Corning Glass Works obtuvo la primera patente para un material que define con el nombre de vitrocerámico, siendo en esta fecha la que habla de este nuevo material, comercialmente se registra como Pyroflam y en 1964 Mc Millan edita el 1º libro sobre materiales vitrocerámicos.

Entre los años 1960 -1975 tiene lugar un importante desarrollo en la investigación y comercialización de los materiales vitrocerámicos, que es seguida por un declive entre los años 1975 -1985 que coincide con el auge de la cerámica avanzada y de los superconductores. Desde 1985 ha presentado un relanzamiento en el estudio de estos materiales, desarrollándose nuevas formas de procesado y aplicaciones .

Los materiales vitrocerámicos son sólidos policristalinos que contienen una fase vítrea residual, preparados por fusión y cristalización controlada de un vidrio. El concepto de cristalización controlada de un vidrio indica la separación de una fase cristalina desde la fase vítrea, en forma de pequeños cristales. El numero de cristales, su velocidad de crecimiento y el tamaño final de los mismos son controlados por un tratamiento térmico adecuado .

El proceso de preparación de materiales vitrocerámicos consta de las siguientes etapas: Selección y mezcla de materias primas, Fusión del vidrio, Moldeado del vidrio, Nucleación y cristalización controlada, las tres primeras etapas son muy similares o incluso iguales a las que tienen lugar en el proceso normal de obtención de un vidrio, en cambio la etapa de cristalización controlada, es específica para la producción de materiales vitrocerámicos.

Las materias primas utilizadas en la industria del vidrio son también para la producción de materiales vitrocerámicos. La pureza requerida para el vitrocerámico final va a ser proporcionada por la pureza de las materias primas iniciales. Las especificaciones de calidad de las materias primas pueden ser varias desde las requeridas para la industria de semiconductores, para la preparación de vidrio óptico o para un vitrocerámico de residuos. Las impurezas y aditivos tienen que ser siempre considerados ya que pueden actuar como agentes nucleantes, pequeñas cantidades de aditivos pueden tener un efecto considerable en el curso de la cristalización y en las propiedades finales de los materiales vitrocerámicos. Además de las materias primas normalmente utilizadas en la industria del vidrio, materiales alternos son utilizados frecuentemente, como por ejemplo para introducir  $\text{Li}_2\text{O}$  se utiliza Petalita natural o Espodumena, rocas como basalto, toba y granito (por ejemplo en la producción de petrokrystons), residuos industriales son en ocasiones utilizados para la producción de materiales vitrocerámicos, así escorias metalúrgicas en la producción de slagsitall en USSR (40 -70% de escoria) y slagkrystons en Checoslovaquia. Las escorias son modificadas con adición de arena, arcilla y sulfatos con el fin de obtener la composición adecuada. Otro residuo industrial utilizado son las cenizas volantes por su elevado contenido en  $\text{TiO}_2$ .

En la preparación de la mezcla de materias primas deben seguirse los mismos principios que en el proceso de vidrios. Es necesario prestar atención a la homogeneidad de la muestra ya que deshomogeneidades en el vidrio pueden originar defectos ópticos que son mucho más relevantes en el producto cristalizado que en el vidrio original. Las composiciones para la obtención de materiales vitrocerámicos suelen contener componentes que son añadidos en pequeñas proporciones, estos

componentes deben ser pesados cuidadosamente, especialmente los agentes nucleantes. Cuando se utilizan residuos o materias primas naturales es más difícil la preparación de la mezcla ya que la composición de las materias primas varía considerablemente. Para refinar y dependiendo del tipo de vidrio se añaden agentes afinantes como  $\text{As}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , sulfatos, fluoruros, etc.

Para la fusión de vidrio en la obtención de materiales vitrocerámicos, varios tipos de hornos industriales pueden ser utilizados como son los balsa, tanques o de fusión en continua. La velocidad de calentamiento y la temperatura de fusión depende de varios factores como la calidad de la mezcla de materias primas, la construcción del horno y finalmente de la composición del vidrio. Especial importancia tiene el contenido de  $\text{SiO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  así como la relación entre ellos ya que si el contenido de estos óxidos aumenta, también lo hace la temperatura de fusión del vidrio. Por ejemplo, materiales vitrocerámicos basados en el sistema  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-(MgO-Na}_2\text{O)}$  tiene una temperatura de fusión entre  $1400\text{-}1500^\circ\text{C}$  cuando la suma de  $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 = 62 - 74\%$ . La temperatura de fusión de materiales del sistema  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O}$  depende principalmente del contenido de  $\text{Li}_2\text{O}$ , así para un contenido de  $3\text{-}4\%$  de  $\text{Li}_2\text{O}$  y  $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 = 82 - 84\%$  la temperatura es de  $1600^\circ\text{C}$ , cuando  $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 \geq 85\%$ , la fusión debe llevarse a cabo a una temperatura de  $1650^\circ\text{C}$  o incluso mayor, lo que supone que la etapa de refinado es muy difícil debido a la elevada viscosidad del fundido.

## 2. Generalidades

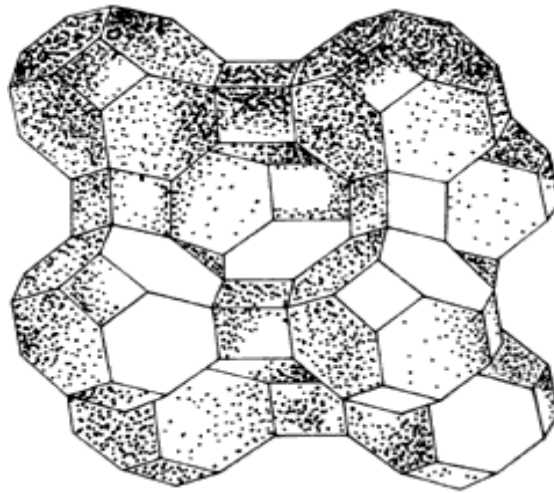
### 2.1. Zeolitas

#### 2.1.1. Estructura

El término "**zeolita**" fue utilizado inicialmente para designar a una familia de minerales naturales que presentaban como propiedades particulares el intercambio de iones y la desorción reversible de agua. Esta última propiedad dio origen al nombre genérico de zeolita, el cual deriva de dos palabras griegas, zeo: que ebulle, y lithos: piedra.

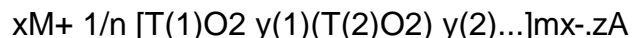
Las zeolitas son una familia de minerales aluminosilicatos hidratados altamente cristalinos, que al deshidratarse desarrollan, en el cristal ideal, una estructura porosa con diámetros de poro mínimos de 3 a 10  $\text{Å}$ . Están compuestas por aluminio, silicio, sodio, hidrógeno, y oxígeno. La estructura cristalina está basada en las tres direcciones de la red con  $\text{SiO}_4$  en forma tetraédrica con sus cuatro oxígenos compartidos con los tetraedros adyacentes. La estructura presenta canales y cavidades de dimensiones moleculares ocupadas por iones grandes y moléculas de agua con gran libertad de movimiento que permiten el cambio iónico y la deshidratación reversible de agua u otros adsorbatos y sales.

Este tipo de estructura microporosa hace que las zeolitas presenten una superficie interna extremadamente grande en relación a su superficie externa. La microporosidad de estos sólidos es abierta y la estructura permite la transferencia de materia entre el espacio intracristalino y el medio que lo rodea. Esta transferencia es limitada por el diámetro de los poros de la zeolita ya que sólo podrán ingresar o salir del espacio intracristalino aquellas moléculas cuyas dimensiones sean inferiores a un cierto valor crítico, el cual varía de una zeolita a otra. En la Figura 1 se presenta una estructura de un material zeolítico.



**Figura 1. Estructura de una zeolita**

La fórmula química de la celda unitaria puede escribirse:



En donde: M=un catión de valencia n ( $x > 0$ ), T=T(1), T(2), ...: elementos del esqueleto cristalino, A: agua, moléculas diversas, pares iónicos ( $z > 0$ )

En las zeolitas más comunes, T representa a los elementos de silicio y aluminio. Siendo el aluminio trivalente, los tetraedros  $\text{AlO}_4$  inducen cargas negativas en la estructura las cuales son neutralizadas por cationes de compensación intercambiables. Estos cationes junto con las moléculas de agua se encuentran ocupando el espacio

intracrystalino de estos silicoaluminatos. La fórmula química por celda unitaria puede escribirse:  $\text{Mx/n}[(\text{AlO}_2)_x (\text{SiO}_2)_y] \cdot m\text{H}_2\text{O}$ , en donde: M=es un catión de valencia n, m=el número de moléculas de agua, x=indica el número de tetraedros por celda unitaria.

Si se considera el número de átomos de oxígeno que forman los anillos o poros por los cuales se penetra al espacio intracrystalino, las zeolitas pueden clasificarse en zeolitas de poro extragrande (0 a 9<sup>o</sup>A), zeolitas de poro grande (6 a 9 A), zeolitas de poro mediano (5 a 6 A), y zeolitas de poro pequeño (3 a 5 A) dependiendo de que el acceso al interior de los mismos se realice a través de anillos de 18, 12, 10 u 8 átomos de oxígeno, en la Tabla 1, se ofrece la clasificación de Zeolitas conforme al tamaño de poro que presentan.

**Tabla 1. Clasificación de las zeolitas respecto al tamaño de los poros**

<b><i>Zeolitas</i></b>	<b><i>Tamaño de poros</i></b>	<b><i>Átomo de O que forman la abertura</i></b>	<b><i>Diámetro de poro, Å</i></b>
MCM-9, VPI-5	extragrande	18	9
Y, a, β	grande	12	6 a 9
ZSM-5, ZSM-11	mediano	10	5 a 6
Heroinita, A	pequeño	8	3 a 5

Las principales características; Diámetro de poro: 2 a 12 A, Diámetro de cavidades: 6 a 12 A, Superficie interna: varios cientos de m<sup>2</sup>/g, Capacidad de intercambio catiónico: 0 a 650 meq/100 g, Capacidad de adsorción: < 0.35 cm<sup>3</sup>/g, Estabilidad térmica: desde 200° hasta más de 1000°C.

En la Figura 2 se presenta el diagrama de flujo que permite seguir el proceso de formación de material zeolítico en la naturaleza.

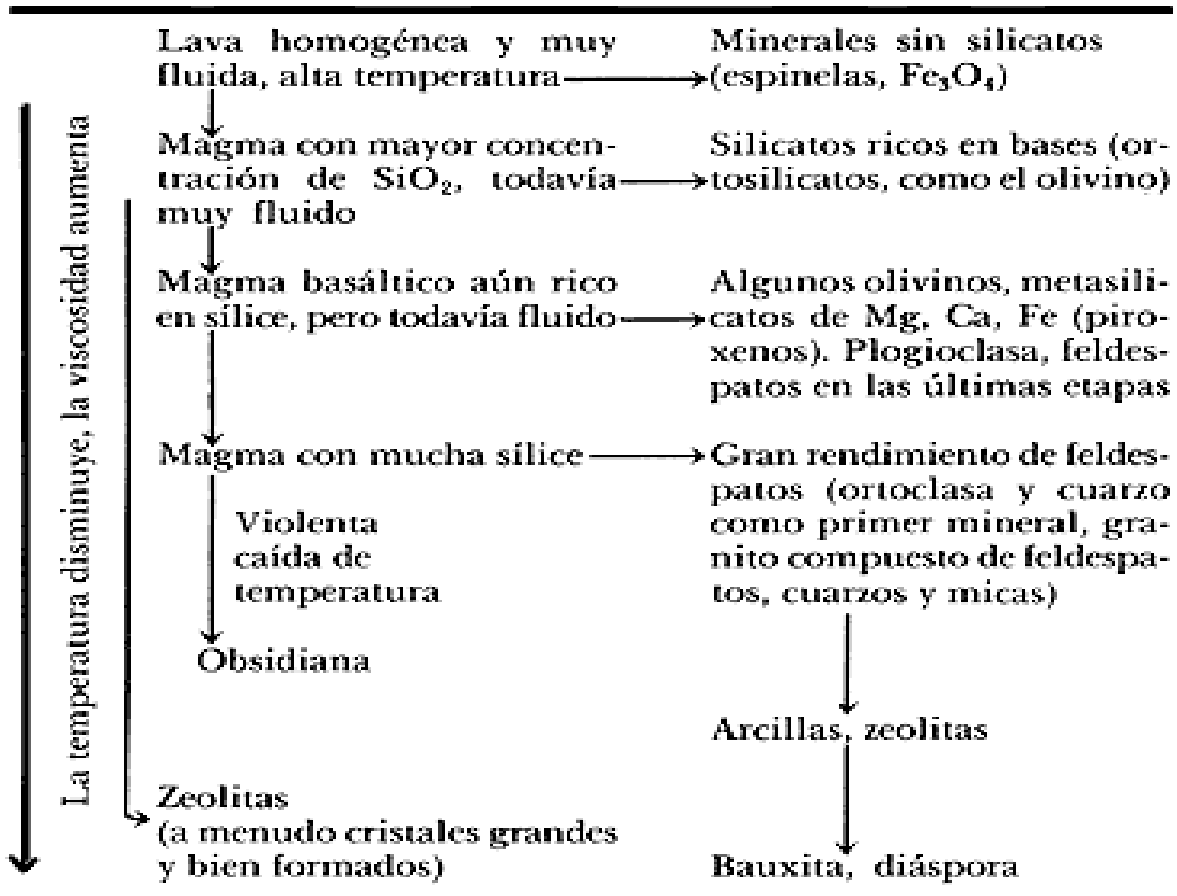


Figura 2 . Formación de las zeolitas en la naturaleza

### 2.1.2. Minerales zeolíticos

Entre los minerales naturales se pueden mencionar estructuras tipo zeolitas como clinoptilolita, heroinita, natrolita, y chabazita. En la tabla 2 se mencionan algunos tipos de zeolitas así como su fórmula, podemos llevar a cabo comparaciones sobre el número de aluminio, silicatos, así como diferencias en los iones que forman la estructura, como por ejemplo: Fe, Na, o algún otro ión, así mismo en las Figuras 3 y 4 se presenta la zona de ubicación de principales zonas zeolíticas ubicadas en la República Mexicana.

Tabla 2. Fórmula y nombre de diferentes zeolitas

<i>Mineral</i>	<i>Fórmula</i>
Natrolita	$\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Chabazita	$\text{CaAl}_2\text{Si}_4\text{O}_{12} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Heulandita	$\text{CaAl}_2\text{Si}_7\text{O}_{18} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Estilbita	$\text{NaCa}_2\text{Al}_5\text{Si}_{13}\text{O}_{36} \cdot 14\text{H}_2\text{O}$
Analcima	$\text{NaAlSi}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Laumontita	$\text{CaAl}_2\text{Si}_4\text{O}_{12} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Clinoptilolita	$(\text{Na}, \text{K}, \text{Ca})_{2-3}\text{Al}_3(\text{Al}, \text{Si})_2\text{Si}_{13}\text{O}_{36} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
Mordenita	$(\text{Ca}, \text{Na}_2, \text{K}_2)\text{Al}_2\text{Si}_{10}\text{O}_{24} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
Tetranatrolita	$\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

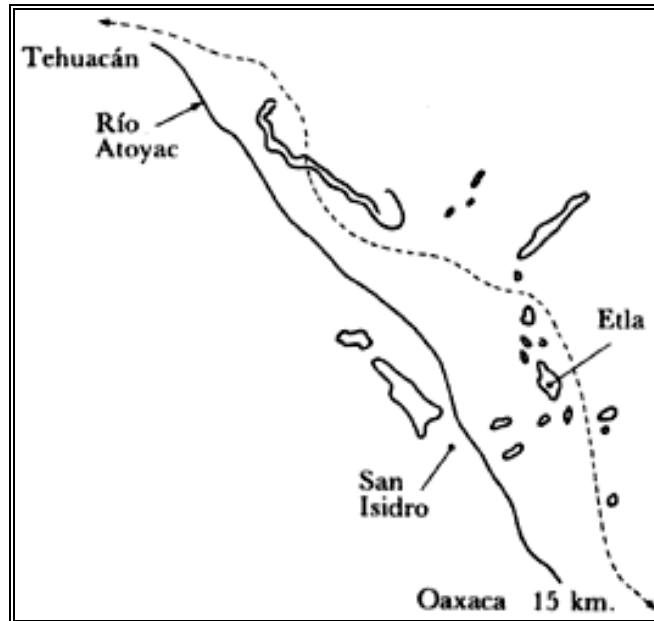
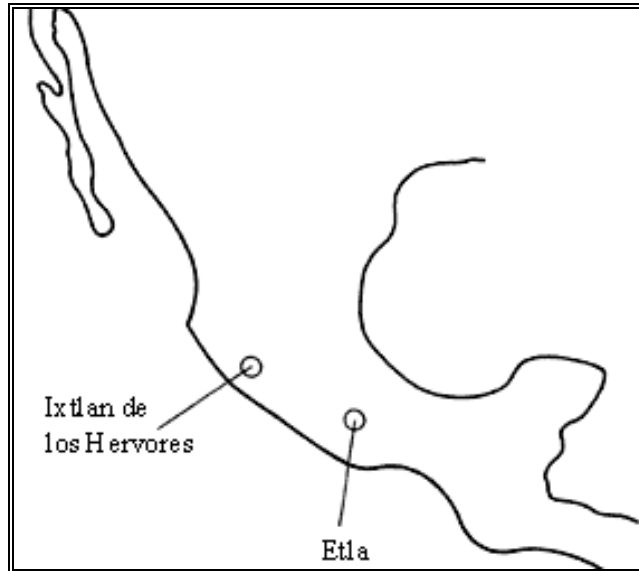


Figura 3. Yacimientos de zeolitas en la zona de etla, Oaxaca (1978).



**Figura 4. Yacimientos de zeolitas en la República Mexicana**

### **2.1.3. Comparaciones de las estructuras de diferentes zeolitas**

Existen diferencias entre las distintas variedades de zeolitas, al comparar con respecto a sus estructuras porosas, la heroinita y clinoptilolita tienen un diámetro de poro mayor a la mordienita, como se puede observar en las Figuras 4 y 5., además de encontrarse la estructura, también cuenta con los diámetros de la celda; en la Figura 4. se muestra la estructura de la zeolita ZMN-5 sus poros son geoméricamente parecida a mordienita, heroinita y clinoptilolita y en la Figura 5 se observa le estructura geométrica de las zeolita ZMN-11 y ZMN-5 que cuentan con una geometría definida.

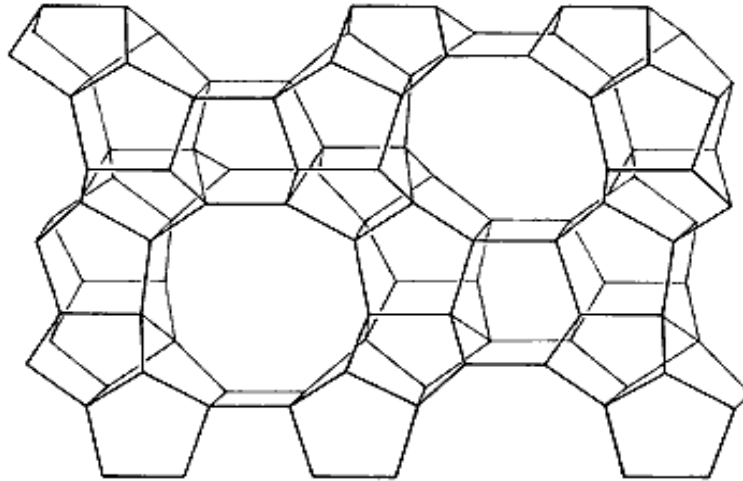


Figura 5. Estructura de una zeolita ZSM-5.

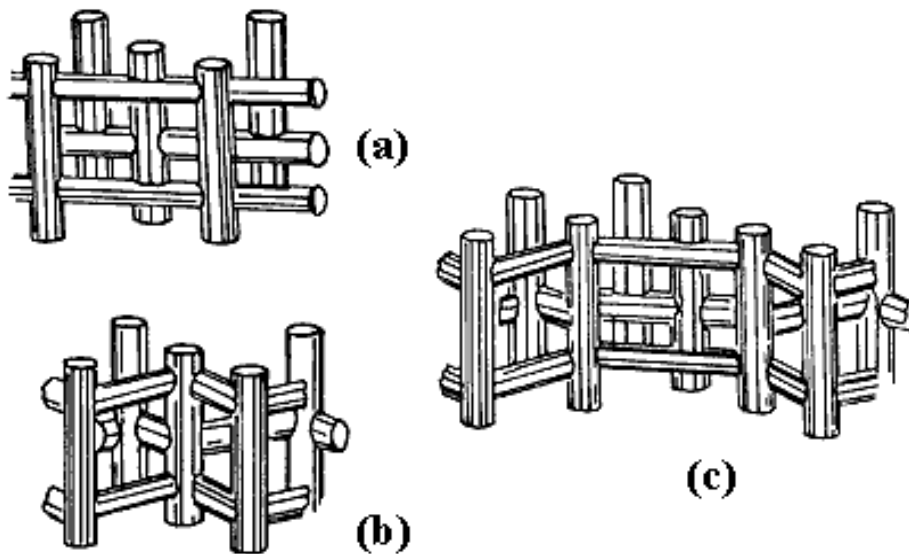


Figura 6. Esquema de la estructura porosa de zeolitas pantasil: (a) ZSM-11; (b) variante intermedia; (c) ZSM

## **2.1.4 Propiedades físico- químicas de zeolitas**

Las zeolitas son caracterizadas por las siguientes propiedades: alto grado de hidratación, baja densidad y un gran volumen de vacíos cuando es deshidratado, la estabilidad de su estructura cristalina cuando se deshidrata, las propiedades de intercambio del catión, presenta canales moleculares uniformes clasificados en los cristales deshidratados, por su habilidad de absorber gases y vapores y por sus propiedades catalíticas.

### **2.1.4.1. Propiedades químicas**

Las aplicaciones de las zeolitas naturales hacen uso de uno o más de sus propiedades químicas, que generalmente incluye el intercambio de iones, adsorción o deshidratación y rehidratación. Estas propiedades están en función de la estructura del cristal de cada especie, y su estructura y composición catiónica

### **2.1.4.2. Propiedades de adsorción**

La estructura microporosa de las zeolitas les proporciona un alta superficie específica. estando además los canales y/o cavidades distribuidos uniformemente, lo que permite adsorber selectivamente moléculas de distintos tamaños en función de las dimensiones de los canales.

Las zeolitas cristalinas son los únicos minerales adsorbentes. los grandes canales centrales de entrada y las cavidades de las zeolitas se llenan de moléculas de agua que forman las esferas de hidratación alrededor de dos cationes cambiables.

Si el agua es eliminada y las moléculas tienen diámetros seccionales suficientemente pequeños para que estas pasen a través de los canales de entrada entonces son fácilmente adsorbidos en los canales deshidratados y cavidades centrales.

Las moléculas demasiado grande no pasan dentro de las cavidades centrales y se excluyen dando origen a la propiedad de tamiz molecular una propiedad de las zeolitas.

Todas las zeolitas son consideradas como tamices moleculares, que son materiales que pueden absorber selectivamente moléculas en base a su tamaño, pero no todos los tamices moleculares son considerados como zeolitas, ya que también el carbón activado, las arcillas activadas, la alúmina en polvo, y la sílice en gel se reconsideran como tamices moleculares.

#### **2.1.4.3 Clasificación de depósitos zeolíticos**

Basándose en el marco geológico de las zeolitas, mineralogía y génesis, depositas de zeolitas han sido clasificados en los siguientes tipos:

I - Sistema cerrados.- Depósitos formados por materiales volcánicos en sistemas hidrológicamente cerrados, sistemas salinos- alcalinos.

II - Sistemas abiertos.- Son depósitos formados en sistemas hidrológicamente abiertos. Logos de agua dulce.

III - Metamórficos boriales.- Depósitos formados por bajo grado de metamorfismo burial.

IV - Hidrotermales.- Depósitos formados por sistemas hidrotermales o por la actividad de brotes calientes.

V - Marítimas profundos.- Depósitos formados por un medio marítimo profundo.

VI - Zonas erosionadas por la interperie.- Depósitos formados en tierras, más comúnmente de materiales volcánicos.

#### **2.1.5. Usos de las zeolitas**

El uso fundamental de las zeolitas naturales son: Control ambiental, Materiales de la construcción y en Agricultura.

La roca zeolítica natural en forma de grava y polvo se utiliza en los procesos de filtración y floculación del agua, la mejoría consistió en la adición de una capa de clinoptilolita natural a la arena sílice filtrante, los quistes de Giardia lambia se fueron retenidos por la zeolita. En el área veterinaria también son utilizadas como por ejemplo en la nutrición de animales, la clinoptilolita da eficiencia en el desarrollo del ganado

haciendo decrecer el agua amoniacal en el sistema digestivo, que resulta provechoso para el desarrollo del ganado. En la agricultura como acondicionador y fertilizante de suelos. El empleo de zeolitas naturales en la acuicultura se bada fundamentalmente en la eliminación de amonio en las peceras o acuarium domésticos.

En catálisis se utiliza como catalizador o soporte de catalizador y en procesos industriales de refinación, petroquímica y química fina, utilizan catalizadores a base de zeolitas. El reemplazo de catalizadores convencionales por zeolitas en numerosos procesos es debido a mejoras en la actividad y en la selectividad. Estas mejoras están relacionadas a una mayor acidez y a estructuras cristalinas, que por el tamaño de sus poros ejercen una selectividad geométrica o de forma. La incorporación a una zeolita de iones plata, zinc, cobre o níquel, metales que presentan una acción oligodinámica a ésta actividad microbicida o antibacteriana, que puede ser utilizada en la formulación de cosméticos y medicamentos, para la eliminación de bacterias y hongos que producen enfermedades infecciosas al hombre. La zeolita actúa sólo como un portador del metal, y sus propiedades de intercambio iónico determinan la liberación controlada del metal

### **3. Objetivos y Metas**

#### **3.1. Objetivo Principal**

La preparación de materiales vítreos del sistemas vitrocerámicos tradicionales:  $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgO}$ , con fases cristalinas: conformadas de Silicato de Aluminio y Magnesio predominantemente y aquellas principales que se involucren dentro de su red. Con la variante de utilizar como fuente de materia prima, material zeolítico de tres países ( Mexicana, Cubana y Boliviana), principalmente como fuente alterna de sílice. Así, se pretende el buscar una alternativa en materia prima para la elaboración de materiales que puedan ser aplicados ya sea como materiales vitrocerámicos.

#### **3.2. Objetivos específicos**

##### **3.2.1. En orden inmediato**

- a) Llevar a cabo la identificación y caracterización cualitativa de elementos presentes en las Zeolitas de partida.
- b) Investigar y diseñar formulaciones de los sistemas  $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgO}$ .
- c) Preparación de materiales muestra utilizando como fuente de materia prima de grado reactivo ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ).
- d) Identificar la zona de formación que presenta desvitrificación.
- e) Caracterización de los materiales obtenidos a nivel mineralógico y microestructural de las zonas generadas.
- f) Analizar y evaluar el efecto originado por la incorporación de zeolita desde el punto de vista de crecimiento o abundancia de cristales.
- g) Proponer la posible aplicación tecnológica de los materiales obtenidos.

### **3.2.2. En orden mediato:**

- a) Procediendo con los objetivos mediatos, se tiene el de presentar alternativas para su industrialización ya sea en materia prima o el proyecto en sí, de tipo tecnológico.
- b) Dentro del campo de investigación, se abren las puertas para el estudio de los materiales Vitrocerámicos así como de variedad dentro de los materiales vítreos de alta tecnología utilizando este tipo de recursos natural (Zeolitas).

### **3.3. Metas**

- a) Obtener una variedad de productos Vitrocerámicos del sistema  $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgO}$  utilizando como materia prima zeolitas naturales.
- b) Continuar la investigación realizada a partir de 1999 que se inició en la Universidad Autónoma de Baja California en el laboratorio de desarrollo de materiales en la Facultad de Ciencias Químicas e Ingeniería.
- c) Posteriormente, se espera fortalecer la investigación realizada hasta hoy, por medio del fortalecimiento de un área terminal de la maestría en el área de investigación y desarrollo de materiales.
- d) Seguir difundiendo la investigación a nivel nacional e internacional con publicaciones y participaciones en congresos.

- e) Formación de recursos humanos que permitan promover la investigación en el área de materiales Vitrocerámicos.

## **4. Materiales y métodos**

### **4.1. Materiales**

Se empleo un método tradicional de preparación de materiales vitrocerámicos, El procedimiento que se ensaya pretende obtener una variedad de productos vítreos del sistema  $5\text{SiO}_2 \cdot 2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$  (Cordierita) Utilizando como materia prima zeolitas naturales de tres países, México, Bolivia y Cuba.

Se preparo de la muestra referencia, se pesaron  $\text{SiO}_2$  (23.20g),  $\text{Al}_2\text{O}_3$ (15.69g),  $\text{MgCO}_3$ (6.2g), se mezclaron y homogeneizaron utilizando isopropanol como solvente, el cual posteriormente s e evapora.

Posteriormente se procede a preparar las diferentes formulaciones de materiales utilizando como materia prima adicional material zeolítico Mexicana de la cual se pesaron 25.65g, y se mezcla con una cantidad similar a la referencia;  $\text{SiO}_2$  (23.20g),  $\text{Al}_2\text{O}_3$ (15.69g),  $\text{MgCO}_3$ (6.2g), y se procede a homogeneización utilizando como solvente alcohol. Posteriormente se lleva a cabo un tratamiento térmico; 900 °C/60 min. + 1450 °C/120 min. + 1000 °C/30 min. + 900 °C/240 min a una velocidad de calentamiento y enfriamiento de 2 °C/min.

Se lleva a cabo un proceso similar para elaborar material en donde se sustituye Zeolita Mexicana por material similar proveniente de Cuba y Bolivia.

Se elabora un numero similar de materiales bajo la misma cantidad de materias primas, pero incluyendo como agente nucleante al  $\text{TiO}_2$ .

## **4.2. Métodos de caracterización de muestras**

La determinación de las especies que se produjeron debido a la reducción térmica de las propiedades Químicas, Físicas y Tecnológicas de los materiales zeolíticos, resulta esencial para interpretar el comportamiento y delimitar las aplicaciones de dichos materiales. El disponer de una caracterización microestructural completa requiere de múltiples y variados aspectos, como son: el tipo de elementos de que está constituido el material, el estado de oxidación, la naturaleza y la intensidad de su enlace, su índice de coordinación, el grado de orientación reticular, la posible existencia de heterogeneidades y su composición, el nivel de homogeneidades químicas y la distribución de los distintos componentes, el estado de la superficie y sus posibles alteraciones, el tamaño de grano, temperaturas de fusión y/o de sinterización lo más exacto posible, etc.

Dado que no existe un método específico para estudiar los materiales del tipo zeolítico que pueda aportar esta serie de datos simultáneamente, es necesario recurrir a un conjunto de técnicas instrumentales que permitan obtener resultados para hacer un análisis y posterior evaluación del material elaborado. Dado que en este caso el campo de investigación es amplio y variado, para una caracterización más completa de los materiales obtenidos para evaluar la calidad y aplicaciones de estos materiales se han determinado:

- A) Caracterización Espectroscópica,
- B) Caracterización Microestructural.

### **4.2.1. Caracterización Espectroscópica**

La absorción de radiación ultravioleta y visible (UV-Visible) encuentran extensa aplicación cuantitativa y cualitativa<sup>4</sup>. Este proceso de absorción de energía se lleva a cabo en dos etapas: la primera es una excitación electrónica, que lleva a una absorción de energía.

Las longitudes de onda en las que ocurre esta absorción dependen de la fuerza con la que están unidos los electrones a la molécula, es decir del enlace. La segunda es cuando la especie se relaja, es decir emite de alguna forma la energía, esto se puede representar en calor, reemisión de radiación fluorescente o fosforescente, reacción fotoquímica<sup>2,3</sup>.

Los tres tipos de transiciones electrónicas mas importantes son:

- ? Electrones ?  $\rightarrow \pi^*$ , ?  $\rightarrow \pi^*$ , n  $\rightarrow \pi^*$ , n  $\pi \rightarrow \pi^*$
- ? Electrones d y f
- ? Electrones de transferencia de carga

El efecto de la conjugación de cromóforos se debe a que los electrones  $\pi$  están deslocalizados por conjugación y por lo tanto esto implica cuatro o mas centros atómicos, por lo que este efecto de deslocalización es rebajar el nivel de energía del orbital  $\pi^*$  y así es como se le da un carácter antienlazante menor, y la absorción máxima se desplaza a longitudes de onda mas largas<sup>2,4</sup>. Auxocromo es un grupo funcional que no absorbe por si solo en la región del UV, pero que tiene el efecto de desplazar los picos de los cromóforos hacia longitudes de onda largas además de aumentar sus intensidades, los sustituyentes auxocromicos tiene al menos un par de electrones n, los cuales son capaces de interaccionar con los electrones  $\pi$  del anillo<sup>2</sup>. Absorción de metales de la primera y segunda serie de transición. Los iones y complejos de los 20 elementos de estas series de transición tienden a absorber radiación visible en uno, sino en todos, sus estados de oxidación, sus bandas de absorción son anchas y son influenciadas fuertemente por los factores químicos del entorno<sup>2</sup>. Las características espectrales de los metales de transición implican transiciones electrónicas entre los niveles de energía de los orbitales d, existen dos teorías que pretenden dar una explicación a este comportamiento<sup>2,4</sup>, que son :

- ? Teoría del campo cristalino
- ? Modelo orbital-molecular

La relación que existe entre la absorción de radiación y la longitud de la trayectoria a través del medio absorbente fue formulada primero por Bouguer en (1729), aunque

algunas veces se le atribuye a Lambert (1768)<sup>4</sup>. La energía de la radiación transmitida disminuye en forma exponencial al aumentar en forma aritmética el espesor del medio absorbente<sup>3</sup>. En 1859 Beer formulo la relación entre la concentración de la especie absorbente y el grado de absorción<sup>3</sup>. La ley de Beer es análoga a la ley de Bouguer al describir una disminución exponencial de la energía radiante transmitida con un incremento aritmético en la concentración. La ley de Beer se aplica solo para radiación monocromática y en donde la naturaleza de la especie absorbente permanece constante en el rango de concentración<sup>3,4</sup>.

El análisis de muestras por espectroscopía UV-Visible se realiza en el intervalo de 200-350 nm donde se registra la radiación de UV a 350-800 nm en la región del visible. El instrumento que se utiliza es Cary-300 SCAN, con accesorio de reflectancia difusa para manejo de muestras sólidas.

Este instrumento es muy sensible, por lo que se recomienda evitar golpes bruscos al espectrofotómetro o a la superficie donde esta, porque pueden causar desvíos en la señal espectral.

El espectrofotómetro de doble haz, contiene dos fuentes de radiación de luz visible lámpara de tungsteno, la cual opera a una temperatura cerca de los 3000 °C y produce radiación útil dentro del rango de 325 – 850 nm<sup>3</sup>, este rango cubre toda la región visible y partes de la infrarroja, la distribución de la energía está en función de la temperatura del filamento y a su vez depende del voltaje suministrado; la de luz UV lámpara de deuterio es de una descarga eléctrica causa que  $\text{D}_2$  se disocie y emita radiación ultravioleta en un rango de 175 – 400 nm, trabaja a temperaturas bajas. El cambio de lámparas se hace alrededor de 360 nm, por lo que siempre se da la mejor razón entre señal-ruido<sup>3</sup>. Se espera media hora a que el equipo (espectrofotómetro de Cary-300) este debidamente calentado, de lo contrario se puede descalibrar en el cambio de lámpara de deuterio a tungsteno, también se puede descalibrar por todo lo contrario, cuando se encuentra prendido por largos periodos de tiempo<sup>8</sup>.

Un componente principal del espectrofotómetro es la esfera de sulfato de bario, ya que esta es donde la luz se condensa en una sola radiación que antes de incidir sobre la muestra<sup>8</sup>. Los cuidados de la esfera son:

- ? La cubeta no debe contener residuos de la muestra en sus paredes exteriores, ya que puede contaminar las paredes de la esfera.
- ? Evitar el contacto de la muestra con el material que esta cubriendo la esfera principalmente al manejar la cubeta.
- ? Cuidar que el compartimiento de la muestra este debidamente cerrado para evitar el contacto del polvo con la esfera o de lo contrario llenar la cubeta cuidadosamente de tal forma que esta no llegue al borde, evitando que el borde no tenga residuos de la muestra, que se quedaron al verter la muestra dentro.
- ? Evitar el contacto con sustancias corrosivas (ácidos y otros).
- ? En el llenado de la cubeta la muestra (sólida) debe introducirse por medio de papel encerado u otro tipo de papel que no deje residuos que sirvan como interferencia y contaminación, si hay demasiada muestra se llena lo “necesario” es decir, no se llenara hasta el borde, y se cuidara que después del llenado, no se encuentre residuo alguno en los bordes de la cubeta, porque contaminaran a la esfera; si hay poca muestra y se requiere un papel para que esta alcance el nivel por donde pasa el haz, se utiliza papel encerado, cuidadosamente se compacta y se le toma el espectro, antes de esto, se le toma el espectro al papel, para después hacer una resta si es necesario. La pastilla de teflón con una densidad de  $1 \text{ g/cm}^3$  y espesor de 6 mm, es la referencia, existen dos, una en lugar de referencia dentro de la esfera y una atrás de la cubeta. Su función atrás de la cubeta es que si la muestra no es suficiente se puede obtener el pico de soporte de la cubeta y no adjunto con el pico de la muestra, por lo que para evitar esto se pone atrás la pastilla, se debe tener cuidado de que al colocarla no se raye la superficie tan sensible de la misma<sup>8</sup>.

#### **4.2.2. Difracción de Rayos-X**

Los rayos-X son radiaciones en el espectro electromagnético de longitud de onda corta producida por la desaceleración de electrones de elevada energía o por transiciones

electrónicas que implican electrones de los orbitales internos de los átomos. El intervalo de longitudes de onda de la espectroscopía de rayos-X convencional abarca la región de aproximadamente 0,1 Å a 25 Å. Los rayos-X para usos en experimentos de difracción se obtienen de varias maneras, la fuente más usual de rayos-X es el tubo de rayos-X (algunas veces llamado tubo de Coolidge) Figura 7, en donde se produce una colisión de un haz de electrones con un blanco metálico (cobre), y cuando el voltaje alcanza un determinado valor (potencial crítico, que depende del elemento del ánodo), al haz de electrones en los orbitales internos de los átomos.

Las fuentes de rayos-X, producen un espectro continuo y otro discontinuo (líneas de rayos característicos). La radiación continua se llama también radiación blanca o frecuentemente "Bremsstrahlung", que proviene del alemán *strahlung* (que significa radiación), y *brems* (que significa frenar, es decir, desacelerar), la cual según el nombre se interpreta como: radiación que proviene de la desaceleración de partículas. La radiación continua es el resultado de las colisiones entre los electrones del haz incidente y los átomos del material del blanco. En cada colisión, el electrón se desacelera y la energía que pierde el electrón aparece en forma de radiación como un fotón de energía de rayos-X siendo muchos de los fotones discretos cuyas longitudes de onda varían desde  $\lambda_{\min}$  hasta  $\lambda_{\max}$  correspondiendo a las diferentes pérdidas de energía en los choques individuales.

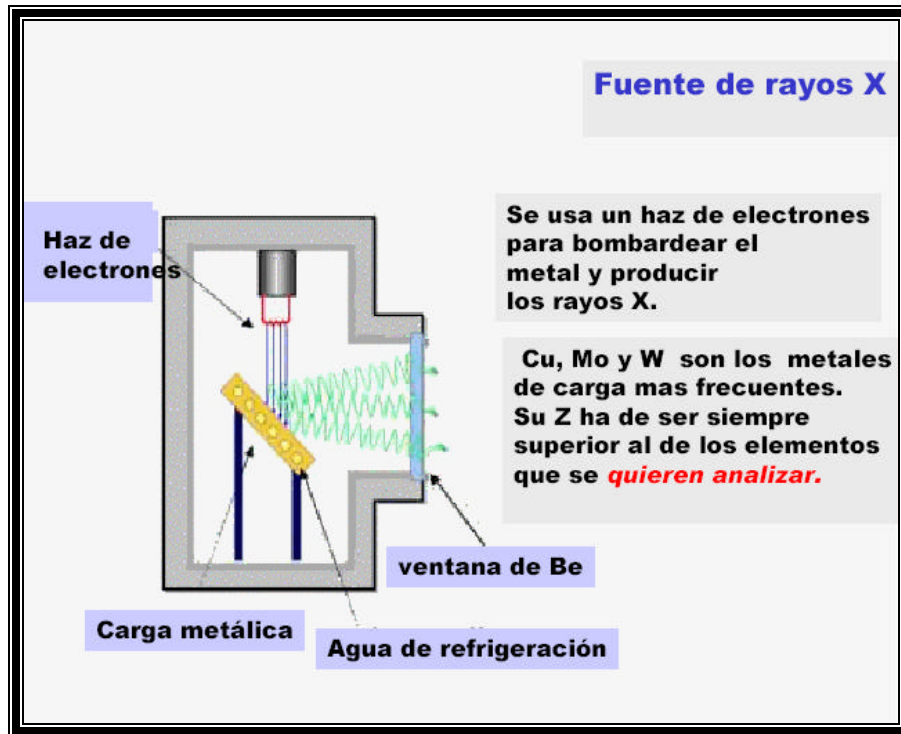


Figura 7. Esquema de un tubo de Rayos-X.

La energía del fotón será igual a la diferencia entre la energía cinética del electrón antes y después de la colisión. Esto se calcula mediante la siguiente expresión:

$$h\nu = K - K' = eV$$

En donde:

$K$  = energía cinética inicial del electrón

$K'$  = energía cinética final del electrón

también se puede escribir como :

$$h\nu = \frac{hc}{\lambda} = eV$$

y la longitud de onda para el fotón es:

$$\lambda = \frac{hc}{eV}$$

En donde:

h: cte. de Planck =  $6.62 \times 10^{-27}$  erg/seg

c: velocidad de la luz =  $3 \times 10^{10}$  cm/seg

e: carga del electrón =  $1.6029 \times 10^{-29}$  Coulomb

V: potencial de aceleración

Sustituyendo los valores numéricos, la ecuación queda:

$$\lambda = 12398 / V$$

La interacción entre el vector eléctrico de la radiación-X y los electrones de la materia por la que pasa da lugar a una dispersión. Cuando los rayos-X son dispersados por el entorno ordenado de un cristal, tienen lugar interferencias (tanto constructivas como destructivas) entre los rayos dispersados ya que las distancias entre los centros de dispersión son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la radiación. El resultado es la difracción.

El método usado en este estudio se conoce con el nombre de difracción de rayos-X de polvo cristalino, el cual es el único método analítico que es capaz de suministrar información cualitativa y cuantitativa sobre los compuestos presentes en una muestra sólida.

En este método, la muestra cristalina se tritura hasta obtener un polvo fino homogéneo. Esto trae consigo, que el enorme número de pequeños cristales presenten orientaciones en todas las direcciones posibles; y por consecuencia, cuando un haz de

rayos-X atraviesa el material, se esperaría que un número significativo de partículas esté orientado de tal manera que cumpla la condición de Bragg para la reflexión para todos los espaciados interplanares posibles.

En 1912, W.L. Bragg estudió la difracción de rayos-X mediante el uso de cristales, mostrando que cada uno de los planos atómicos (capas) compuestos en los cristales, reflejan la radiación en la misma forma como la luz es reflejada por un espejo. De esta forma cuando un rayo-X alcanza la superficie de un cristal a cualquier ángulo  $\theta$ , una fracción es dispersada por la capa de átomos de la superficie. La fracción no dispersada penetra en la segunda capa de átomos donde otra vez una parte es dispersada y la que queda pasa a la tercera capa, (Figura 8).

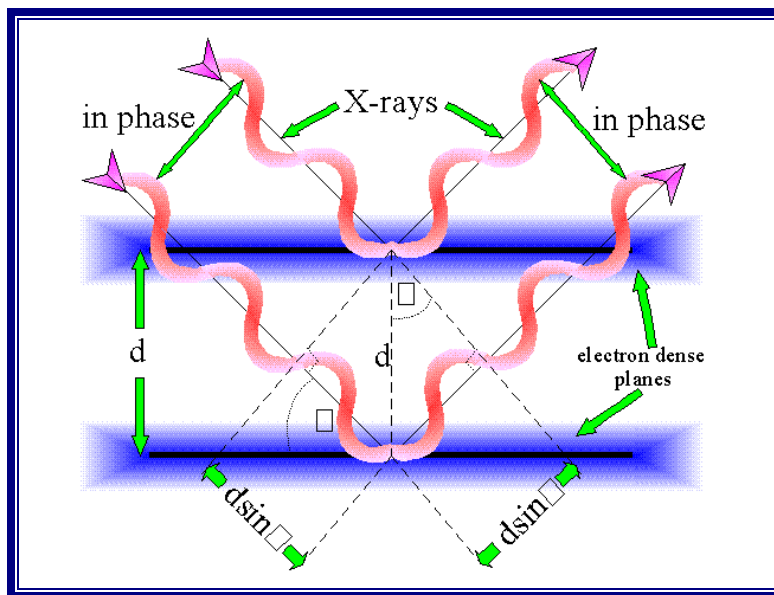


Figura 8. Difracción de rayos X por un cristal.

Si la distancia:

$$AP + PC = n\lambda$$

En donde:

$n$  = número entero

Y el valor de :

$$AP = PC = d \text{ Sen } \theta$$

Entonces:

Y tendremos:

$$d \text{ Sen } \theta + d \text{ Sen } \theta = n\lambda$$

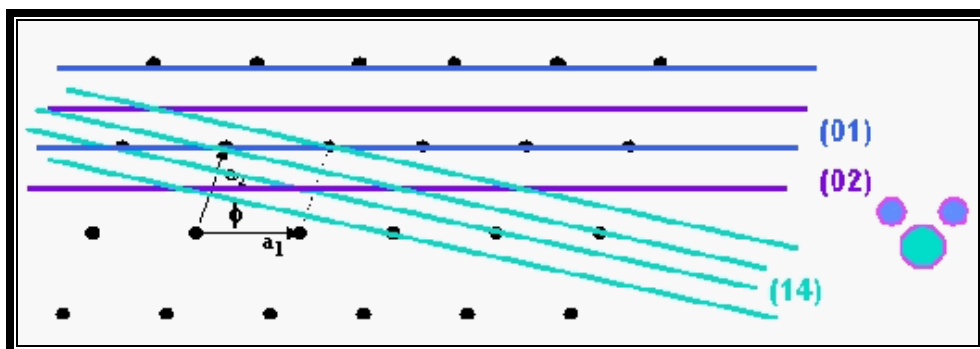
?

$$2d \text{ Sen } \theta = n\lambda$$

Ecuación de Bragg

$$\text{Sen } \theta = \frac{n\lambda}{2d}$$

Hay que señalar que los rayos-X parecen ser reflejados por el cristal sólo si el ángulo de incidencia corresponden con los ángulos de Bragg, para que el haz reflejado esté en fase y nos dirija a una interferencia constructiva, se debe satisfacer la ley de Bragg. Las condiciones para la difracción de rayos-X consiste en 2 puntos: que la distancia entre capas de átomos sea aproximadamente igual a la longitud de onda de la radiación y que los centros de dispersión estén distribuidos en el espacio de forma muy ordenada (Figura 9).



**Figura 9. Difracción de rayos-X por un cristal.**

### **4.2.3. Microscopio Electrónico de Barrido (MEB)**

En el Microscopio Electrónico de Barrido (MEB) es necesario acelerar los electrones en un campo eléctrico, para aprovechar de esta manera su comportamiento ondulatorio, lo cual se lleva a cabo en el cañón del microscopio, donde se aceleran por una diferencia de potencial de 1,000 a 30,000 Volts.

Los electrones acelerados por un voltaje pequeño son utilizados para muestras muy sensibles, como podrían ser las muestras biológicas sin preparación adicional, o muestras muy aislantes. Los altos voltajes se utilizan para muestras metálicas, ya que éstas en general no sufren daños como las biológicas, y de esta manera se aprovecha la menor longitud de onda para tener una mejor resolución. Los electrones acelerados salen del cañón, y son enfocados por las lentes condensadora y objetiva, cuya función es reducir la imagen del filamento, de manera que incida en la muestra un haz de electrones lo más pequeño posible (para así tener una mejor resolución). Con las bobinas deflectoras se barre este fino haz de electrones sobre la muestra, punto por punto y línea por línea.

El microanálisis de Rayos X por Dispersión de Energías (EDX) Cuando el haz incide sobre la muestra, se producen muchas interacciones entre los electrones del mismo haz, y entre los átomos de la muestra; puede haber por ejemplo, electrones rebotados como las bolas de billar. Por otra parte, la energía que pierden los electrones al "chocar" contra la muestra puede hacer que otros electrones salgan despedidos (electrones secundarios), y producir rayos-X, electrones Auger, etc. Para poder ver cada uno de estos "productos", se necesita un detector apropiado. El más común de éstos es el que detecta electrones secundarios, y es con el que se hacen la mayoría de las imágenes de microscopios de barrido. Si el laboratorio cuenta con suficientes recursos, se puede adquirir un detector que "vea" electrones rebotados (llamados retrodispersados). Se puede adquirir también un detector de rayos-X, y aprovechar la

característica de que los rayos-X tienen la "firma" del elemento que los produjo, y por lo tanto podemos hacer un análisis químico en áreas de la resolución del instrumento, esto es, del orden de 1 nm; además, con la ventaja de no tener que deshacer la muestra.

En el método de formación de imagen, como ya se mencionó, se hace barrer el haz sobre la muestra. Para ejemplificar el método, se supone que se comienza con la esquina superior izquierda, esto define la posición  $x, y$ ; al mismo tiempo, nos fijamos en cuántos electrones secundarios recibe nuestro detector, y esto se registra como intensidad. Por lo tanto, en un tubo de rayos catódicos (monitor), "escribimos" en la esquina superior izquierda la intensidad que nos dio el detector. Ahora movemos el haz un poco hacia la derecha del primer punto, y se lee cuánta "intensidad" da el detector, esto lo "escribe" el monitor como intensidad en la posición derecha de la anterior. Así sucesivamente se barre toda el área de interés punto por punto y se escriben las intensidades, también punto por punto en el monitor de despliegue de imagen.

Cuando se termina el proceso, se vuelve a empezar, así podemos estar generando imágenes continuamente. La calidad de imagen que obtengamos va a depender de varios factores, entre ellos la rapidez con que hagamos el barrido, no damos tiempo a que haya una buena producción de electrones secundarios y por lo tanto la razón de señal a ruido es baja (esto es, poca señal en comparación al ruido); si por el contrario se hace el barrido muy lentamente, damos tiempo a que haya una buena cantidad de señal, y por lo tanto tenemos una imagen de mejor calidad.

La amplificación de la imagen en estos casos va a estar dada simplemente por la razón entre el tamaño de la imagen (en el monitor, o en la placa fotográfica) y el tamaño del área barrida en la muestra. En los microscopios modernos, también existe la facilidad de guardar imágenes en memoria de circuitos integrados (memoria RAM), y por lo tanto, desplegarla y reproducirla a voluntad. Para aplicaciones más específicas, también se pueden guardar imágenes en discos flexibles, discos compactos, cinta, etc.

De cualquier manera, siempre debe existir algún medio de reproducirlas en papel (como polaroid, impresión basada en negativo, etc.) para su eventual publicación.

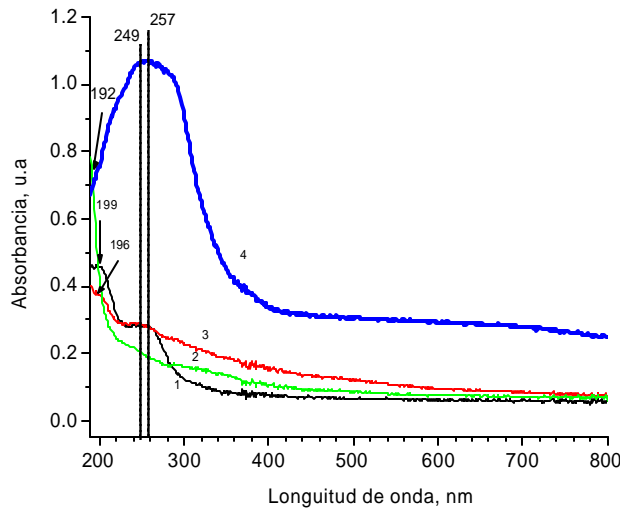
El hecho de que la muestra a observar esté al vacío (para que los electrones no se pierdan por colisiones con las moléculas del aire), y además sea barrida con electrones nos limita a que las mismas deban estar secas y ser buenas conductoras de la electricidad. Lo anterior no es crítico cuando se observan metales, pero cuando se observan materiales aislantes o biológicos es necesario, a veces, cubrirlos con una capa conductora (por ejemplo de oro), si se desea tener imágenes de mejor calidad.

## **5. Resultados y Discusiones**

### **5.1. Caracterización espectroscópica UV-Visible experimental**

#### **5.1.1 Espectros de reflectancia difusa UV-Vis de muestras referencias**

##### **5.1.1.1 Espectros experimentales**



**Figura 10. Espectro experimental de reflectancia difusa UV-Visible de las muestras de: (1)  $\text{MgCO}_3$  (2)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , (3)  $\text{SiO}_2$ , (4) muestra referencia preparada por el método tradicional.**

En la Figura 10 se muestran los espectros de las especies involucradas en la muestra de referencia: (1)  $\text{MgCO}_3$ , (2)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , (3)  $\text{SiO}_2$ . En el espectro de (1)  $\text{MgCO}_3$  la banda de absorción aparece en un intervalo de 415 - 192 nm. En el espectro de (2)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  aparecen bandas de absorción en un intervalo de 397-199 nm. En el espectro de (3)  $\text{SiO}_2$  la banda de absorción aparece en un intervalo de 414-196 nm.. En el espectro (4) de muestra referencia las bandas de absorción aparecen en un intervalo de 428-226, teniendo su máxima absorción a 250 nm. En las Tablas 3 y 4 se presentan la serie de bandas identificadas en las materias primas utilizadas conforme a su intensidad para poder ser identificadas posteriormente sobre materiales obtenidos.

**Tabla 3. Caracterización de las bandas en espectros experimentales de reflectancia difusa UV-VIS de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{MgCO}_3$ , y muestra referencia experimental.**

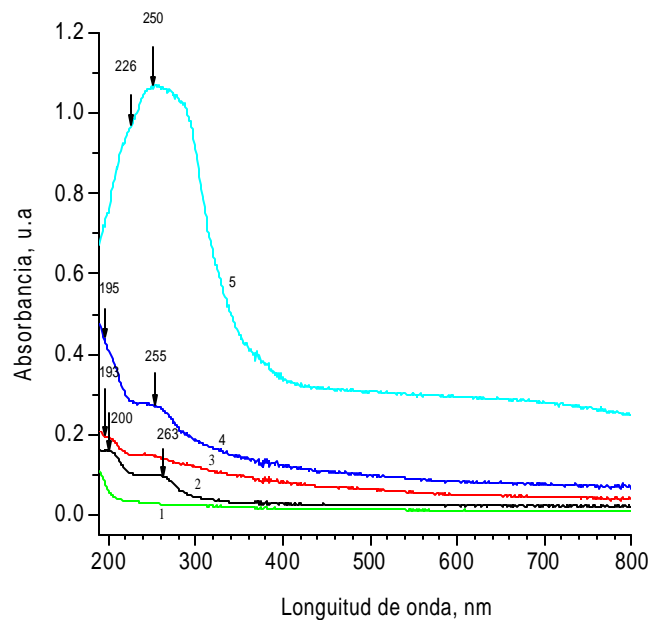
<b>Muestra</b>	<b>Posición (nm)</b>	<b>Número</b>	<b>Intensidad</b>	<b>Anchura</b>
$\text{Al}_2\text{O}_3$	199	2	Poco intenso	Angosto

MgCO <sub>3</sub>	192	1	Poco intenso	Angosto
SiO <sub>2</sub>	196	1	Poco intenso	----
Referencia	250	1	Poco intenso	Ancho

**Tabla 4. Caracterización de bandas en espectros analíticos de reflectancia difusa UV-VIS de las muestras :  $\text{Al}_2\text{O}_3(1)$ ,  $\text{SiO}_2(2)$ ,  $\text{MgCO}_3(3)$ , suma de 1, 2, y 3, muestra referencia**

<b>Muestra</b>	<b>Posición (nm)</b>	<b>Número</b>	<b>Intensidad</b>	<b>Anchura</b>
MgCO <sub>3</sub> (0.138)	----	---	----	----
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0.348)	200	1	Poco intenso	Angosta
SiO <sub>2</sub> (0.515)	193	1	Poco intenso	----
1+2+3	195	1	Poco intenso	Angosto
Referencia	250	1	Poco intenso	Ancho

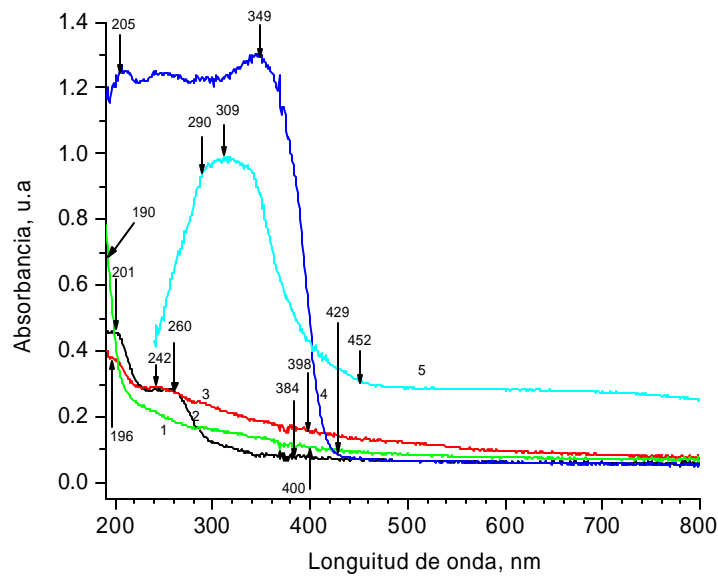
### 5.1.1.2 Espectro analítico



**Figura 11. Espectro de reflectancia difusa de UV-Visible de las muestras: (1)  $\text{MgCO}_3$ , (2)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (3)  $\text{SiO}_2$  (4) suma de los espectros 1, 2, y 3, (5) muestra referencia experimental.**

En la Figura 11 se muestran los espectros de las especies involucradas en la muestra de referencia de acuerdo con su porcentaje en la muestra; (1)  $\text{MgCO}_3$  multiplicado por (0.138), (2)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  multiplicado por (0.348), (3)  $\text{SiO}_2$  multiplicado por (0.515), (4) suma de los espectros 1, 2, y 3, (5) muestra referencia experimental. En el espectro de (1)  $\text{MgCO}_3$  no se observan bandas. En el espectro de reflectancia difusa UV-Visible de la muestra de (2)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  las bandas de absorción aparecen en un intervalo de 374-200 nm. En el espectro de (3)  $\text{SiO}_2$  los picos de absorción aparecen en un intervalo de 393-193 nm. En el espectro (4) suma las bandas de absorción aparecen en un intervalo 400-195 nm. En el espectro (5) de muestra de referencia experimental las bandas 428-226 nm.

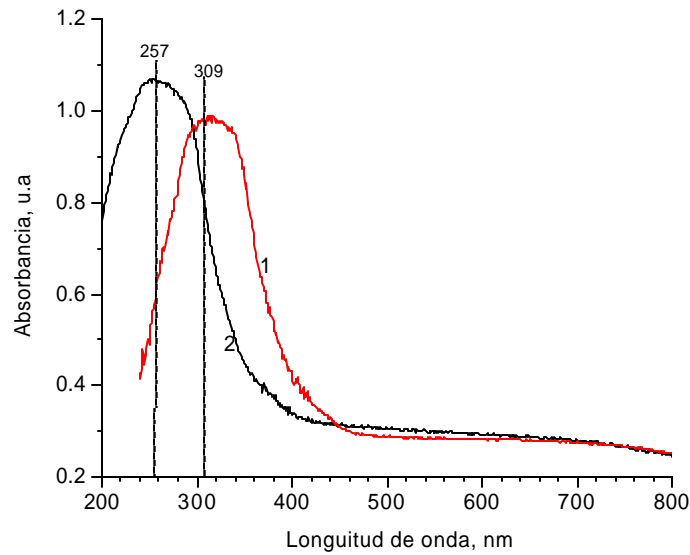
### 5.1.1.3. Espectros experimentales de reflectancia difusa UV-Vis de muestra referencia con $\text{TiO}_2$ con tratamiento térmico



**Figura 12. Espectros de reflectancia difusa UV-Visible de las muestras de: (1)  $\text{MgCO}_3$ , (2)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , (3)  $\text{SiO}_2$ , (4)  $\text{TiO}_2$ , (5) muestra referencial con  $\text{TiO}_2$  experimental, preparada por el método tradicional.**

En la Figura 12 se muestran los espectros de las especies involucradas en las muestras de referencia (2)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , (3)  $\text{SiO}_2$ , (1)  $\text{MgCO}_3$ , (4)  $\text{TiO}_2$ . En el espectro de (1)  $\text{MgCO}_3$  la absorción aparece en un intervalo de 190 - 400 nm. En el espectro de (2)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  las bandas de absorción aparecen en un intervalo de 201 - 384 nm, apareciendo otra banda a 260 nm. En el espectro de (3)  $\text{SiO}_2$  los picos de absorción aparecen en un intervalo de 196 - 398 nm, apareciendo otra banda a 242 nm. En el espectro de (4)  $\text{TiO}_2$  las bandas de absorción aparecen en un intervalo de 205 - 429 nm, teniendo su máxima absorción a 349. En el espectro (5) de muestra referencial experimental las bandas de absorción aparecen en un intervalo de 290 - 452 nm, teniendo su máxima absorción a 309 nm.

#### 5.1.1.4. Comparación de los espectros experimentales de reflectancia difusa UV-Vis de muestras referencias con y sin $\text{TiO}_2$ con tratamiento térmico



**Figura 13. Espectros de reflectancia difusa UV-Visible de las muestras: (1) referencia con  $\text{TiO}_2$ , (2) referencia.**

En la Figura 13 se presentan los espectros de las muestras de referencia con y sin  $\text{TiO}_2$ . En el espectro de reflectancia difusa UV-Vis de la muestra referencia con  $\text{TiO}_2$  las bandas de absorción aparece a 309 nm. En el espectro de reflectancia difusa UV-Vis de la muestra referencia el pico aparece a 257nm.

Hay desplazamiento del pico de la muestra referencia con  $\text{TiO}_2$  a longitud de onda grande. Este se puede esperar porque la absorbancia de  $\text{TiO}_2$  inicia a longitudes de onda más grande que la absorción de los otros componentes involucrados, la relación de bandas y sus respectivas lecturas se pueden apreciar en las Tablas 5 y 6.

**Tabla 5. Caracterización de bandas en espectros de reflectancia difusa UV-Visible de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{MgCO}_3$ ;  $\text{TiO}_2$ ;**

Muestra	Posición (nm)	Número	Intensidad	Anchura
$\text{MgCO}_3$	190	2	Poco intenso	Angosto

$\text{Al}_2\text{O}_3$	201	2	Poco intenso	Angosto
$\text{SiO}_2$	196	1	Poco intenso	----
$\text{TiO}_2$	349	3	Poco intenso	Angosto
Mezcla	309	1	Poco intenso	Ancho

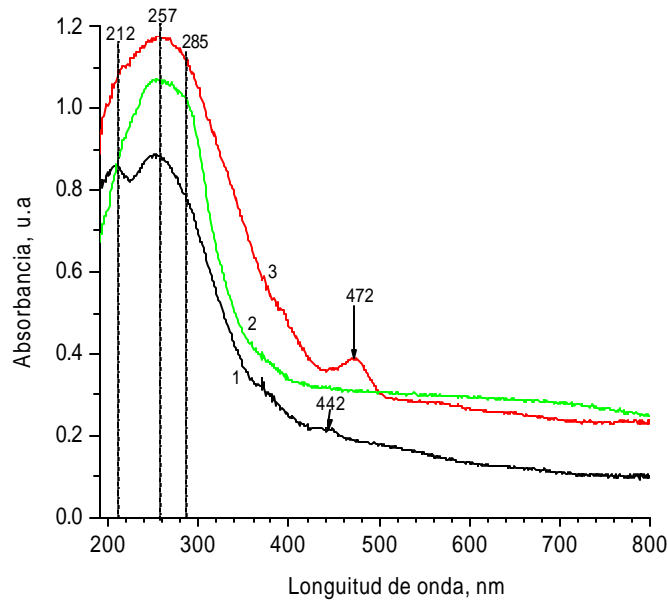
**Tabla 6. Caracterización de bandas en espectros de reflectancia difusa UV VIS de (1) muestra referencia y (2) muestra referencia con  $\text{TiO}_2$ .**

<b>Muestra</b>	<b>Posición (nm)</b>	<b>Número</b>	<b>Intensidad</b>	<b>Anchura</b>
Referencia con $\text{TiO}_2$	309	1	Poco intenso	Angosto
Referencia	257	1	Poco intenso	Angosto

## 5.1.2 Espectros de reflectancia UV-Vis de zeolita Mexicana

### 5.1.2.1 Espectros experimentales

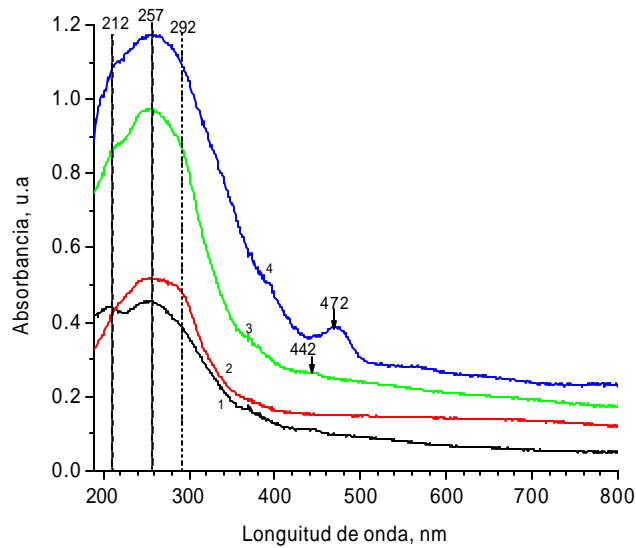
En la Figura 14 se presentan los espectros de las muestras de zeolita Mexicana(1), (2) referencia, (3) zeolita Mexicana con referencia. En el espectro de reflectancia difusa UV-Visible (1) de la Zeolita Mexicana, las bandas de absorción aparecen a 212 y 257 nm, apareciendo otro pico a 442 nm. En el espectro de la muestra referencia el pico de absorción aparece a 257 nm. En el espectro de la Zeolita Mexicana con referencia los banda de absorción aparece a 257 nm, aparece otra banda a 472 nm.



**Figura 14. Espectro de reflectancia difusa UV-Visible de las muestras de: (1) zeolita Mexicana, (2) referencia, (3) zeolita Mexicana con referencia experimental.**

#### 5.1.2.2. Espectro analítico de reflectancia difusa UV-Vis de zeolita Mexicana con referencia.

En la Figura 15 se muestran los espectros de las muestras de: (1) zeolita Mexicana multiplicado por (0.515), (2) referencia multiplicado por (0.485), (3) suma de 1 y 2, (4) zeolita Mexicana con referencia. En el espectro de reflectancia difusa UV-Visible (1) de la zeolita Mexicana, las bandas de absorción aparecen a 212 y 257 nm. En el espectro (2) de referencia aparece un pico a 257 nm. En el espectro (3) de suma 1 y 2, los picos de absorción aparecen a 257 nm, teniendo un pico pequeño a 442 nm. En el espectro (4) de la zeolita Mexicana con referencia las bandas de absorción aparecen 257 nm y con una menor intensidad otro pico 472 nm.



**Fig. 15. Espectro de reflectancia difusa UV-Visible de: (1) zeolita Mexicana multiplicado por (0.515), (2) referencia multiplicado por (0.485), (3) suma de 1 y 2, (4) zeolita Mexicana con referencia experimental.**

En las Tablas 7 y 8 se presentan la serie de bandas identificadas en las materias primas utilizadas conforme a su intensidad para poder ser identificadas posteriormente sobre materiales obtenidos.

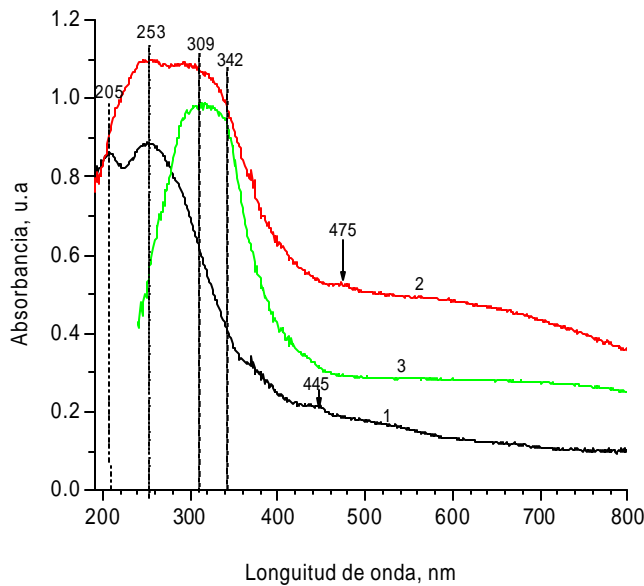
**Tabla 7. Caracterización experimental de los picos en espectros de reflectancia difusa UV-Vis de (1) zeolita Mexicana, (2) referencia, (3) zeolita Mexicana con referencia.**

Muestra	Posición (nm)	Número	Intensidad	Anchura
Zeolita Mexicana	257	3	Poco intenso	Angosto
	212			
	442			
Referencia	257	1	Poco intenso	Ancho
Mezcla ZM- R	257	2	Poco intenso	Ancho
	472			

**Tabla 8. Caracterización analítica de: (1) zeolita Mexicana multiplicado por (0.515), (2) referencia multiplicado por (0.485), (3) suma de 1 y 2, (4) zeolita Mexicana con referencia.**

Muestra	Posición nm	Número	Intensidad	Anchura
Zeolita Mexicana	257	2	Poco intenso	Angosto
	212			
Referencia	257	1	Poco intenso	Ancho
1 + 2 (suma)	257	2	Poco intenso	Ancho
	212			
ZM - R	256	1	Poco intenso	Ancho

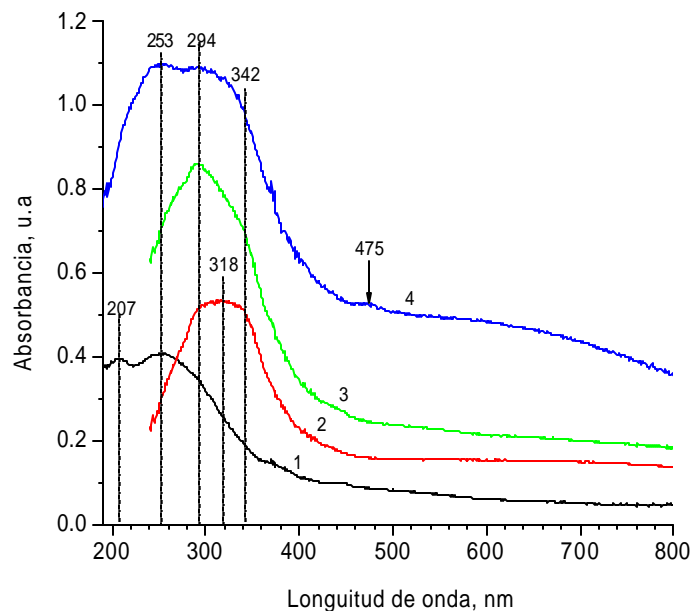
**5.1.2.3. Espectro experimental de reflectancia difusa UV-Vis de zeolita Mexicana más referencia con  $\text{TiO}_2$**



**Figura 16. Espectro de reflectancia difusa UV-Visible de las muestras de: (1) zeolita Mexicana ; (2) referencia con  $\text{TiO}_2$ ; (3) zeolita Mexicana con referencia con  $\text{TiO}_2$  experimental.**

En la Figura 16 se muestran los espectros de las muestras de: (1) zeolita Mexicana, (2) referencia con  $\text{TiO}_2$ , (3) zeolita Mexicana con referencia con  $\text{TiO}_2$ . En el espectro de reflectancia difusa UV-Visible de la (1) zeolita Mexicana, las bandas de absorción aparecen a 205 y 253 nm, apareciendo otra banda a 445 nm. En el espectro (2) de la muestra referencia con  $\text{TiO}_2$  la banda de absorción aparece a 309 y 342 nm. En el espectro de la Zeolita Mexicana con referencia con  $\text{TiO}_2$  las bandas de absorción aparecen a 253 y 309 nm, apareciendo otro pico menos intenso a 475 nm.

#### 5.1.2.4 Espectro analítico de reflectancia difusa UV-Vis de zeolita Mexicana más referencia con $\text{TiO}_2$



**Figura 17. Espectro de reflectancia difusa UV-Visible de: (1) zeolita Mexicana multiplicado por (0.46); (2) referencia con  $\text{TiO}_2$  multiplicado por (0.54); (3) Suma de 1 y 2, (4) zeolita Mexicana con referencia con  $\text{TiO}_2$  experimental.**

En la Figura 17 se muestran los espectros de las muestras de: (1) zeolita Mexicana multiplicado por (0.46), (2) referencia con  $\text{TiO}_2$  multiplicado por (0.54), (3) Suma de 1 y 2, (4) zeolita Mexicana con referencia con  $\text{TiO}_2$ . En el espectro de reflectancia difusa UV-Visible (1) de la zeolita Mexicana, las bandas de absorción aparecen a 207 y 253

nm. En el espectro (2) de la muestra referencia con  $\text{TiO}_2$  la banda de absorción aparece en a 318 nm. En el espectro (3) de suma de 1 y 3 la banda de absorción aparece a 294 nm. En el espectro de la Zeolita Mexicana con referencia con  $\text{TiO}_2$  las bandas de absorción aparecen a 253 294 y 342 nm, apareciendo otro pico con menos intensidad a 475 nm.

En las Tablas 9 y 10 se presentan la serie de bandas identificadas en las materias primas utilizadas conforme a su intensidad para poder ser identificadas posteriormente sobre materiales obtenidos.

**Tabla 9. Caracterización experimental de los picos de reflectancia difusa UV-Vis de: (1) zeolita Mexicana, (2) referencia con  $\text{TiO}_2$ , (3) zeolita Mexicana más referencia con  $\text{TiO}_2$  experimental.**

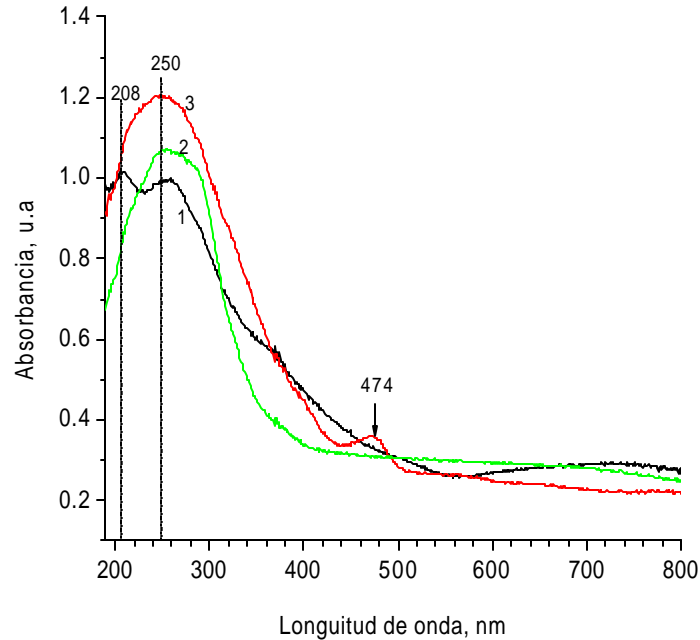
<b>Muestra</b>	<b>Posición (nm)</b>	<b>Número</b>	<b>Intensidad</b>	<b>Anchura</b>
Zeolita Mexicana	205	3	Poco intenso	Angosto
	253			
	445			
Referencia + $\text{TiO}_2$	309	1	Poco intenso	Ancho
ZM-R con $\text{TiO}_2$	253	3	Poco intenso	Ancho
	309			
	475			

**Tabla 10. Caracterización analítica de los picos de reflectancia difusa UV-Vis de: (1) zeolita Mexicana multiplicado por (0.46), (2) referencia con  $\text{TiO}_2$  multiplicado por (0.54), (3) suma de 1 y 2, (4) zeolita Mexicana con referencia con  $\text{TiO}_2$  experimental.**

<b>Muestra</b>	<b>Posición (nm)</b>	<b>Número</b>	<b>Intensidad</b>	<b>Anchura</b>
Zeolita Mexicana	207	2	Poco intenso	Angosto
	253			
Referencia + $\text{TiO}_2$	318	1	Poco intenso	Ancho
1 + 2 (suma)	294	1	Poco intenso	Ancho
ZM-R con $\text{TiO}_2$	253	3	Poco intenso	Ancho
	294			
	342			

### 5.1.3 Espectros de reflectancia UV-Vis de zeolita cubana

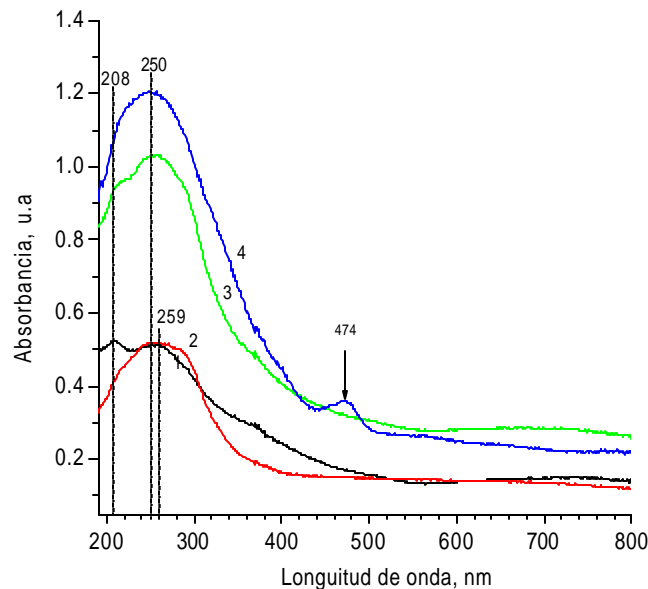
### 5.1.3.1 Espectros experimentales de reflectancia difusa UV-Visible de las muestras de zeolitas Cubanas



**Figura 18. Espectro de reflectancia difusa UV-Visible de: (1) zeolita Cubana ; (2) referencia ; (3) zeolita Cubana con referencia experimental.**

En la Figura 18 se muestran los espectros de las muestras de (1) zeolita Cubana, (2) referencia, (3) zeolita Cubana con referencia. En el espectro UV-Vis (1) de zeolita Cubana las bandas de absorción aparecen a 208 y 250 nm. En el espectro (2) de la muestra referencia la banda de absorción aparece a 250 nm. En el espectro (3) de zeolita Cubana con referencia, las bandas de absorción aparecen a 250 y 474 nm.

### 5.1.3.2. Espectro analítico de reflectancia difusa UV-Vis de zeolita Cubana con referencia



**Figura 19. Espectro de reflectancia difusa UV-Visible de: (1) zeolita Cubana multiplicado por (0.515); (2) referencia multiplicado por (0.485); (3) suma de 1 y 2, (4) zeolita Cubana con referencia experimental.**

En la Figura 19 se muestran los espectros de las muestras de: (1) zeolita Cubana multiplicado por (0.515), (2) referencia multiplicado por (0.485), (3) suma de 1 y 2, (4) zeolita Cubana con referencia. En el espectro (1) de zeolita Cubana las bandas de absorción aparecen a 208 y 259 nm. En el espectro (2) de referencia la banda de absorción aparece a 250 nm. En el espectro (3) de suma 1 y 2 las bandas de absorción aparecen a 208 y 250 nm. En el espectro (4) de zeolita Cubana con referencia las bandas de absorción aparecen a 208 y 250 nm, apareciendo otra banda a 474 nm.

En las Tablas 11 y 12 se presentan la serie de bandas identificadas en las materias primas utilizadas conforme a su intensidad para poder ser identificadas posteriormente sobre materiales obtenidos.

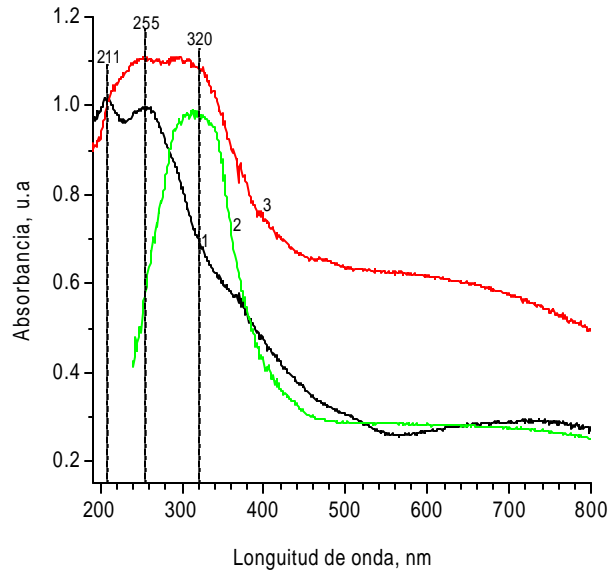
**Tabla 11. Caracterización experimental de los picos en espectros de reflectancia difusa UV-Vis de: (1) zeolita Cubana, (2) referencia, (3) zeolita Cubana con referencia experimental.**

<b>Muestra</b>	<b>Posición (nm)</b>	<b>Número</b>	<b>Intensidad</b>	<b>Anchura</b>
Zeolita Cubana	208	2	Poco intenso	Angosto
	250			
Referencia	250	1	Poco intenso	Ancho
ZC + R	208	2	Poco intenso	Ancho
	474			

**Tabla 12. Caracterización analítica de los picos de reflectancia difusa UV-Vis de: (1) zeolita Cubana multiplicado por (0.515), (2) referencia multiplicado por (0.485), (3) suma de 1 y 2, (4) zeolita Cubana con referencia experimental.**

<b>Muestra</b>	<b>Posición (nm)</b>	<b>Número</b>	<b>Intensidad</b>	<b>Anchura</b>
Zeolita Cubana	208	2	Poco intenso	Angosto
	259			
Referencia	250	1	Poco intenso	Ancho
1 + 2 (suma)	208	2	Poco intenso	Ancho
	250			
ZC - Referencia	250	2	Poco intenso	Ancho
	474			

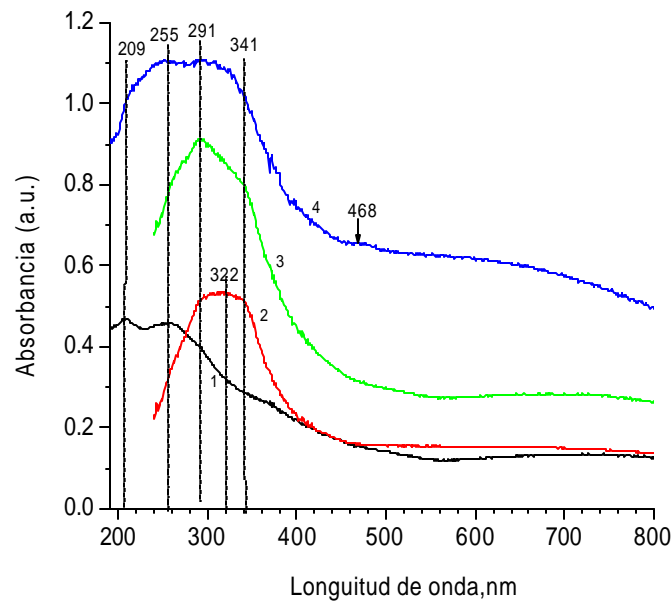
### 5.1.3.3 Espectro experimental de reflectancia difusa UV-Vis de zeolita Cubana más referencia con $\text{TiO}_2$



**Figura 20. Espectro de reflectancia difusa UV-Visible de: (1) zeolita Cubana, (2) referencia con  $\text{TiO}_2$ , (3) zeolita Cubana más referencia con  $\text{TiO}_2$  experimental.**

En la Figura 20 se muestran los espectros de las muestras de; (1) zeolita Cubana, (2) referencia con  $\text{TiO}_2$ , (3) zeolita Cubana más referencia con  $\text{TiO}_2$ . En el espectro de zeolita Cubana las bandas de absorción aparecen a 211 y 255 nm. En el espectro de referencia con  $\text{TiO}_2$  la banda de absorción aparece a 320 nm. En el espectro de zeolita Cubana más referencia con  $\text{TiO}_2$  las bandas de absorción aparecen a 255 y 320 nm.

### 5.1.3.4 Espectro analítico de reflectancia difusa UV-Vis de zeolita Cubana más referencia con $\text{TiO}_2$



**Figura 21. Espectro de reflectancia difusa UV-Visible de: (1) zeolita Cubana multiplicado por (0.46), (2) referencia con  $\text{TiO}_2$  multiplicado por (0.54), (3) suma de 1 y 2, (4) zeolita Cubana más referencia con  $\text{TiO}_2$  experimental.**

En la Figura 21 se muestran los espectros de las muestras de: (1) zeolita Cubana multiplicado por (0.46), (2) referencia con  $\text{TiO}_2$  multiplicado por (0.54), (3) suma de 1 y 2, (4) zeolita Cubana con referencia con  $\text{TiO}_2$ . En el espectro de referencia con  $\text{TiO}_2$  la banda de absorción aparecen a 322 nm . En el espectro de suma 1 y 2, las bandas de absorción aparecen a 255, 291 y 341 nm. En el espectro de Zeolita Cubana las bandas de absorción aparecen a 209 y 255 nm. En el espectro de Zeolita Cubana con referencia con  $\text{TiO}_2$  las bandas de absorción aparecen a 255 y 291 nm, apareciendo otro pico a 468 nm.

En las Tablas 13 y 14 se presentan la serie de bandas identificadas en las materias primas utilizadas conforme a su intensidad para poder ser identificadas posteriormente sobre materiales obtenidos.

**Tabla 13. Caracterización experimental de los picos en espectros de reflectancia difusa UV-Vis de: (1) zeolita Cubana, (2) referencia con  $\text{TiO}_2$ , (3) zeolita Cubana más referencia con  $\text{TiO}_2$  experimental.**

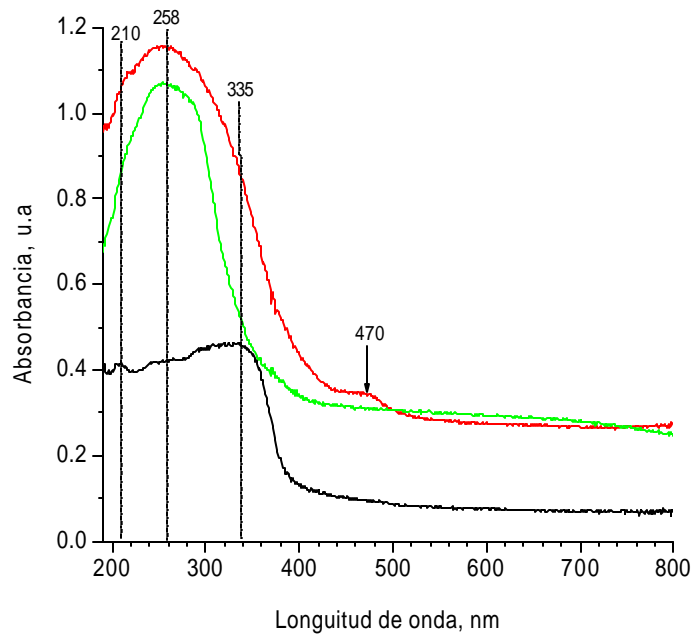
<b>Muestra</b>	<b>Posición (nm)</b>	<b>Número</b>	<b>Intensidad</b>	<b>Anchura</b>
Zeolita Cubana	211	2	Poco intenso	Angosto
	255			
Referencia + $\text{TiO}_2$	320	1	Poco intenso	Ancho
ZC + R+ $\text{TiO}_2$	255	2	Poco intenso	Ancho
	320			

**Tabla 14. Caracterización analítica de los picos en espectros de reflectancia difusa UV-Vis de: (1) zeolita Cubana multiplicado por (0.46), (2) referencia con  $\text{TiO}_2$  multiplicado por (0.54), (3) suma de 1 y 2, (4) zeolita Cubana más referencia con  $\text{TiO}_2$  experimental.**

<b>Muestra</b>	<b>Posición (nm)</b>	<b>Número</b>	<b>Intensidad</b>	<b>Anchura</b>
Zeolita Cubana	208	2	Poco intenso	Angosto
	255			
Referencia+ $\text{TiO}_2$	322	1	Poco intenso	Ancho
1 + 2 (suma)	293	1	Poco intenso	Ancho
ZC + R + $\text{TiO}_2$	255	4		
	391			
	341			
	468			

#### 5.1.4 Espectros de reflectancia difusa UV-Vis de zeolita Boliviana

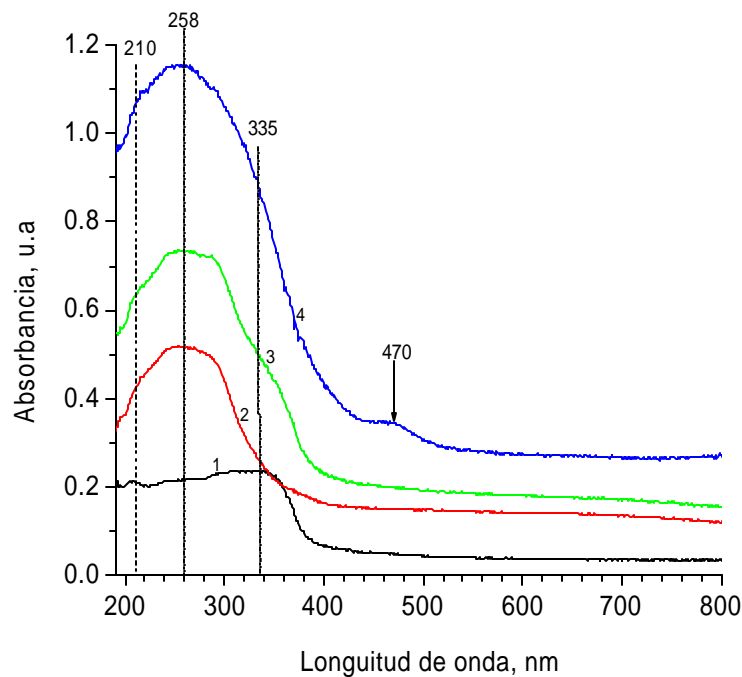
##### 5.1.4.1 Espectros experimentales



**Figura 22. Espectro de reflectancia difusa UV-Visible de: (1) zeolita Boliviana, (2) referencia, (3) zeolita Boliviana con referencia experimental.**

En la Figura 22 se muestran los espectros de las muestras de: (1) zeolita Boliviana, (2) referencia, (3) zeolita Boliviana con referencia. En el espectro (1) de zeolita Boliviana las bandas de absorción aparecen a 210 y 335 nm. En el espectro (2) de referencia la banda de absorción aparece a 258 nm. En el espectro (3) de zeolita Boliviana con referencia las bandas de absorción aparecen a 210 y 258 nm, apareciendo otro pico a 470 nm,

#### 5.1.4.2 Espectro analítico de reflectancia difusa UV-Vis de zeolita Boliviana con referencia



**Figura 23. Espectro de reflectancia difusa UV-Visible de: (1) zeolita Boliviana multiplicado por (0.515); (2) referencia multiplicado por (0.485); (3) suma de 1 y 2, (4) zeolita Boliviana con referencia experimental.**

En la Figura 23 se muestran los espectros de las muestras de Zeolita Boliviana(1); referencia (2); suma de 1 y 2 (3); zeolita Boliviana con referencia (4). En el espectro de Zeolita Boliviana las bandas de absorción aparecen 210 y 335 nm. En el espectro de referencia la banda de absorción aparecen a 258 nm. En el espectro de suma 1 y 2, las bandas de absorción aparecen a 210 y 258 nm. En el espectro de Zeolita Boliviana con referencia los picos de absorción aparecen a 258 y 470 nm. En las Tablas 15 y 16 se presentan la serie de bandas identificadas en las materias primas utilizadas conforme a su intensidad para poder ser identificadas posteriormente sobre materiales obtenidos.

**Tabla 15. Caracterización experimental de los picos en espectros de reflectancia difusa UV-Vis de: (1) zeolita Boliviana, (2) referencia, (3) zeolita Boliviana con referencia experimental.**

<b>Muestra</b>	<b>Posición (nm)</b>	<b>Número</b>	<b>Intensidad</b>	<b>Anchura</b>
Zeolita Boliviana	210	2	Poco intenso	Angosto
	335			
Referencia	258	1	Poco intenso	Angosto
Z B - Referencia	210	3	Poco intenso	Angosto
	258			
	470			

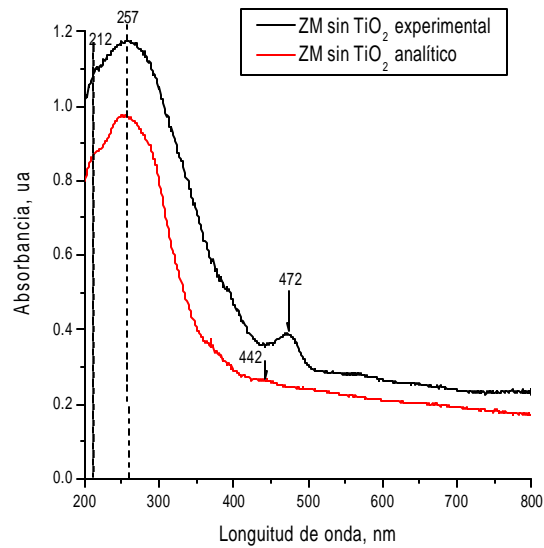
**Tabla 16. Caracterización analítica de los picos en espectros de reflectancia difusa UV-Vis de: (1)zeolita Boliviana multiplicado por (0.515), (2) referencia multiplicado por (0.485), (3) suma de 1 y 2, (4) zeolita Boliviana con referencia experimental.**

<b>Muestra</b>	<b>Posición (nm)</b>	<b>Número</b>	<b>Intensidad</b>	<b>Anchura</b>
Zeolita Boliviana	210	2	Poco intenso	Ancho
	335			
Referencia	258	1	Poco intenso	Ancho
1 + 2 (suma)	210	1	Poco intenso	Ancho
	258			
ZB + R	210	1	Poco intenso	Ancho.
	258			
	470			

## **5.2 Comparación de espectros de muestras con y sin agente nucleante ( $\text{TiO}_2$ )**

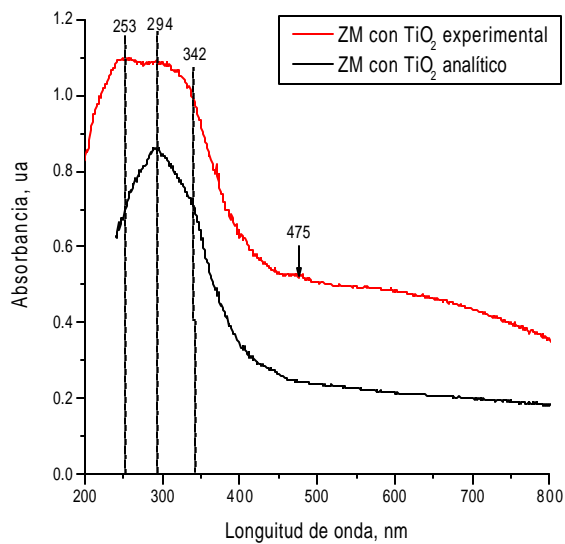
### **5.2.1 ZEOLITA MEXICANA**

Observamos que en el espectro experimental y analítico de la zeolita Mexicana sin  $\text{TiO}_2$ , hay una similitud en la región visible formando un nuevo compuesto, pero existe una mezcla física en ausencia de  $\text{TiO}_2$ , como se puede apreciar en la Figura 24.



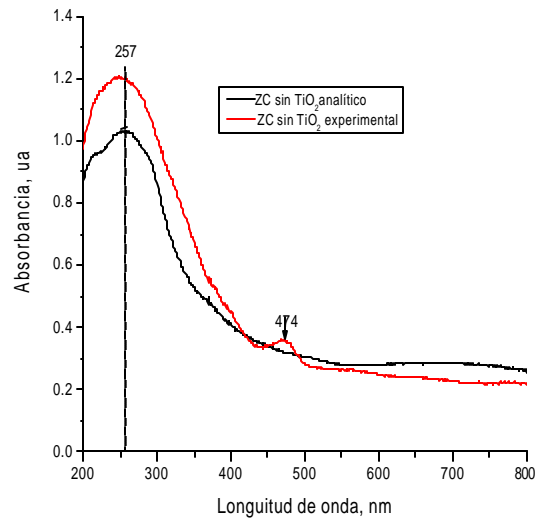
**Figura 24. Espectro de reflectancia difusa UV-Visible de: (1) zeolita Mexicana sin agente nucleante experimental, (2) Zeolita Mexicana sin agente nucleante con analítico.**

En el espectro experimental y analítico de la zeolita Mexicana con  $\text{TiO}_2$  hay formación de un nuevo compuesto en la región visible (Figura 25). Estos datos nos muestran que la presencia de  $\text{TiO}_2$  es importante para mejorar la interacción entre los componentes.



**Figura 25. Espectro de reflectancia difusa UV-Visible de: (1) zeolita Mexicana con agente nucleante experimental, (2) Zeolita Mexicana con agente nucleante con analítico.**

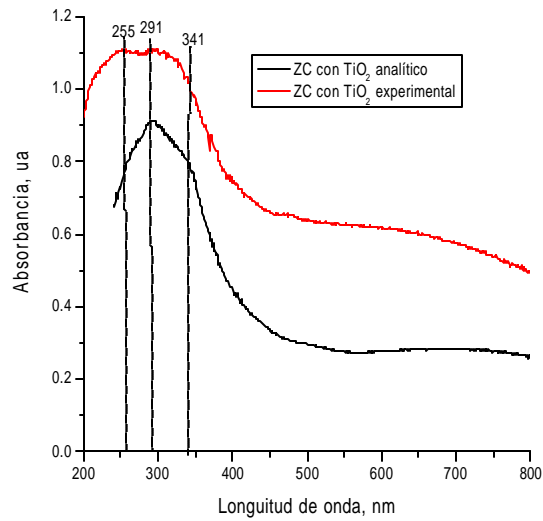
### 5.2.2 ZEOLITA CUBANA



**Figura 26. Espectro de reflectancia difusa UV-Visible de: (1) Zeolita Cubana sin agente nucleante con analito, (2) Zeolita Cubana sin agente nucleante experimental.**

En la Figura 26, se puede apreciar en lo referente al tratamiento con Zeolita Cubana que en el espectro sin  $\text{TiO}_2$  aparece un pico en la misma longitud de onda como en la Mexicana sin  $\text{TiO}_2$  experimental.

De igual forma, se alcanza a observar que el espectro de la zeolita Cubana es similar al espectro de la zeolita Mexicana en el espectro experimental en lo que respecta a ubicación, intensidad, tipo, hombros, de picos como se puede apreciar en la Figura 27. El espectro analítico de las zeolitas Cubana y Mexicana también son muy similares en cuanto al tipo de picos, intensidad y posición de los picos.

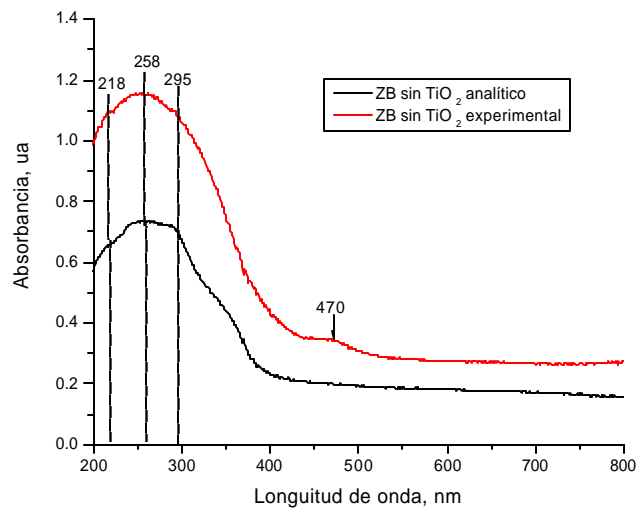


**Figura 27. Espectro de reflectancia difusa UV-Visible de: (1) Zeolita Cubana con agente nucleante con analito, (2) Zeolita Cubana con agente nucleante experimental.**

El espectro de la zeolita Cubana con  $\text{TiO}_2$  en área UV-Visible no aparecen picos, por lo que se deduce que hay formación de un nuevo compuesto químico.

### 5.2.2 ZEOLITA BOLIVIANA

Finalmente, en lo que respecta a la Zeolita Boliviana una vez tratada con analítico y experimental sin  $\text{TiO}_2$ , genera un nuevo compuesto como se puede apreciar en la Figura 28. Los espectros experimentales y analíticos de las zeolitas Mexicana, Cubana y Boliviana son muy parecidos.

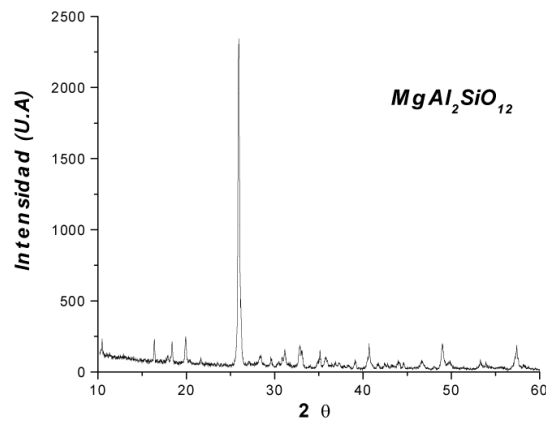


**Figura 28. Espectro de reflectancia difusa UV-Visible de: (1) Zeolita Boliviana sin agente nucleante con analito, (2) Zeolita Cubana sin agente nucleante experimental.**

### 5.3. Caracterización Mineralógica

El análisis de fases cristalinas se llevo a cabo mediante la aplicación de Difracción de Rayos X. Sobre los materiales obtenidos en tratamiento térmico normal; 1450 °C/120 min. + 1000 °C/30 min. + 900 °C/240 min. se observa que se obtiene una serie de difractogramas con presencia de fondo lo cual es un indicativo de la existencia de fase vítrea, en cambio los materiales tratados térmicamente con un tiempo adicional de 240 min a 900 °C se puede apreciar fases mas definidas.

En primer término se analiza el material que se elaboró con materia prima tradicional ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{MgCO}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) grado reactivo, con el propósito de que fuese la base para poder llegar a determinar la o las fases posibles formadas. En la Figura 29 se presenta el Difractograma que permite identificar de forma clara la fase cristalina predominante de Silicato de Magnesio y Aluminio ( $\text{MgAl}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}$ ), se puede observar que no se aprecia fondo en dicho Difractograma lo cual es un indicativo de que la fase vítrea se encuentra en mínima cantidad, la cual no es detectada en el análisis.



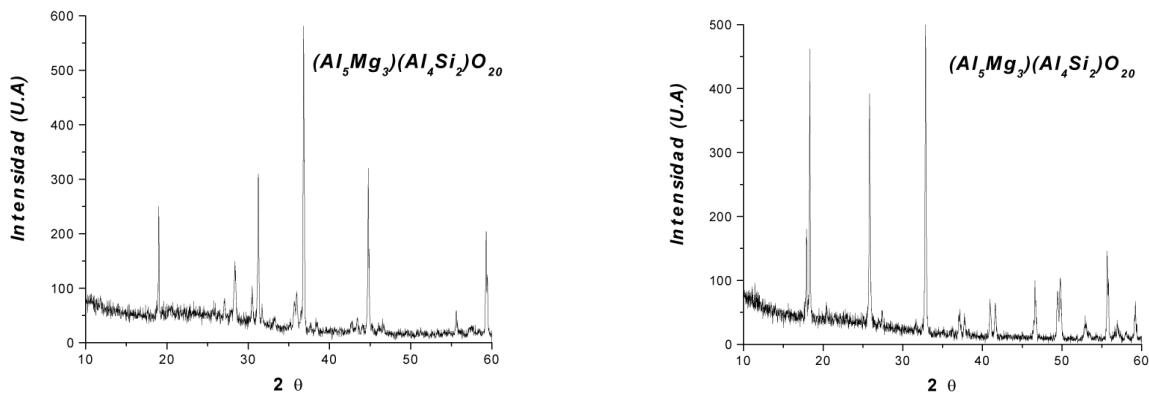
**Figura 29. Difractograma del material obtenido utilizando materia prima tradicional.**

Posteriormente se procede a analizar los materiales obtenidos en donde se incluye material zeolítico proveniente de México (ZM), como componente secundario, sobre la formulación que se toma de referencia y sobre material tratado térmicamente en total a 900 °C/ 480 min. En la Figura 30 se presentan dos Diffractogramas que permiten identificar claramente la presencia de la fase cristalina de Silicato de Magnesio y Aluminio también denominada Safirina  $[(\text{Al}_5\text{Mg}_3)(\text{Al}_4\text{Si}_2)\text{O}_{20}]$ , se puede apreciar de igual forma un ligero hombro de 10 hasta 35 ° lo cual se atribuye a la presencia de fase vítrea la cual es proporcionada por el exceso de sílice que se adiciona y no reacciona en la red cristalina.

En la Figura 30b, se puede apreciar una mayor definidad de picos correspondientes a fase cristalina debido a que es el material que se elaboró con adición de  $\text{TiO}_2$  con el propósito de ver su efecto nucleante.

**a)**

**b)**

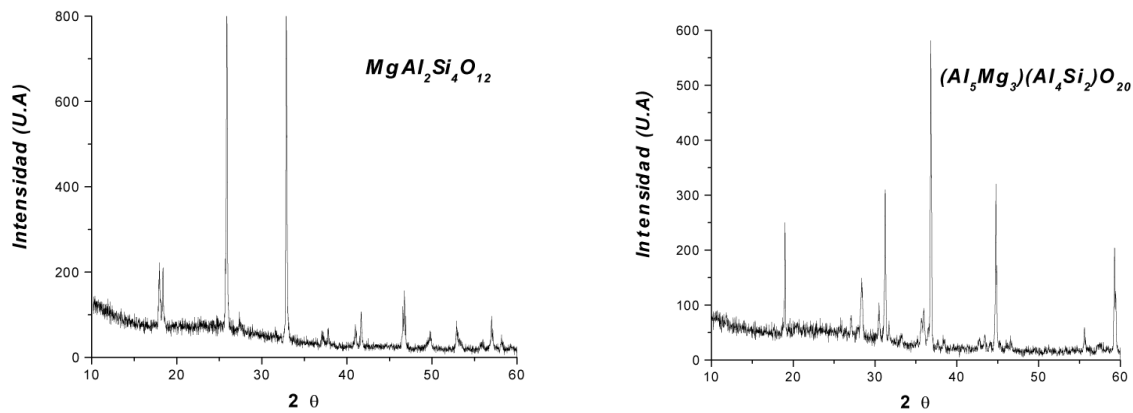


**Figura 30. Difractogramas del materiales obtenidos utilizando; a) ZM y b) ZM+  $\text{TiO}_2$**

En lo que respecta al material obtenido utilizando como componente adicional Zeolita proveniente de Cuba, se puede mencionar que ambos materiales presentan una variación en cuanto a fase cristalina predominante, ambas contienen las fases; Silicato de Magnesio y Aluminio ( $\text{MgAl}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}$ ) y Safirina  $[(\text{Al}_5\text{Mg}_3)(\text{Al}_4\text{Si}_2)\text{O}_{20}]$ , pero de forma mas definida en cada uno de los materiales elaborados. La primera cuando se utiliza la formulación de adición de Zeolita cubana (Figura 31a) y la segunda cuando se adiciona además agente nucleante (Figura 31b), se puede considerar que la fase cristalina primaria correspondería a Safirina  $[(\text{Al}_5\text{Mg}_3)(\text{Al}_4\text{Si}_2)\text{O}_{20}]$  ya que el agente nucleante permite definir la fase. En lo que respecta a presencia de fase vítrea, se puede apreciar un ligero hombro entre 10 y 35° lo que permite estimar la presencia de dicha fase en ambos materiales se puede considerar en igual cantidad.

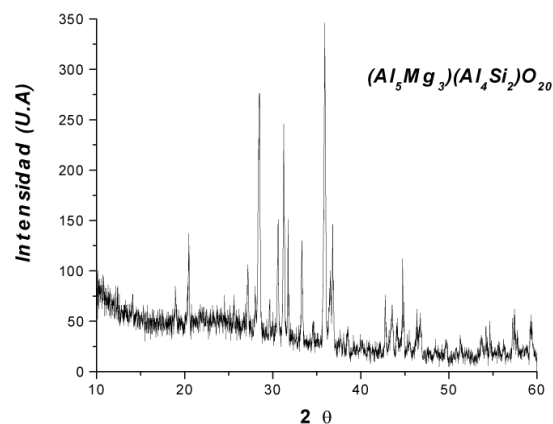
a)

b)



**Figura 31. Difractogramas del materiales obtenidos utilizando; a) ZC y b) ZC +  $\text{TiO}_2$**

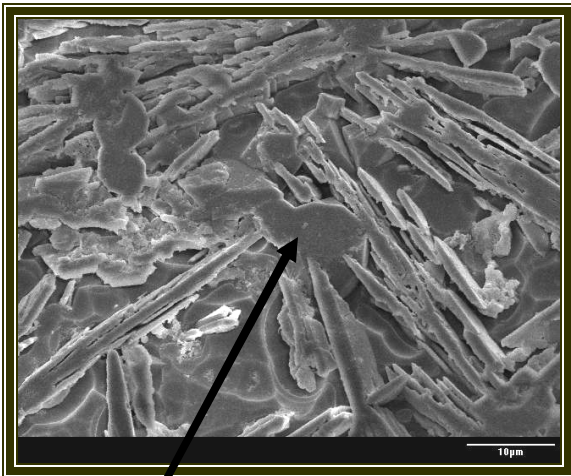
Finalmente, en lo que concierne al material obtenido con la adición de Zeolita boliviana (ZB), se observa que es un material que contiene una mayor cantidad de fase vítrea, si bien se define la fase cristalina de Safirina  $[(\text{Al}_5\text{Mg}_3)(\text{Al}_4\text{Si}_2)\text{O}_{20}]$ , se aprecia una serie de picos correspondientes a una mezcla de silicatos los cuales no son posible identificar. Por no disponer de mas material zeolítico no fue posible elaborar un material con agente nucleante lo cual definiría mas la fase final (Figura 32). Se puede considerar que aplicando mayor tiempo/temperatura en tratamiento térmico sería posible definir la fase final.



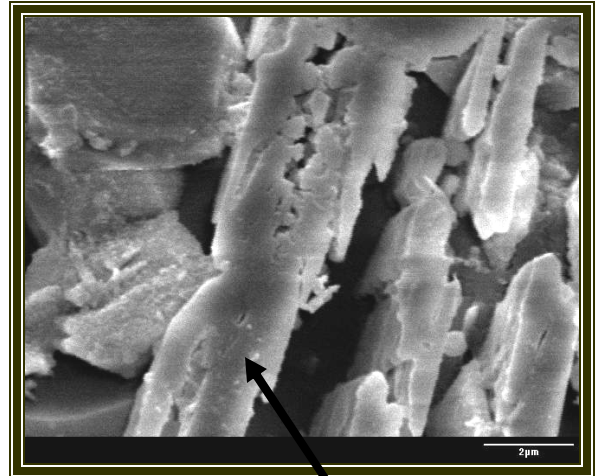
**Figura 32. Difractogramas del materiales obtenidos utilizando Zeolita Boliviana.**

### 5.3 Caracterización Microestructural

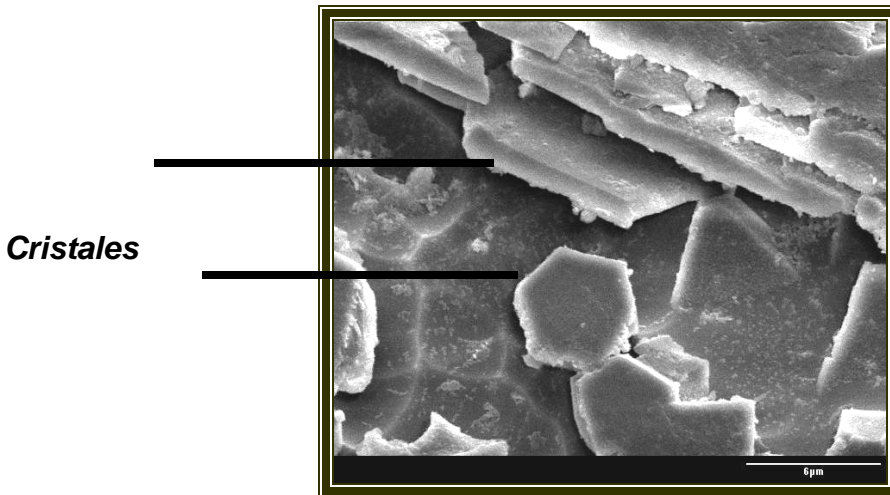
Con apoyo de Microscopio Electrónico de Barrido, es posible llevar a cabo el análisis microestructural, en todos los casos se corrobora la presencia de cristales y la composición química a base de Aluminio, Magnesio, Silicio y Oxígeno de igual forma los componentes en la fase vítrea que son similares mediante el análisis puntual por EDX. En la Figura 33 se presentan tres micrografías correspondientes a los materiales obtenidos con la Zeolita Mexicana (ZM) dado que se puede apreciar la fase cristalina y fase vítrea de manera mas clara y representativa, de todos los materiales elaborados. Es posible apreciar el aspecto que presentan los cristales los cuales están interconectados o cementados por la fase vítrea la cual en algunas zonas se encuentra claramente visible (Figura 33a), se puede de igual forma observar el hábito laminar de los cristales mediante su corte transversal y en momento de formación (Figura 33b) y el cristal de hábito hexagonal en superficie y en corte transversal el cual ya esta totalmente conformado (Figura 33c).



*Fase Vítrea*



*Cristal en formación*



**Figura 33. Micrografías de material elaborado incorporando Zeolita Mexicana**

## 6. Conclusiones

En base a los resultados obtenidos y a la discusión generada, se puede concluir;

1.- Se ha estudiado la formación de material vitrocerámico a base  $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$  de con adición de zeolitas de diferentes yacimientos (diferentes países México, Cuba y Bolivia), por primera vez, es pertinente mencionar que en la actualidad el material zeolítico no es utilizado para elaborar este tipo de materiales por lo cual el interés de poder obtener materiales vitrocerámicos y ofrecer la opción de utilizar zeolitas como materia prima alterna..

2.- Después del proceso de fusión y cristalización todos los materiales vitrocerámicos, mostraron formación de la fase cristalina conforme a formulación seleccionada del

sistema  $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgO}$ , lo cual permite de manera clara el poder proponer el uso de material zeolítico como fuente de materia prima para elaborar este tipo de materiales.

3.- El análisis de las propiedades electrónicas de los materiales vitrocerámicos se han hecho por comparación de los espectros de reflectancia difusa UV-Visible. Los espectros experimentales se han comparado con espectros analíticos, por lo cual no se presentan alteraciones que en su momento pueden llegar a limitar el uso de zeolita en el proceso de fusión/cristalización.

4. El análisis por difracción de rayos X permite el identificar de manera clara las fases cristalinas;  $\text{MgAl}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}$  (Silicato de Magnesio y Aluminio), Safirina  $[(\text{Al}_5\text{Mg}_3)(\text{Al}_4\text{Si}_2)\text{O}_{20}]$ , si bien se aprecia por el fondo de Difractograma presencia de fase vítrea, el grado de la misma es mínima y tiende a desaparecer cuando se utiliza agente nucleante que provoca una mejor cristalización. Se debe considerar que el uso de dicho material como recubrimiento de materiales cerámicos (losetas, baldosas ,etc) permite el aplicar un doble tratamiento térmico por lo cual tiende a eliminarse la fase vítrea y en su caso de existencia, tiende a introducirse a los poros de la cerámica eliminando la microporosidad existente de la misma y paralelamente con la cristalización permite una mejor adherencia con el material cerámico.

5. En lo que respecta a la morfología de los cristales generados, se aprecia claramente el hábito poliédrico de cristales de silicato de aluminio y magnesio, su forma laminar y a su vez se puede observar su proceso de formación; nucleación – cristalización – crecimiento del cristal.

6. En base a los resultados obtenidos, se puede concluir finalmente que en la actualidad se esta observando un incremento en la aplicación de materiales vitrocerámicos, se están incluyendo incorporando técnicas tales como sol-gel, sinterización, sinterización por molienda, etc., asimismo el uso de materias primas opcionales tal es el caso de uso d residuos industriales, rocas volcánicas, rocas a base

de granito, etc. , ahora se pueden incluir en el proceso el uso de zeolitas, lo cual abre el camino para ampliar la investigación.

## **7. BIBLIOGRAFIA**

1. Mc. Millan, P. W.: Glass-Ceramics., Ed. Academic Press, (2a edicion), (1979). New York, London.
2. Stookey, S. D.: History of development of pyroceram., Reserch manag., (1958) 1, 155-163.
3. Z. Strnad, "Glass Science and Technology 8". Elsevier, pp. 76, New York, 1996.
4. Stmad, Z.: "Glass-ceramicmaterials". Ed. Elsevier, Amsterdam-oxford-New York-Tokio, (1986) 167-174.
5. D.W. Breck, zeolite molecular sieves. Structure, chemistry and use, A Wiley Interscience publication, John Wiley & Sons: new york, 1974.
6. V. Petranovskii. Gurin, N. Bogdanchikova, A. Licea-Claverie, Y. Sugi and E. stoyanov, Mater. Sci. Eng. A(2002) vol. 332 pp 124-183.
7. B.C. Gates; Stud. Surf. Sci. Catal., 1996, 100, 49 NN. Bogdanchikova; V. Petranovskii; S. Fuentes; E. Paukshtis; Y. Sugi; A. Licea-Claverie; Mater. Sci. Engineer. A 2000, 276,236
8. V. Petranovskii. Areas de aplicación de las Zeolitas naturales 2001, Libro de memorias del 2do congreso mexicano de Zeolitas naturales.
9. Principios de Análisis Instrumental. DA Skoog, FJ Holler y TA Nieman. Ed. McGraw Hill, 5ª Edición, 2001.
10. Isaac Schifter. La Zeolita, una piedra que hierve. Fondo de cultura Economica,2a Edicion, 1997.

