



UNIVERSIDAD DE SONORA

División de Ciencias Exactas y Naturales

Departamento de Geología

**CARACTERIZACIÓN INSTRUMENTAL
DE CHABAZITA DEL DEPÓSITO “LA
PALMA” (DIVISADEROS, SON., MÉX.) Y
SU ESTUDIO COMPARATIVO DESPUÉS
DE SER DOPADA CON
NANOPARTÍCULAS DE Eu EN
CONJUNTO CON ZEOLITA A4**

TESIS

Que para obtener el grado de:

Licenciada en Geología

PRESENTA:

Pérez Manceras, Yedid Abigail



Hermosillo, Sonora, Diciembre 2018.

Universidad de Sonora

Repositorio Institucional UNISON



"El saber de mis hijos
hará mi grandeza"



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



Proverbios 18:15; 24:14; 4:7

El corazón del entendimiento adquiere sabiduría; y el oído de los sabios busca la ciencia.

Así será a tu alma el conocimiento de la sabiduría; si la hallares tendrás recompensa, y al fin tu esperanza no será cortada.

Sabiduría ante todo; adquiere sabiduría; y sobre todas tus posesiones adquiere inteligencia.

Agradecimientos

Agradezco ante todo a Dios por los conocimientos de verdad y realidad, por las oportunidades que ofrece.

Gracia y Paz a ustedes que leen, a los que me apoyaron, los que me enseñaron y motivaron; doy gracias a nuestro Dios siempre que me acuerdo de ustedes, en mis oraciones les rezo con gozo, por nuestra dicha individual, por nuestro crecimiento hacía la perfección y para que logremos estar en plenitud en contacto con la verdad, desde el primer día hasta el último. Me es justo sentir esto por ustedes, por cuanto los tengo en el corazón, todos ustedes son participes en mi camino, en este trabajo, en mi vida, en la gracia.

Pido en oración que nuestro corazón abunde un acrecentamiento en ciencia y en todo conocimiento, para probar lo mejor, a fin que seamos sinceros e irreprochables, estemos llenos de frutos de justicia, conocimiento y sabiduría.

Tenemos que recordar que las cosas que han sucedido, han redundado más bien para el progreso. Debemos proseguir en la vida, ya que la perfección

no se ha alcanzado, para percibir, comprender y entender lo que fue, lo que es, las razones, los infinitos porqués, con la totalidad; proseguir a la meta, al premio supremo llamado Dios. Cada acción, cada momento, cada conversación en el entorno, nos invitan a la reflexión, aprendizaje y enseñanza que nos revelan el conocimiento. Aludiendo que la verdad es aquel conocimiento que se mantiene constante en todas las realidades.

El propósito de la vida es la búsqueda del conocimiento con buena voluntad, para acercarnos a la totalidad, a la verdad, a Dios.

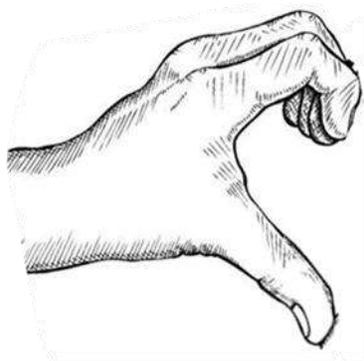
Filipenses 4:5.13.23

Vuestra gentileza sea conocida de todos los hombres. El señor está cerca. Todo se puede en Cristo que nos fortalece. La gracia de nuestro Señor Jesucristo sea con todos vosotros.

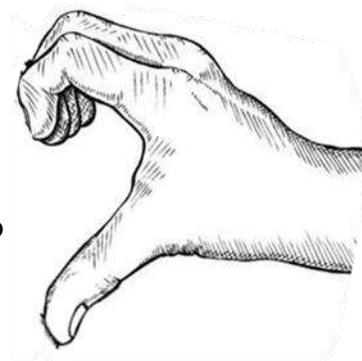
Amén.

Dedicatoria

Al medio en que vivimos, al entorno, en lo que podemos ser, al linaje unificado al que pertenecemos, al prójimo, a la pasión ferviente en amor genuino que se encuentra en cada uno de nuestros corazones, al continuo movimiento, a los errores y fallos, a las infinitas preguntas y cuestiones.



Εορτασμός
στον ψευδόλογο ξξ
οι σκέψεις μου είναι μαζί σου



Contenido

RESUMEN	1
INTRODUCCIÓN	2
JUSTIFICACIÓN	3
OBJETIVO	4
OBJETIVOS PARTICULARES	5
HIPÓTESIS	5
GENERALIDADES	6
ZEOLITA	6
CARACTERÍSTICAS	6
ESTRUCTURA	7
PROPIEDADES	10
CLASIFICACIÓN	13
ZEOLITAS NATURALES	16
GÉNESIS	20
ZEOLITAS SINTÉTICAS	22
TIERRAS RARAS	23
INTERCAMBIO IÓNICO	24
ACTIVACIÓN	24
LOCALIZACIÓN	28
VÍAS DE ACCESO AL ÁREA DE ESTUDIO	29
FISIOGRAFÍA	30
HIDROGRAFÍA	31
CLIMA	33
FLORA	35
FAUNA	35
MARCO GEOLÓGICO	36
ANTECEDENTES GEOLÓGICOS	36
GEOLOGÍA REGIONAL	38
ESTRATIGRAFÍA	38
TECTÓNICA	41
YACIMIENTOS	42
GEOLOGÍA LOCAL	43
TRABAJO DE CAMPO	47
EQUIPO GEOLÓGICO	47
TRABAJO DE MUESTREO	47
RESULTADOS	48
COLUMNA ESTRATIGRÁFICA	53
SÍNTESIS	54

MATERIAL	54
INSTRUMENTACIÓN	54
EQUIPO	54
EQUIPO DE PROTECCIÓN PERSONAL.....	55
REACTIVOS	55
FICHA TÉCNICA	56
PROCEDIMIENTOS PREVIOS.....	56
SÍNTESIS DE LAS MUESTRAS.....	58
ZEOLITA A-4	61
ZEOLITA CHABAZITA	63
CARACTERIZACIÓN	75
CARACTERIZACIÓN FÍSICA	76
DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)	76
ESPECTROSCOPIA RAMAN.....	78
ESPECTROSCOPIA DE FOTOLUMINISCENCIA (PL).....	81
CARACTERIZACIÓN QUÍMICA.....	83
ESPECTRÓMETRO DE ENERGÍA DE DISPERSIÓN DE RAYOS X (EDS).....	83
CARACTERIZACIÓN MINERALÓGICA	84
MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE TRANSMISIÓN (TEM).....	84
MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE BARRIDO (SEM)	87
RESULTADOS	89
DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)	89
ROCA TOTAL	89
MUESTRAS DOPADAS	94
ESPECTROMETRÍA DE RAMAN (E. RMN).....	100
FOTOLUMINISCENCIA (PL)	102
MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE BARRIDO (SEM).....	106
MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE TRANSMISIÓN (TEM)	118
ZEOLITA A4	118
CHABAZITA	128
CONCLUSIÓN	135
BIBLIOGRAFÍA Y REFERENCIAS.....	137
ANEXO 1: TABLAS DE MUESTRAS	144
MUESTRAS DE SÍNTESIS.....	144
MUESTRAS DE CAMPO	146

Índice de Figuras

FIGURA 1. TETRAEDRO DE SI/AL.....	7
FIGURA 2. FORMACIÓN DE UNA UNIDAD CAGE DE LA ZEOLITA.	10
FIGURA 3. CORRELACIÓN DE LAS PROPIEDADES DE DIFERENTES TIPOS DE ZEOLITA.....	11
FIGURA 4. TIPOS DE SBU..	13
FIGURA 5. UNIDAD CAGE DE LA CHABAZITA	18
FIGURA 6. ESTRUCTURA DE LA CHABAZITA.....	19
FIGURA 7. ESTRUCTURA DE LTA.	22
FIGURA 8. TÍPICO PROCESO DE INTERCAMBIO IÓNICO DE UNA SOLUCIÓN DE CLORURO DE AMONIO POR EL SODIO DE LAS ZEOLITAS.....	25
FIGURA 9. TOTAL PORCENTUAL DEL PESO IONES PRESENTES EN CHA EN FUNCIÓN DEL TIEMPO DE INMERSIÓN EN BAÑO QUÍMICO A 0.3M.....	26
FIGURA 10. CONCENTRACIÓN TOTAL DE IONES PRESENTAS EN ZEOLITA NATURAL Y ACTIVADA (2, 3, 4, Y 5 OCASIONES), DATOS DE FRANCISCO ZAMORANO ET AL., 2011.....	26
FIGURA 11. TOTAL DE IONES PRESENTES EN CHA EN FUNCIÓN DEL NÚMERO DE ACTIVACIONES A 50°C. DATOS DE FRANCISCO ZAMORANO ET AL., 2011.....	27
FIGURA 12. LOCALIZACIÓN DEL MUNICIPIO DE DIVISADEROS.....	28
FIGURA 13. RUTA AL ÁREA DE ESTUDIO, PARTIENDO DE LA UNIVERSIDAD DE SONORA.	29
FIGURA 14. MAPA DE SONORA CON SUS PROVINCIAS FISIográfICAS (INEGI, 1993).	30
FIGURA 15. MAPA REGIONES HIDROLÓGICAS Y CUENCAS	32
FIGURA 16. MAPA CORRIENTES DE AGUA DENTRO DEL ÁREA DE ESTUDIO.....	33
FIGURA 17. CLIMAS DEL ESTADO DE SONORA. CONSTRUIDO DESDE INFORMACIÓN DE.....	34
FIGURA 18. MEZQUITE.....	35
FIGURA 19. EJEMPLO DE ANIMALES PRESENTES EN EL MUNICIPIO.....	35
FIGURA 20. GEOLOGÍA REGIONAL QUE INCLUYE EL ÁREA DE ESTUDIO.....	39
FIGURA 21. GEOLOGÍA LOCAL, QUE INCLUYE EL ÁREA DE ESTUDIO.....	44
FIGURA 22. VISUALIZACIÓN DEL VALLE ORIGINADO POR EL EVENTO TECTÓNICO B&R.	48
FIGURA 23. GEOLOGÍA DEL ÁREA DE ESTUDIO.....	49
FIGURA 24. SECCIÓN TRANSVERSAL DE LA SECUENCIA LITOLÓGICA	50
FIGURA 25. AFLORAMIENTO DE ZEOLITA CON LOS PUNTOS DE MUESTREO.	51
FIGURA 26. SE OBSERVAN DIFERENTES MUESTRAS DE MANO DE LA ROCA TOTAL.....	52
FIGURA 27. COLUMNA ESTRATIGRÁFICA DEL ÁREA DE ESTUDIO.	53
FIGURA 28. BAÑO QUÍMICO DE LAS MUESTRAS YP-Z CON TEMPERATURA Y AGITACIÓN.....	58
FIGURA 29. ACOMODO DEL EQUIPO PARA REALIZAR EL FILTRADO DE LA MUESTRA.	61

FIGURA 30. CHABAZITA EN EL MATRAZ, ANTES DEL DOPAJE.	62
FIGURA 31. IZQUIERDA: PROCESO DE FILTRADO DERECHA: PRODUCTO SEMIHÚMEDO.....	64
FIGURA 33. GRUPO A.	70
FIGURA 34. GRUPO B.....	70
FIGURA 35. FORMA DE COLOCAR LAS MUESTRAS AL INGRESAR N MUFLA, GRUPO B (A4).....	71
FIGURA 36. RESULTADO DE LAS MUESTRAS AL SACARLA DE LA MUFLA,	74
FIGURA 37. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN UTILIZADAS PARA LA IDENTIFICACIÓN	75
FIGURA 38. REPRESENTACIÓN DE LOS RAYOS X DIFRACTADOS.	76
FIGURA 39. EQUIPOS DE DRX UTILIZADOS.....	77
FIGURA 40. MUESTRAS EN POLVO PARA SU CARACTERIZACIÓN.	78
FIGURA 41. DEMOSTRACIÓN DE LOS PROCESOS FUNDAMENTALES DE LA LUZ.	79
FIGURA 42. PROCESO DE LA ENERGÍA DURANTE LOS SALTOS DEL ESTADO ELECTRÓNICO.	81
FIGURA 43. DIAGRAMA DE EUROPIO TRIVALENTE.	82
FIGURA 44. ESQUEMA DEL FUNCIONAMIENTO DEL EDS.....	83
FIGURA 45. PROCESOS PREVIOS AL ANÁLISIS,.....	85
FIGURA 46. EQUIPO DE TEM DE LA UNISON.....	86
FIGURA 47. CONTENEDORES DE LAS MUESTRAS	86
FIGURA 48. SEM DE LA UNIVERSIDAD DE SONORA.....	88
FIGURA 49. MUESTRA EN EL PORTAMUESTRAS DEL SEM.....	88
FIGURA 50 DIFRACTOGRAMA DE ROCA TOTAL DE LA MUESTRA MSEM-1	90
FIGURA 51 DIFRACTOGRAMA DE ROCA TOTAL DE LA MUESTRA MSEM-1 s.....	90
FIGURA 52 MAPA DE MUESTREO.....	91
FIGURA 53 DIFRACTOGRAMA DE TODAS LAS MUESTRAS TOMADAS EN CAMPO.....	91
FIGURA 54 DIFRACTOGRAMA DE COMPOSICIÓN DE LA MUESTRA Z.	92
FIGURA 55 DIFRACTOGRAMA DE COMPOSICIÓN DE LA MUESTRA N.....	92
FIGURA 56 DIFRACTOGRAMA DE COMPOSICIÓN DE LA MUESTRA ALTERADA	93
FIGURA 57 DIFRACTOGRAMA DE COMPOSICIÓN DE LA MUESTRA M.	93
FIGURA 58 DIFRACTOGRAMAS DE A4 GRUPO A.....	94
FIGURA 59 DIFRACTOGRAMAS DE A4 GRUPO B.	95
FIGURA 60 PICOS MÁS SOBRESALIENTES DE LOS DIFRACTOGRAMAS DE A4.....	96
FIGURA 61 COMPARACIÓN DE LA MUESTRA CON LA BASE DE DATOS DE JADE 5.....	96
FIGURA 62 DIFRACTOGRAMAS DE CHA REFERENCIAS.	97
FIGURA 63 DIFRACTOGRAMAS DE CHA GRUPO A.	98
FIGURA 64 DIFRACTOGRAMAS DE CHA GRUPO B.	99
FIGURA 65 PICOS MÁS SOBRESALIENTES DE LOS DIFRACTOGRAMAS DE CHA	99

FIGURA 66 IMAGEN MICROSCÓPICA DE LA MUESTRA MSEM-1 DE CHA.....	100
FIGURA 67 ESPECTRO DE RAMAN DE LA MUESTRA MSEM-1.....	100
FIGURA 68 ESPECTRO DE RAMAN DE LA BASE DE DATOS.....	101
FIGURA 69 ESPECTRO DE PL DE EXCITACIÓN EN 394 NM, DE LAS MUESTRAS 3 Y 4.	102
FIGURA 70 ESPECTRO DE PL DE EXCITACIÓN EN 394 NM, DE LAS MUESTRAS 13 Y 14.	103
FIGURA 71 ESPECTRO DE PL DE EXCITACIÓN EN 488 NM, DE LAS MUESTRAS 8B (REFERENCIA), 13 Y 14.....	105
FIGURA 72 ESPECTRO DE PL DE EXCITACIÓN EN 488 NM, DE LAS MUESTRAS 1 (REFERENCIA), 4 Y 5.	106
FIGURA 73 IMAGEN DE MUESTRA 1 PRODUCIDA POR SEM.....	106
FIGURA 74 IMÁGENES PRODUCIDAS POR SEM DE LAS MUESTRAS DE A4: 2- 7.....	107
FIGURA 75 ESTRATO DE ZEOLITA DONDE SE INDICA LA POSICIÓN DE LA TOMA MUESTRA Y LAS MUESTRAS DONDE REFLEJAN LOS PUNTOS DE MEDICIONES DE SEM.	108
FIGURA 76 POROSIDAD DE LA MUESTRA MSEM-1.1 A X35 Y SU COMPOSICIÓN POR EDS/SEM.	108
FIGURA 77 POROSIDAD DE LA MUESTRA MSEM-1.1 A X500 Y SU COMPOSICIÓN POR EDS/SEM.	109
FIGURA 78 MSEM-1.2; SUPERIOR A X35 Y LA INFERIOR ES A X500, CON SUS RESPECTIVOS RESULTADOS DE EDS/SEM.....	110
FIGURA 79 MSEM-2.1 CON UN AUMENTO DE X50 Y SU COMPOSICIÓN EDS/SEM.	112
FIGURA 80 MSEM-2.2 CON UN AUMENTO DE X100, PRESENTANDO 3 ZONAS DISTINTAS DE DIFERENTE NIVEL DE CRISTALIZACIÓN Y DENSIDAD, CON SU COMPOSICIÓN EDS/SEM.....	112
FIGURA 81 MSEM-2.1 ACERCAMIENTO EN ZONA C, REFLEJANDO EL NIVEL CRISTALIZACIÓN DE LA MUESTRA (X500).	113
FIGURA 82 MSEM-2.3 CON UN AUMENTO DE X100, SE VE POROSA.....	114
FIGURA 83 MSEM-2.4 CON UN AUMENTO DE X50, PRESENTANDO 2 ZONAS DISTINTAS DE DIFERENTES.	114
FIGURA 84 LOCALIZACIÓN MSEM-2.4 PRESENTANDO UN MAPEO POR ELEMENTOS.....	117
FIGURA 85 M1.1.....	118
FIGURA 86 GRÁFICA DE COMPOSICIÓN EDS/TEM DE LA MUESTRA 3, EN PROTUBERANCIAS DE LA MUESTRA.	119
FIGURA 87 REPRESENTA LOS PASOS PARA EL CÁLCULO DE LA DISTANCIA INTERPLANAR ...	120
FIGURA 88 MUESTRA DE A4 DOPADA.....	121
FIGURA 89 TOMA DE DATOS DE EDS EN UNA PROTUBERANCIA.....	121
FIGURA 90 GRÁFICA DE COMPOSICIÓN EDS/TEM DE LA MUESTRA 3.....	122
FIGURA 91 MUESTRA 3, ZONAS DE TOMA DE DATOS DE EDS/TEM.....	123
FIGURA 92 COMPOSICIÓN EDS/TEM DE LA MUESTRA 3 CON PRESENCIA DE EUROPIO.	123
FIGURA 93 CRISTALES CON IRREGULARIDADES SUPERFICIALES	124

FIGURA 94 CRISTALES CON IRREGULARIDADES SUPERFICIALES.	124
FIGURA 95 CALCULO DE LA DISTANCIA INTERPLANAR.	125
FIGURA 96 COMPOSICIÓN POR EDS/TEM. EXISTEN 3 PICOS DE EU.....	125
FIGURA 97 COMPOSICIÓN EDS/TEM DE LA MUESTRA 5 CON EUROPIO.....	126
FIGURA 98 IMAGEN DE ALTA RESOLUCIÓN CON ALTA CANTIDAD DE EUROPIO.....	126
FIGURA 99 ZEOLITA CON DEFORMACIONES..	127
FIGURA 100 COMPOSICIÓN EDS/TEM DE LA MUESTRA 7 CON POCO EUROPIO..	128
FIGURA 101 ACOMODO DE LAS PARTÍCULAS DENTRO DE UN CUADRO DE LA REJILLA..	128
FIGURA 102 PARTÍCULA DE CHA..	129
FIGURA 103 PARTÍCULA DE CHABAZITA, EDS/TEM Y SU RESPECTIVA GRÁFICA.....	129
FIGURA 104 PARTÍCULA DE CHABAZITA , EDS/TEM Y SU RESPECTIVA GRÁFICA.....	130
FIGURA 105 CALCULO DE DISTANCIA INTERPLANAR.	131
FIGURA 106 CALCULO DE DISTANCIA INTERPLANAR.	131
FIGURA 107 PARTÍCULA DE CHABAZITA DEFORMADA Y DISTANCIA INTERPLANAR.....	132
FIGURA 108 ZONAS MÁS CONSIDERABLES DE MUESTREO DE EDS.....	133
FIGURA 109 COMPOSICIÓN EDS/TEM DE LA MUESTRA 14 CON POCO EUROPIO..	134

Índice de Tablas

TABLA 1. CARACTERÍSTICAS ORGANOLÉPTICAS DE LA ZEOLITA.....	7
TABLA 2. CLASIFICACIÓN, SEGÚN MEIER, DE LAS ZEOLITAS.	II
TABLA 3. VALOR DE PESO DE LAS MUESTRAS YP-Z	62
TABLA 4. HORARIO PROGRAMADO Y ESTIMADO PARA CHA (ACTIVADA).	65
TABLA 5. PROGRAMACIÓN DE LAS RAMPAS EN LA MUFLA PARA LA CHABAZITA ACTIVADA SIN DOPAR.	65
TABLA 6. ITINERARIO REAL SEGUIDO POR LA CHA ACTIVADA Y SIN DOPAR DENTRO DE LA MUFLA.	66
TABLA 7. PESO EN GRAMOS DEL REACTIVO DE EUROPIO PARA MUESTRAS DE CHA.....	67
TABLA 8. PESOS OBTENIDOS POR MUESTRA DE CHA Y SU RESPECTIVA DIVISIÓN.....	69
TABLA 9. HORARIO PROGRAMADO DE MUFLA GRUPO B.	71
TABLA 10. HORARIO DEL GRUPO B QUE SE PROGRAMÓ EN LA MUFLA.....	71
TABLA 11. ITINERARIO CUMPLIDO EN LA MUFLA PARA EL GRUPO B.	71
TABLA 12. ITINERARIO NETO REAL REALIZADO POR LAS MUESTRAS DE A4 DEL GRUPO B.	72

TABLA 13. ITINERARIO NETO REALIZADO POR LAS MUESTRAS DE CHA DEL GRUPO B.	73
TABLA 14. COMPARACIÓN DE ESPECTROS DE MSEM-1 Y EL DE LA BASE DE DATOS.	101
TABLA 15. MSEM-1.1A. COMPOSICIÓN POR ELEMENTOS	109
TABLA 16. MSEM-1.1B. COMPOSICIÓN POR COMPUESTOS	110
TABLA 17. MSEM-1.2A. COMPOSICIÓN POR ELEMENTOS.	111
TABLA 18. MSEM-1.2B. COMPOSICIÓN POR COMPUESTOS.	111
TABLA 19. MSEM-2.1A. COMPOSICIÓN POR ELEMENTOS.	111
TABLA 20. MSEM-2.1B. COMPOSICIÓN POR COMPUESTOS.	112
TABLA 21. MSEM-2.2. COMPOSICIÓN ELEMENTAL.	113
TABLA 22. MSEM-2.3 COMPOSICIÓN QUÍMICA POR ELEMENTOS Y COMPUESTOS	113
TABLA 23. MSEM-2.4A. COMPOSICIÓN QUÍMICA POR ELEMENTOS.	115
TABLA 24. MSEM-2.4B. COMPOSICIÓN QUÍMICA POR COMPUESTO.	115
TABLA 25. M1COMPOSICIÓN POR EDS/TEM.....	119
TABLA 26. MUESTRA 3 ANÁLISIS DE EDS/TEM.....	122
TABLA 27. MUESTRA 3 ANÁLISIS DE EDS/TEM, VISUALIZANDO EL EU.	123
TABLA 28. MUESTRA 5, SE PRESENTAN ALTAS CANTIDADES DE EUROPIO.....	126
TABLA 29. MUESTRA 7, DATOS DE EDS/TEM, CON PRESENCIA DE EUROPIO	127
TABLA 30. MUESTRA 8B ANÁLISIS POR EDS/TEM.	130
TABLA 31. MUESTRA 14. RESULTADO DE EDS 1 Y 2. SIN PRESENCIA DE EUROPIO.	133
TABLA 32. MUESTRA 14, TERCER Y CUARTO ANÁLISIS CONSIDERABLE DEL MINERAL.....	134

Resumen

Los cuerpos zeolíticos estudiados se relacionan con el evento tectónico del Basin & Range (Cenozoico Tardío) dentro de una cuenca tipo graben, delimitada por fallas normales en el Depósito “La Palma”, del municipio de Divisaderos, Sonora. La zeolita tiene un origen sedimentario y se encuentra alterada por eventos volcánicos y moderadamente intemperizada, se presentan en dos estratos de diferentes espesores, uno superior de 70cm y otro inferior de 25cm, con una edad perteneciente al Plioceno.

En esta investigación se muestran los resultados de los análisis por difracción de Rayos X (XRD), Microscopio Electrónico de Barrido (SEM), EDS, Espectroscopia de Raman, análisis micro-estructural con Microscopio Electrónico de Transmisión (TEM) y estudios por Espectroscopia de Fotoluminiscencia (PL). El análisis de SEM/EDS revela que la chabazita es el tipo de zeolita dominante. Los resultados de XRD indican que las muestras están compuestas por chabazita al 73% y clinoptilolita al 27%, además de exponer el Ca como el catión sobresaliente; mientras que los resultados de TEM/EDS muestran que la fase chabazita contiene 41.19% O, 41.13% Si, 11.68% Al, 1.03% K, 1.01% Ca, 0.85% Fe, 0.83% Mg, 0.13% Na y 0.13% Cl. La zeolita de La Palma muestra una ligera contaminación por Ti, Cu y Cl, en concentraciones menores al 3%.

Las muestras de zeolita del depósito “La Palma” congregadas con zeolitas sintéticas tipo LTA (A4) fueron dopadas con Nitrato de Europio. Se elaboraron a diferentes molaridades (0.001, 0.005, 0.01 MOL) y temperaturas de tratamiento (Horno a 50°C y en mufla a 400°C). La síntesis de zeolitas fue

dividida en dos grupos naturales (chabazita) y sintéticas (A4), por cada grupo se realizaron 6 muestras equivalentes. Las muestras de chabazita fueron previamente activadas dentro del laboratorio. Quedando así 16 muestras y las referencias de las muestras: zeolita A4 sin alterar, chabazita natural, chabazita activada y chabazita activada con tratamiento térmico de 400°C.

Los resultados muestran la presencia de europio en las zeolitas, en algunos casos se logran ver cubiertas por una ligera capa de zeolita. Indicando que las zeolitas sintéticas presentan mayor cantidad de europio que la zeolita natural.

Introducción

La investigación se divide en dos partes: la primera, consiste en investigación geológica del área del estudio, mientras que en la segunda describe la síntesis de muestras de zeolitas dopadas con nitrato de europio. Todas las muestras resultantes están debidamente caracterizadas por técnicas analíticas (DRX, TEM, SEM, PL, EDS, Espectroscopia RMN).

En Sonora existen depósitos de zeolita con potencial económico, provienen de ambientes genéticos de origen volcánico, metamórfico y sedimentario. En cuestión de la génesis sedimentaria, la zeolita ocurre en formas de capas o estratos depositados como parte del relleno sedimentario de cuencas continental desarrolladas por el evento tectónico extensional del Cenozoico denominado Sierras y Valles Paralelos (*Basin & Range*). Eventualmente, las sierras fueron erosionadas debido a su naturaleza de relieve

positivo, generando material detrítico continental tipo molasa que se depositó en las cuencas aledañas a la sierra, alternándose con derrames basálticos.

Los derrames provienen del ascenso del manto ocasionado por la extensión continental que generó una despresurización del manto provocando una fusión parcial de la parte superior continental, por lo cual se encuentran dos tipos de magmas: félsicos y basálticos. El flujo magmático ascendió por las fallas normales que limitan a las sierras depositándose intercalados con los sedimentos detríticos.

En esta área, existen dos secuencias: la inferior perteneciente al Mioceno tiene un espesor entre 300 y 400 metros, está compuesta de areniscas y conglomerados; la secuencia superior presenta un espesor variable y se conforma de arcillas y zeolitas producto de alteración de vidrios volcánicos, que en el afloramiento se observan como capas blancas opacas intercaladas con tobas riolíticas (Cochemé, et al. 1996).

Justificación

La presente investigación representa un avance en el estudio de la zeolita orientado a las aplicaciones en la industria. Este tectosilicato funciona como catalizador depositando partículas de europio, al dopar las zeolitas sus propiedades físicas y químicas se modifican resaltándolas o adquiriendo nuevas que pueden ser útiles en la industria.

Actualmente ha aumentado la demanda de los elementos del grupo de las tierras raras, debido a que son utilizados en dopaje de materiales tanto

naturales como sintéticos, para modificar las propiedades intrínsecas de los materiales. Existe una necesidad de adquirir las tierras raras para el uso de las nuevas tecnologías, sin embargo posee un alto impacto medioambiental en la extracción lo que propicia la búsqueda de nuevas herramientas alternativas para reducir impactos negativos (Zaimes et al., 2015).

La recuperación de las tierras raras por parte de un mecanismo que pueda concentrarlas como las zeolitas, podría ayudar a reciclar este valioso recurso y así aliviar la alta carga ambiental y disminuir la crisis de suministro (Binnemans et al., 2013; Tan, Li & Zeng, 2015). En caso de las zeolitas, después de ser dopadas, pueden utilizarse en purificación de agua, complemento alimenticio en porcicultura y de manera reciente en aplicaciones medioambientales debido a que pueden fijar o asimilar en su estructura elementos que son nocivos.

Los beneficios esperados es obtener zeolitas con una adecuada asimilación del europio dentro de su estructura química, y así modificar sus propiedades químicas y físicas.

Objetivo

El objetivo principal es identificar la efectividad de las zeolitas (tanto naturales como sintéticas) para la concentración de Eu, miembro del grupo de las tierras raras.

Objetivos particulares

- ↷ Llevar a cabo la activación de la zeolita.
- ↷ Sintetizar nanopartículas de Eu en las cavidades de la zeolita.
- ↷ Estabilizar el material obtenido.
- ↷ Caracterizar el producto física y químicamente.

Se plantearon los siguientes objetivos secundarios: a) identificar la composición mineralógica mediante difracción de rayos X (DRX); b) determinar la composición química mediante espectrometría por energía dispersiva (EDS); c) comprobar la emisión con fotoluminiscencia; d) obtener de la morfología con TEM; e) caracterizar con Espectroscopia de Raman; f) adquirir imágenes con SEM.

Hipótesis

Por medio de un proceso físico-químico es factible la obtención de europio nanoestructurado utilizando como matriz mineral zeolítico, sin perjudicar el medio ambiente.

Generalidades

Zeolita

"Una zeolita está caracterizada por una estructura de tetraedros enlazados que contiene cavidades en forma de canales y cajas que comúnmente están ocupadas por moléculas de agua y cationes. La estructura puede estar interrumpida por grupos (OH^- , F^-) que ocupan los vértices de los tetraedros los cuales no son compartidos con tetraedros adyacentes. Los canales permiten el paso de especies huéspedes. En las fases hidratadas ocurre la deshidratación a temperaturas moderadas (fundamentalmente por debajo de 400°C) y esta es ampliamente reversible" (Vezzalini, 1997).

Características

Las zeolitas pertenecen al grupo de tectosilicatos siendo aluminosilicatos hidratados conteniendo álcalis o especies alcalino-térreas, suelen ser altamente cristalinas con una dureza entre 3 y 4 de la escala de Mohs, y con otras propiedades físicas específicas (Tabla 1). Generalmente, al momento de deshidratarse forman una estructura porosa con diámetros de poro mínimos de 3 a 12 \AA ; con diámetro de las cavidades de 6 a 12 \AA permitiendo el intercambio iónico y la deshidratación reversible debido a que estas cavidades están ocupadas por iones grandes y moléculas de agua con gran libertad de movimiento. Su capacidad de adsorción es de un orden menor a $0.35 \frac{\text{cm}^3}{\text{g}}$. Existen unas 50 diferentes zeolitas naturales conocidas y unas 200 sintéticas, según la Asociación Internacional de Zeolitas (IZA).

Tabla 1.
Características organolépticas de la zeolita

Atributo	Zeolita
Color	Gris Verdosa
Raya	Verdosa
Transparencia	Transparente
Brillo	Vítrea

Estructura

Las zeolitas están compuestas de tetraedros formados por un catión de silicio o aluminio y cuatro átomos de oxígenos (Figura 1); los armazones tridimensionales de tetraedro de silicio o aluminio cuentan con anillos de 3, 4, 5, o 6 miembros. La estructura cristalina está basada en las tres direcciones de la red con SiO_4 en forma tetraédrica con sus cuatro oxígenos compartidos con los tetraedros adyacentes. No existe un tipo estructural único para todas las zeolitas.

El tetraedro, compuesto principal, es representado por la fórmula:



Dónde:

T= Si, Al o Ge

O= Oxígeno

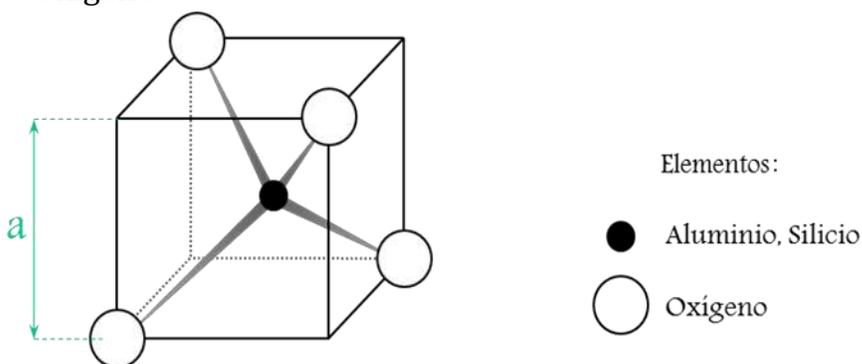
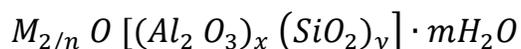


Figura 1. Tetraedro de Si/Al

Debido a que el aluminio tiene cargas menores que el silicio, existe una compensación incluyendo otros elementos, tales como el K, Na, Ca, Li, Mg, Sr y Ba, siendo los tres primeros más frecuentes; es decir, cada átomo de Al que sustituye isomórficamente a uno de Si proporciona una carga negativa que se neutraliza con las cargas positivas aportadas por los cationes. Aunque estos cationes no forman parte de la estructura de la fórmula inicial. La relación Si/Al no supera la proporción 1:1, mientras que la relación de (Si+Al): O es siempre 1:2 y la cantidad de agua es variable. El incremento de la relación de sílice y aluminio modifica directamente a otros parámetros como la resistividad ácido, estabilidad térmica e hidrofobicidad; sin embargo, no afecta la hidrofiliidad, densidad del sitio ácido y concentración de cationes (Jha y Singh, 2016).

La fórmula empírica de una zeolita es:



Dónde:

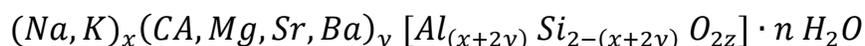
M = es un catión de valencia n ; cationes de intercambio (Na, K, Li, Ca, Mg, Ba, Sr)

x = número de átomos de aluminio; toma valores entre 2 y 10; catión estructural

y =: número de átomos de silicio; toma valores entre 2 y 8; catión estructural

m = Número de moléculas de agua.

Fórmula general (propuesta por Giannetto, 2000) de las zeolitas:



Dónde:

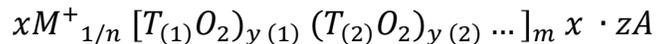
$$0.0 < x < 0.5 z$$

$$0.0 < y < 0.25 z$$

$$0.12 < x + 2y < 0.5 z$$

$$0.29 < n < 1.33z$$

Mientras que la fórmula química de la celda unitaria de una zeolita es:



Dónde:

M = Cación de valencia n ($x > 0$)

$T = (T_{(1)}, T_{(2)}, \dots)$ = elementos del armazón cristalino

A = agua y moléculas que corresponden a pares iónicos ($Z > 0$)

La estructura de las zeolitas comprenden un ángulo de enlace $O-T-O$ el cual se forma por el Si o Al, al unirse generan la *Cage* (sodalita) o bien lo que se conoce como Unidad *Cage* (Figura 2). Al combinar varias de estas unidades en diferentes maneras de coordinación, junto a la relación Si: Al, se forman diversos tipos de Zeolitas como la tipo *A*, *X* y *Y*; conocidas como súper “*Cages*”. En este proceso, se construyen las cavidades o canales en varias dimensiones, en las oquedades se alojan los cationes y moléculas de agua conectados por medio de aberturas o poros de dimensiones constantes. Estos iones y moléculas pueden ser eliminados o intercambiados sin deshacer la estructura de la zeolita, dependiendo de la composición química y de la estructura específica. Los canales que se forman por estos arreglos estructurales de las SBU, se caracterizan por: dirección del canal (con relación a los ejes de la estructura), el número de átomos T que forman los anillos que controlan la difusión a través de los canales y los diámetros libres cristalográficos de los canales en Å.

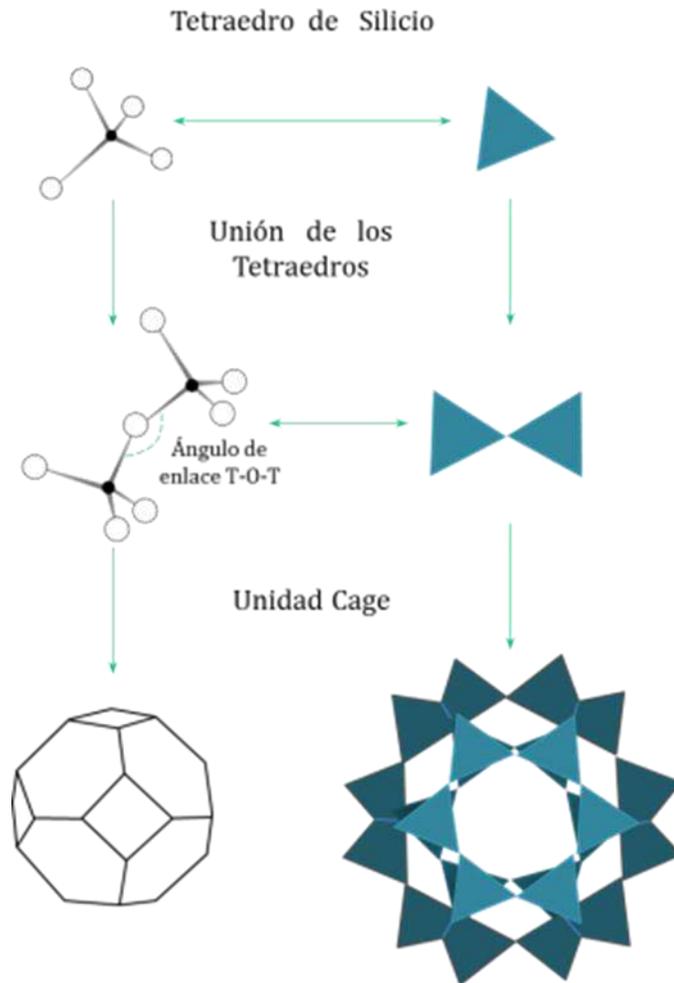


Figura 2. Formación de una Unidad Cage de la zeolita.

Propiedades

Este mineral posee propiedades fundamentales como su intercambio catiónico, adsorción de tamiz molecular y una variante especial de éste que es la hidratación-deshidratación. Enfatizando la segunda propiedad, las zeolitas normalmente están llenas de moléculas de agua formando esferas de hidratación alrededor de los cationes de intercambio por lo cual al calentarlas durante varias horas en temperaturas de 350-400°C pierden el agua, dejando los canales vacíos capaces de adsorber cationes o radicales de un adecuado tamaño, en este caso se usaran cationes de europio.

Sus propiedades físicas más generales son la densidad aparente y gravedad específica que se correlacionan con la porosidad y la capacidad de intercambio iónico (Figura 3). En efecto, el cambio en la gravedad específica es modificado al aumentar la porosidad mientras que la tendencia inicial de variación en Capacidad de Intercambio Catiónico (CIC) disminuye hasta un 34% de porosidad.

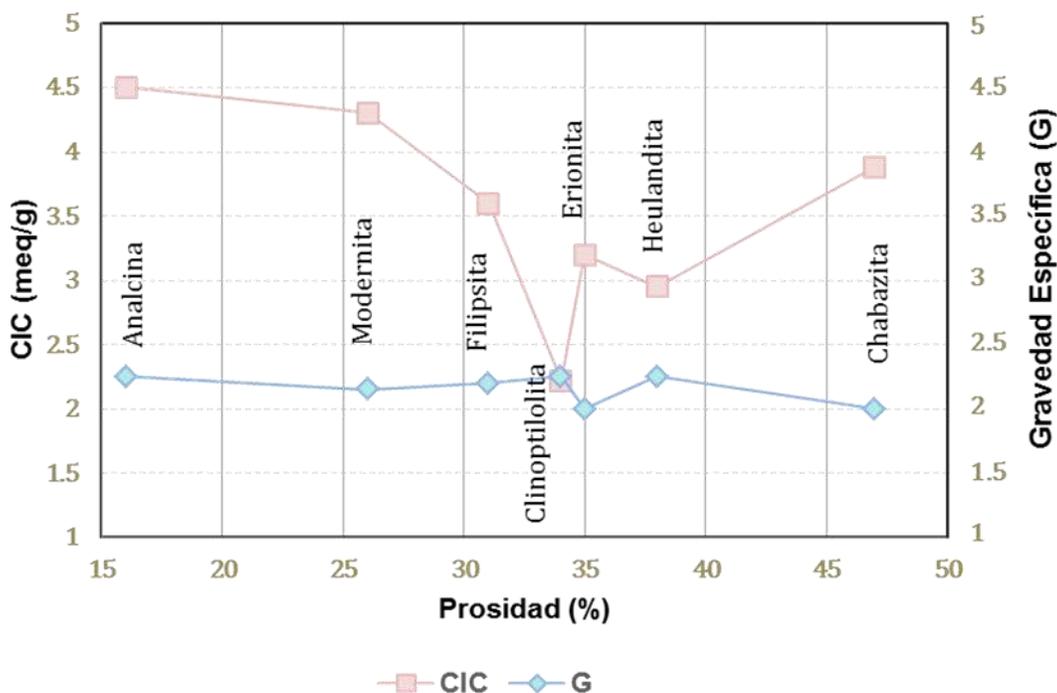


Figura 3. Correlación de las propiedades de diferentes tipos de zeolita (Zamorano, 2011).

Sitios de Cationes en la Estructura

Los sitios catiónicos se clasifican en base a lo siguiente (Galli, 1975):

- ↷ El catión es coordinado solamente por oxígenos estructurales.
- ↷ El catión es coordinado por oxígenos estructurales a dos sitios opuestos cercanos, más algunas moléculas de agua.
- ↷ El catión está ligado a los oxígenos estructurales solamente por un lado, más moléculas de agua.
- ↷ El catión está completamente rodeado por moléculas de agua.

Capacidad de intercambio iónico (CIC)

Esta capacidad hace referencia a la cantidad total de sitios catiónicos presentes, depende de la cantidad de tetraedros $[AlO_4]^{5-}$ comprendidos en la red estructural del mineral; los tetraedros poseen una carga negativa por el desequilibrio de carga de los átomos de Al; se estima evaluando la cantidad de aluminio presente en la zeolita. Por lo general CIC de las zeolitas va desde 0 a 650 meq/ 100 g (Leyva, 2001).

Catalizador

Las redes tridimensionales de microporos bien definidos actúan como canales de reacción cuya actividad y selectividad mejora por los sitios activos que comprende la estructura. Las zeolitas son catalizadores sólidos que presentan características tales como:

- ↔ Gran superficie.
- ↔ Dimensiones moleculares de los poros.
- ↔ Alta capacidad de adsorción.
- ↔ Partición del reactivo/producto.
- ↔ Posibilidad de modular las propiedades electrónicas de los sitios activados.
- ↔ Posibilidad para pre-activar las molecular cuando los poros existen campos eléctricos fuertes y una confinación molecular.

Adsorción

Define la conservación de la estructura de la zeolita cuando pierden los componentes hídricos comprendidos en sus cavidades al ser calentadas. En este estado de deshidratación, y dada la gran superficie interna creada (300-800 m^2/g), las zeolitas presentan una gran capacidad para la adsorción selectiva de cualquier molécula que pueda penetrar en sus cavidades. La

superficie de adsorción puede llegar a cientos de m^2/g , algunas zeolitas ganan hasta un 30% de su peso seco adsorbiendo gases.

Clasificación

La zeolita se divide en siete grupos, cada uno tiene en común el tipo de subunidades estructurales que cuentan con un orden específico de estructuras poliédricas simples de tetraedros; llamadas unidades secundarias de construcción (SBU, por sus siglas en inglés) (Figura 4), las unidades primarias son los tetraedros de $(SiO_4)^{4-}$ y $(AlO_4)^{5-}$; (Breck, 1974). Cada SBU contiene 16 T-átomos, en suposición que toda la estructura está hecha sólo de un tipo de SBU; son unidades teóricas de construcción topológica. Finalmente, los poliedros simples se unen generando las estructuras terciarias de una complejidad moderada, estructurando un tipo de zeolita.

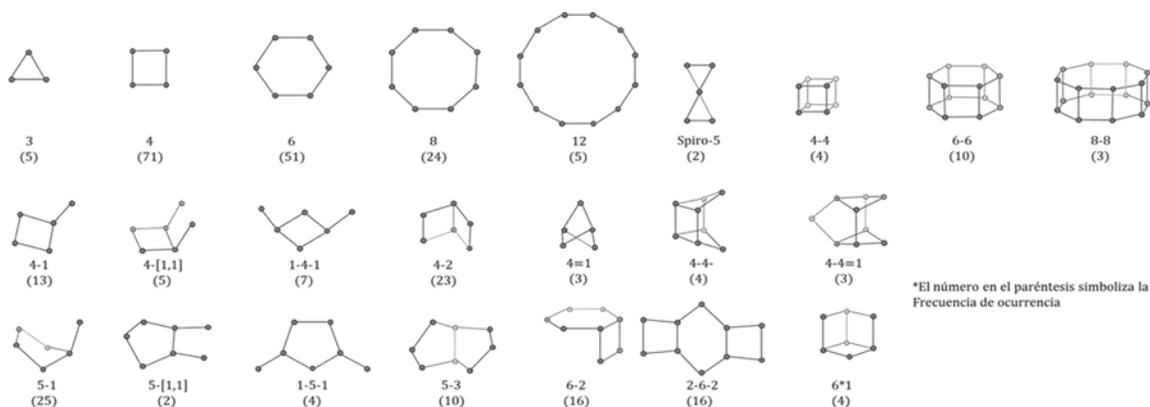


Figura 4. Tipos de SBU. (Atlas of Zeolite framework types, Baerlocher, McCusker & Olson, 2007).

Uno de los esquemas de clasificación de zeolitas más aceptadas es el de Meier, que realizó en 1969 bajo el régimen cristalográfico, el cual se basa en las unidades secundarias de construcción. En la tabla 2 se muestran los 8 grupos de esta clasificación, donde Si/Al representa el rango de relación en el grupo estructural y TO_4 es el número de tetraedros por celda unitaria.

Tabla 2.
Clasificación, según Meier, de las zeolitas.

Grupo C4 (Grupo de Filipsita)			Grupo C8-T1 (Grupo de Modernita)			Grupo C6-C6 (Grupo de Faujasita)		
Zeolita	TO ₄	Si/Al	Zeolita	TO ₄	Si/Al	Zeolita	TO ₄	Si/Al
Li-ABW	8		Bikitaita	9		Linde	24	
Filipsita	16		Dischiardita	24		Rho	46	
Harmotoma	16		Epistilbita	24	4-7	ZK5	96	
Gismondita	16		Ferrierita	36		Faujasita	192	
Na-P	16	1-3	Modernita	48		Paulingita	672	1-3
Amicita	16		ZSM-5	96				
Garronita	16					Linden	768	
Yugawaralita	16		ZSM-9	96	20			
Merlionita	32							
Grupo C4-C4 (Grupo de Analcima)			Grupo C6 (Grupo de Chabazita)			Grupo C4-C4 (Grupo de Heulandita)		
Zeolita	TO ₄	Si/Al	Zeolita	TO ₄	Si/Al	Zeolita	TO ₄	Si/Al
Analcima	48		Sodalita	12		Brewsterita	16	
Leucita	48	1-3	Cancrinita	12		Heulandita	36	2,2-
Wairakita	48		Ofrerita	18		Estilbita	72	5,0
Analcima	48		Losod	24	5-4,0	Stellerita	72	
Grupo C4-T1 (Grupo de Natrolita)			Gmelinita	24		Grupo C8 (Grupo de Laumontita)		
Zeolita	TO ₄	Si/Al	Liotita	36		Zeolita	TO ₄	Si/Al
Edingtonita	10		Chabazita	36		Laumontita	24	1-2
Gonnardita	20		Mazzita	36				
Thomsonita	40		Erionita	36				
Natrolita	40	1-2	Aghanita	48				
Scolecita	40		Levynita	54				
Mesolita	120							

Otra clasificación es propuesta por la IZA-SC (*International Zeolite Association- Structure Commission*) en febrero 2007, la cual se basa en la topología idealizada de la estructura, sin tomar en cuenta la relación de Si/Al, los cationes y moléculas de agua presentes en los canales zeolíticos. Se ordenan conforme a las 3 primeras letras que derivan el nombre de la especie, presentando 176 tipos de zeolitas. Los parámetros considerados por esta clasificación son:

- ↔ Enlace de configuración de átomos T (ACL-T): Número de anillos de 3 o 4 miembros ligados a un átomo T.
- ↔ Densidad de la red (Framework density, FD) Número de átomos T por 1000 Å³. El rango inicia de 12.5 (Estructuras totalmente cerradas) hasta 20.5 (grande volumen de porosidad). Se encuentra relacionada de manera directa con el volumen de poros sin reflejar la apertura o dimensión de éstos.
- ↔ Secuencia de coordinación (CS): indica como los átomos se conectan con los vecinos más cercanos (neighbor next neighbor), y estos con los siguientes; así, consecutivamente. Permitiendo definir la estructura del esqueleto aunado al primer punto (ACL-T).
- ↔ Densidad topológica (TD): Es el valor medio de a_p , dividido por la dimensión de la topología (Zeolitas= 3).

Las Zeolitas también se pueden clasificar por su tamaño de poro, quedando solo 4 tipos: extra grande ($\theta > 9$), grande ($6 < \theta < 9$), mediano ($5 < \theta < 6$) y pequeño ($3 < \theta < 5$). Las zeolitas tipo A tienen un volumen de poro alrededor de los 0.47 cm³ de agua/ cm³ de cristal, mientras que el orden de la chabazita es de 0.48. Las zeolitas mesoporosas tienen un claro efecto endotérmico a baja temperatura mientras que las microporosas que poseen

señales nítidas a alta temperatura. Además, las zeolitas mesoporosas tienen una corta difusión de longitud de trayectoria a través de las capas de zeolita y presentan grandes superficies externas conteniendo sitios ácidos de Brønsted, siendo ventajosas en la aplicación de catálisis heterogénea (Feng-Shou Xiao y Xiangju Meng, 2016). Las condiciones de deshidratación dependen directamente de la dimensión del canal de la zeolita; los canales con cambios en su geometría generan curvas de deshidratación de elevada complejidad.

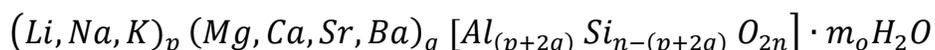
Zeolitas Naturales

Este tipo de zeolitas son aquellas que se forman en distintos entornos geológicos tales como desiertos alcalinos, sedimentos lacustres, capas de ceniza volcánica y sedimentos marinos con bajas temperaturas en condiciones naturales. Estos cristales zeolíticos, en virtud de sus estructuras únicas, poseen una estructura similar a un panal que consiste en aberturas o poros de algunos angstrom de ancho. La fórmula general de las zeolitas naturales es (Jha y Singh, 2016).

Chabazita

La primera descripción de la chabazita fue hecha por von Born en 1772, quien la determinó "*Zeolithus Crystallisatus Cubicus Islandiae*"; el nombre moderno se deriva del griego "Χαβάσιος" traducido como "chabasie", por Bosc d' Antic en 1792 (Tamnau, 1836).

Químicamente es un aluminosilicato hidratado de sodio y calcio, con dureza 4.5 en la escala de Mohs. Con una densidad de 2,08 g/cm³. Corresponde a una composición química de SiO₂ al 31.1%, H₂O de 28%, Al₂O₃ a 26.4% y CaO de 14.5%; en base a su fórmula general de:



Debido a su origen natural, la chabazita presenta variaciones en su fórmula química, tanto en la relación de Si: (Si + Al) como en el contenido de cationes. El porcentaje de tetraedros ocupados por silicio varía entre el 50 al 80%, la moda es 66%. Existen ciertas constantes, si la muestra es más rica en Al tendrá un mayor contenido de estroncio, y si posee más silicio su génesis es sedimentaria.

Los cationes no estructurales más frecuentes son el Ca (presente en casi 2 átomos por unidad romboédrica), Na puede ser tan alto como 3.1, K hasta 2.1 y el Sr de 0.3 a 0.5, el Ba es menos frecuente.

Presenta una forma cristalina romboédrica $\{101-1\}$, en ángulos casi cúbicos y su sistema cristalográfico es hexagonal de $R\bar{3}2/m$ (grupo espacial Pi); con parámetros $a = 9.45 \text{ \AA}$, $b = 9.44 \text{ \AA}$ y $c = 9.4 \text{ \AA}$ y $\alpha = 94^\circ 11'$, $\beta = 94^\circ 16'$ y $\gamma = 94^\circ 21'$ ($a_{rh} = 9.41 \text{ \AA}$, $\alpha_{rh} = 94^\circ 19'$ o $a_{hex} = 13.80$, $c_{hex} = 15.02 \text{ \AA}$), aunque estas medidas varían ligeramente dependiendo de los iones del interior, determinadas por Dent y Smith en 1958.

Está compuesta por D6R (doble 6-anillo, sodalita *cage*); las estructuras con 6 anillos tienen tres posibles conjuntos de posiciones que pueden representarse como una sucesión de las letras A, B, C, siendo en la chabazita AABBC paralela a 6R (Smith and Bennett, 1981). Es decir, están colocados en un mismo plano, en forma de octaedros truncados; descritos como una forma combinada de un cubo y un octaedro con un desarrollo mutuo tal que las ocho caras de octaedro son hexágonos regulares. Cada nodo tiene un enlace libre y son parte de dos de los ocho hexágonos regulares; en la *cage* se unen 4-anillos de los 6 anillos que corresponden a las cuatro caras de un tetraedro. Siendo posible unir dos *cages* de este tipo mediante la conexión de los hexágonos de

dos *cages* más cercanas y así formar los D6R, los ejes de los cuatro anillos de D6R están dirigidos en forma tetraédrica.

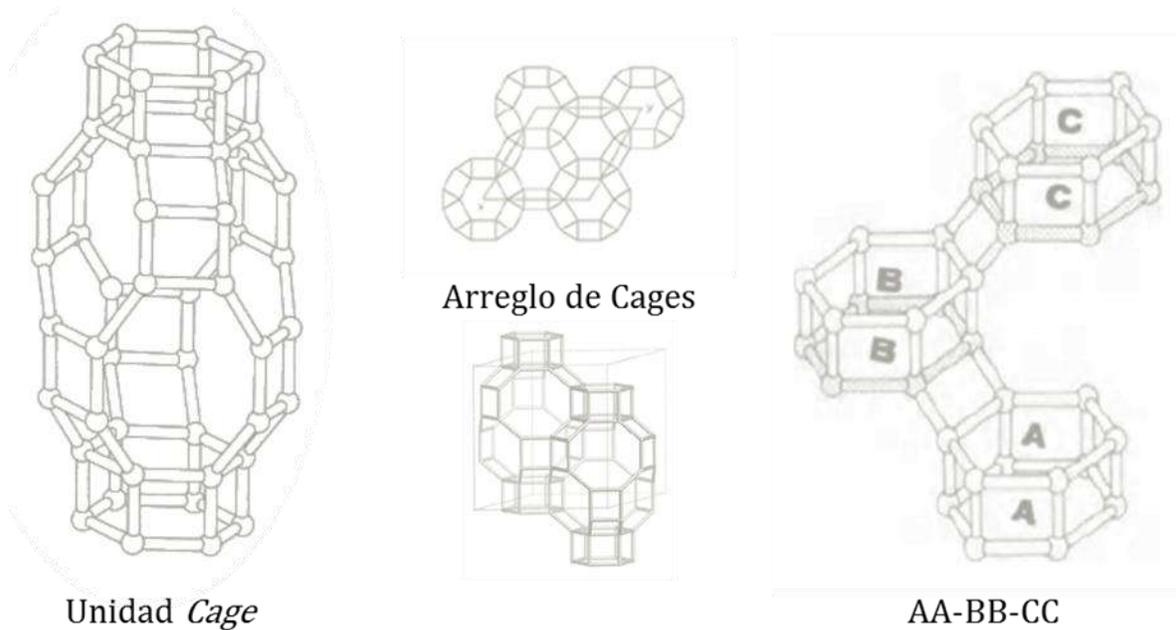


Figura 5. *Unidad Cage de la chabazita. (Atlas of zeolite framework types, 2007).*

Las *Cages* están conectadas por los canales que permiten la difusión de moléculas a través de la estructura de un tamaño comparable al diámetro de 3.9 Å, según Mortier (1982).

Barrer *et al.*, 1969, estableció que los iones que disponen casi un total de intercambio poseen una serie de afinidad:

↔ Iones monovalentes $Tl > K > Ag > Rb > NH_4 > Pb > Na$

↔ Iones divalentes $Ba > Sr > Ca$.

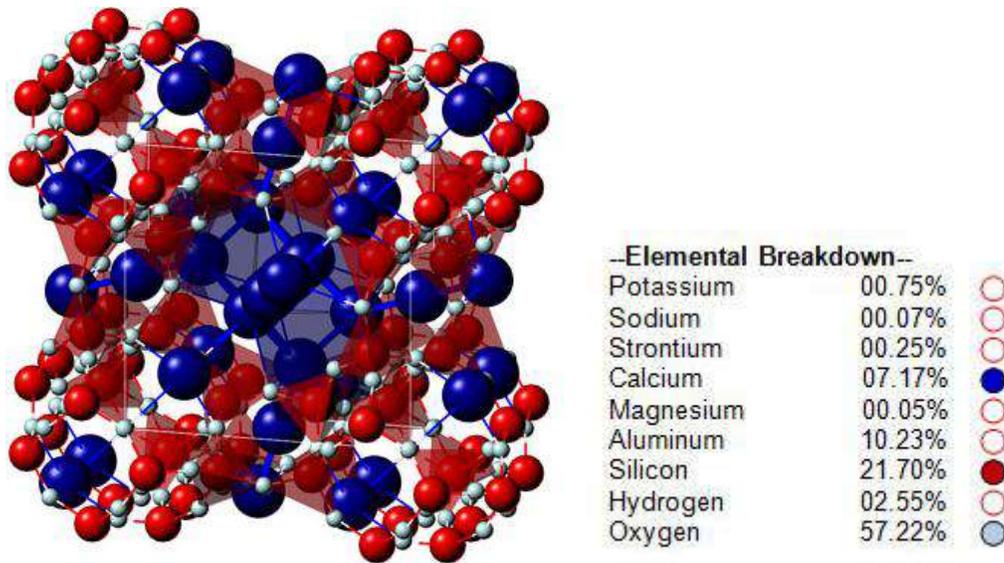


Figura 6. Estructura de la chabazita (Neuhoff, Stebbins & Bird, 2003: American Mineralogist).

Sus características ópticas microscópicas son: extinción simétrica, con frecuencia maclas de compenetración y ángulo $2V = 25^\circ (+)$; en pocos casos puede presentar dos juegos de maclas de contacto paralelas a las caras del romboedro $\{10\bar{1}1\}$, según Gaines (1997). Los índices inferiores corresponden a cristales silícicos sódicos, los medios a cristales estequiométricos cálcicos y los altos a cristales pobre en sílice y portadores de estroncio. Su génesis está asociada a procesos hidrotermales post-volcánicos.

El intercambio iónico influye fuertemente en las propiedades de adsorción: la adsorción es menor en la forma sódica y ausente en la forma de potásica mientras que la cálcica adsorbe fácilmente; la adsorción de hidrocarburos es igualmente afectada (Breck, 1974).

La chabazita es una zeolita muy común; la génesis puede ser sedimentaria, pero no se conoce la cristalización en condiciones de meteorización o superficial y su presencia en material de aguas profundas está asociada con basaltos (Bass et al., 1973). La chabazita sedimentaria generada

por la alteración de las tobas de vidrio es bastante común. La chabazita se produce siempre en la parte superior de la secuencia sedimentaria.

Se utiliza como intercambiador catiónico en la inmovilización de metales pesados en actuaciones medioambientales, también para la eliminación de H₂O, CO₂, H₂S en los gases industriales y para la separación CO₂ / CH₄ del gas producido por la descomposición de basura en vertederos: una planta de este tipo con camas de chabazita.

Génesis

Se consideran 4 ambientes genéticos de yacimientos zeolíticos, (propuestos por Pérez *et al.*, 1997) que son: diagenéticos, metamórficos, hidrotermales y magmáticos, cada uno con sus características especiales y con varios subgrupos comprendidos:

Tipo diagenético

- ↷ Diagénesis en suelos.
- ↷ Diagénesis en un sistema hidrológico abierto.
- ↷ Diagénesis en un sistema hidrológico cerrado.
- ↷ Diagénesis en sedimentos marinos.
- ↷ Génesis en geoautoclaves.

Tipo metamórfico

- ↷ Diagénesis de sepultamiento.
- ↷ Metamorfismo de contacto.

Tipo hidrotermal

- ↷ Zeolitas en coladas volcánicas continentales.
- ↷ Zeolitas en campos geotérmicos.

- ↷ Zeolitas de hidrotermalismo submarino.
- ↷ Zeolitas en estadios hidrotermales tardíos de rocas plutónicas y pegmatíticas.

Tipo magmático

- ↷ Magmática.

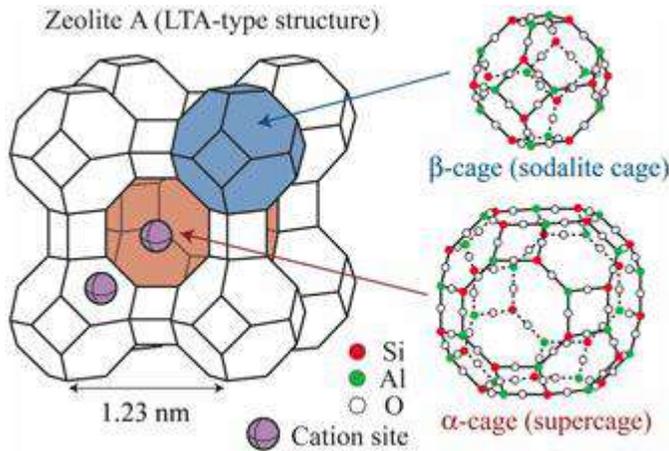
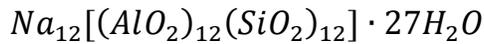
Las zeolitas naturales sedimentarias se forman por reacciones de materiales sólidos depositados, generalmente vidrio volcánico en lagunas, lagos, pantanos y otras zonas de depresión con agua de concentración salina con ambientes áridos o semi-áridos; debido a la fuerte evaporación de los cuerpos hídricos que no contienen desagüe provocando la creciente de alcalinidad de las aguas, con predominio de sulfatos, bicarbonatos y carbonatos, principalmente el sodio, derivado del lavado de lluvias ocasionales de las rocas circundantes. Las sales concentradas reaccionan con las cenizas volcánicas intermitentemente en los cuerpos de agua determinando la zeolitización y la liberación de sílice, participando el ciclo diagenético (Ross, 1926). Otro ambiente de formación es el marino donde la presencia de soluciones ricas en sodio y potasio en el agua propicia la formación de zeolitas. Las especies que se forman dependen de las condiciones físico-químicas tales como temperatura, presión parcial de CO₂, concentraciones de iones. Se encuentran asociadas con cenizas volcánicas, aunque no es necesario que éstas formen capas independientes sino que estén presentes como un componente moderadamente abundante; por lo tanto cualquier roca tobácea puede generalas, sobre todo si el componente vítreo está presente. En ambientes sedimentarios es asociado a minerales de montmorillonita, establecido por (Bramlette y Posnjak, 1933). Siendo la analcima, filipsita, heulandita y erionita (composición alcalina) las zeolitas que aparecen con mayor frecuencia en este ambiente.

Zeolitas Sintéticas

Son zeolitas sintetizadas por procesos químicos, resultando de mayor uniformidad y más pureza en su estructura, tamaños de poro y *cages*, en comparación con las naturales. Las principales materias primas para su síntesis son productos químicos ricos en sílice y alúmina, tales como minerales disponibles en la corteza o subproductos de industrias. El tipo que se genera depende de la temperatura, presión, concentración de soluciones reactivas, pH, proceso de activación, el período de envejecimiento, contenido de SiO₂ y Al₂O₃ (Jha y Singh, 2016).

Tipo A (LTA)

Es un cristal blanco sólido con una densidad de cristal de 1.27 g/cm³ (FD= 12.9 T/1000Å) con una dimensión diametral, normalmente, de 1-2 μm, con una simetría cúbica centrada en a cara 001, en Pm $\bar{3}$ m, a=11.9 Å. Su secuencia de coordinación T₁ (24 m) y símbolos de vértices: 4, 9, 17, 28, 42, 60, 81, 105, 132 y 162. Su fórmula general es:



Posee un sistema cubico con 14-edros con seis caras de 4R en cada uno de los seis 14-edros; creando 26-edros. Su *cage* se describe como [4⁶6⁵] en una simple *cage* de sodalita Beta. Tiene dos tipos de cavidades: pequeñas (están situadas en las cavidades alfa y son accesibles solamente para

Figura 7. Estructura de LTA, por Duan, Nakano y Nozue et al.,2006. e-J Surf. Sci Nanotech. Vol 5 (2007) 6-11.

las moléculas pequeñas del agua) y grandes (ubicadas en las cavidades beta,

accesibles para los gases como Ar, O y Ni). El volumen libre, que corresponde a la célula elemental de la zeolita, es igual a 926\AA^3 .

En particular, la letra A significa que se trata de una zeolita sintética con composición $\text{Na}_{16} (\text{AlO}_2)_{16} (\text{SiO}_2)_{32} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ (tamiz molecular de tipo 4A, la utilizada en este trabajo), obtenido del sistema Na_2O , Al_2O_3 , SiO_2 , H_2O . Esta fórmula representa la composición típica de la zeolita. Posee 8 átomos de oxígeno con una ionización de 4.1, y un oxígeno covalente de 5.3 La conductividad térmica y la capacidad calorífica de la zeolita 4A, popularmente identificado como Linde A, o zeolita Na, se encuentran en el rango de temperatura 35-300 K.

Tierras Raras

Europio

Es una tierra rara media, con un número atómico de 63 con valencia de 2,3 y su radio iónico mide 1.12\AA . El estado del europio en su forma natural es sólido. Es un elemento químico de aspecto blanco plateado y pertenece al grupo de los lantánidos. Su punto de ebullición es de 1439°C mientras que el de fusión es de 836°C . Es el segundo metal más volátil del grupo de las tierras raras pero es el más reactivo de los lantánidos, fácilmente el aire lo afecta. Descubierta por Eugéne-Antole Demarcay, 1896.

Se presenta en forma de sales, forma de reactivo que se usó en el proyecto. El nitrato de europio: $\text{Eu} (\text{NO}_3)_3$. Con una nomenclatura sistemática de: tris-[trioxonitrato (V)] de europio y la tradicional de nitrato europeo, con valencia de 3+. Siendo un compuesto clasificado como oxisales.

Intercambio Iónico

Es una operación de separación basada en la transferencia de materia fluido-sólido (Nevárez 2009; Pérez *et al*, 2006). En el proceso ocurre una reacción química en la que los iones móviles hidratados de un sólido son intercambiados por iones de igual carga de un fluido (Choi, 2002). Consiste en pasar el fluido sobre un intercambiador catiónico y/o aniónico sólido, reemplazando los iones por el H^+ o por un OH^- .

La eficiencia de este proceso depende de factores como la afinidad del material por un ion en particular, el pH del fluido, la concentración de iones, la temperatura y la difusión; éste último factor está en función de la dimensión del ion, carga electrostática, temperatura, estructura y tamaño del poro de la resina (Grágeda y Grágeda ,2006).

Cuando el intercambiador iónico, generalmente sólido, posee en su estructura cargas negativas será capaz de retener e intercambiar iones cargados positivamente, llevándose a cabo la reacción de intercambio catiónico.

De manera general los intercambios iónicos son efectuados en solución acuosa ya que emblandece las aguas duras. Con su adecuado tratamiento, se atrapan y reemplazan los iones, en la superficie activa, por el líquido circulante.

Activación

Las zeolitas utilizadas en procesos de adsorción o catalizadores que contienen cationes inorgánicos se tienen que deshidratar para funcionar eficientemente; debe ser un proceso que utiliza una velocidad de calentamiento baja con pasos intermedios o rampas de calentamiento hasta una temperatura

máxima comprendida en el rango de 400 a 600°C, con un flujo de gas pobre de oxígeno.

Para eliminar los componentes orgánicos se someten a altas temperaturas (400 °C), de no ser zeolitas comerciales, ya que las naturales tienden a guardar especies orgánicas dentro de las *cages* o en los canales porosos.

En el procedimiento de intercambio iónico, los cationes sódicos son reemplazados por amonios, siempre que no estén excluidos de los poros de la zeolita debido a su mayor tamaño molecular; ya que fácilmente un Na^+ puede ser removido por NH_4^+ .

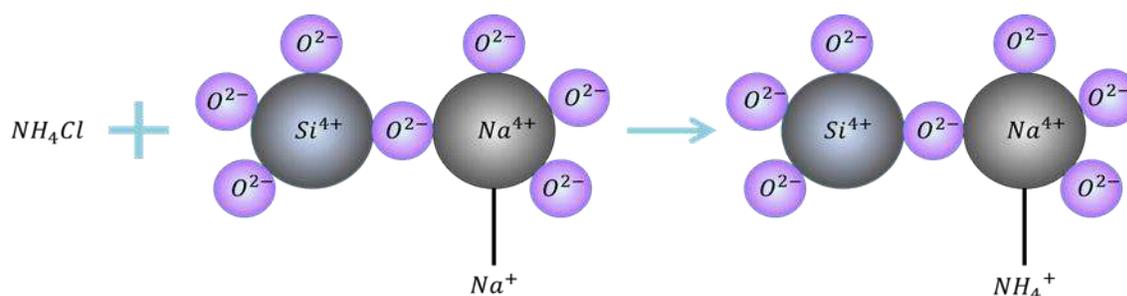


Figura 8. Típico proceso de intercambio iónico de una solución de Cloruro de Amonio por el sodio de las zeolitas.

La eficiencia del proceso de activación no se ve afectada por la disminución del tiempo de reacción (ya sean 3 horas o 10 minutos) ya que se conserva el comportamiento iónico (Zamorano, 2011). Una vez establecido el tiempo óptimo para el proceso de activación, se tienen que reducir las cantidades de iones presentes en la zeolita realizando activaciones múltiples; en este trabajo no fue el caso debido a los resultados obtenidos en los diagramas 6, 7 y 8 que se vislumbra una diferencia muy marginal para los parámetros establecidos.

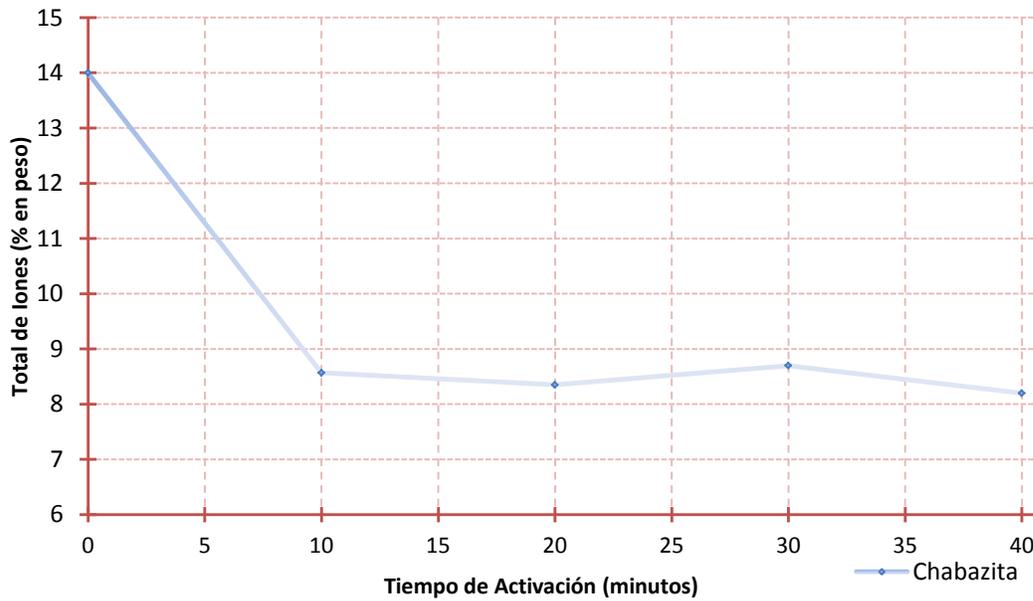


Figura 9. Total porcentual del peso iones presentes en CHA en función del tiempo de inmersión en baño químico a 0.3M, datos de Francisco Zamorano (2011).

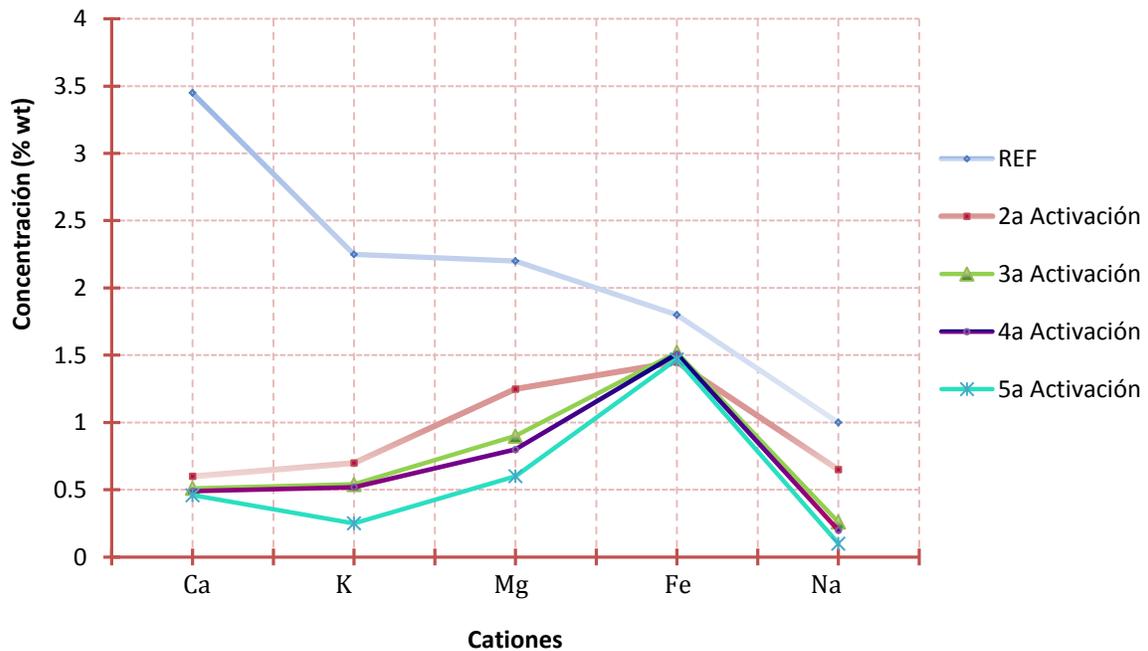


Figura 10. Concentración total de iones presentes en zeolita natural y activada (2, 3, 4, y 5 ocasiones), datos de Francisco Zamorano et al., 2011.

En la subsiguiente gráfica se expone la composición química de una serie de muestras en las que la chabazita se puso en contacto en cuatro ocasiones con una disolución de 10ml de NH_4Cl al 0.5 M por gramo de zeolita para una temperatura de 50°C. Se puede apreciar que en la cuarta activación, la cantidad de iones removibles e intercambiables que la zeolita posee en forma natural, ha disminuido en aproximadamente 55%, es decir, pasó del 13% presente en la zeolita sin tratamiento, al 5.9% en la muestra activada en cuatro ocasiones.

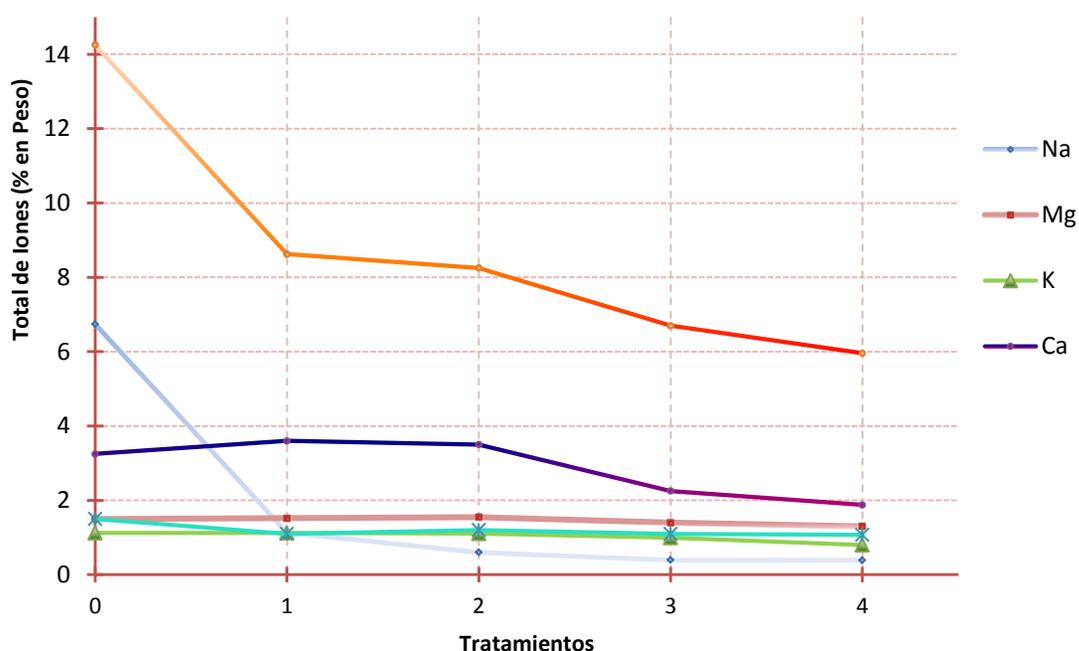


Figura 11. Total de iones presentes en CHA en función del número de activaciones a 50°C. Datos de Francisco Zamorano et al., 2011.

Localización



Figura 12. Localización del Municipio de Divisaderos.

El municipio está ubicado al este del estado de Sonora y se localiza en el paralelo $29^{\circ} 36'$ de latitud norte y el meridiano $109^{\circ} 28'$ de longitud al oeste de Greenwich; con altitud de 850 metros sobre el nivel del mar. Colinda al norte con Granados; al noreste con Bacadehuachi; al este con Nacori Chico; al sur con Tepache, y al oeste con Moctezuma.

Posee una superficie de 394.16 kilómetros cuadrados que significa 0.3 por ciento del total estatal; y una densidad de población de menos de un habitante por kilómetro cuadrado.

El área se localiza en el margen meridional del Terreno Norteamérica, dentro de la provincia fisiográfica de la Sierra Madre Occidental, en la subprovincia Sierras y Valles del Norte. Representada por la carta divisaderos H12-D25 escala 1:50,000 (Divisaderos) del SGM (2010).

Vías de Acceso al Área de Estudio

El área de estudio se ubica en el Municipio de Divisaderos en el Estado de Sonora, México y está enmarcada por las coordenadas 3, 282, 000 y 3, 291, 000 mN y 644, 000 y 629, 000 mE (Figura 16).

Para llegar al área de estudio y partiendo de la ciudad de Hermosillo, se toma la carretera federal No. 15 hacia el norte hasta el entronque con la Carretera federal No. 14. Se continua por esta carretera con dirección al oeste hasta el Municipio de Moctezuma, se toma la Calle Miguel Hidalgo y Costilla/México 14, al llegar a la “Y” se gira a la derecha (sur) en dirección a San Patricio de la Mesa por la carretera Estatal 117-Libre, después de 16,5 Km frente al poblado San Clemente de Terapa se toma terracería, al noroeste, recorriendo cerca de 9 kilómetros hasta llegar a la ubicación (Figura 13).

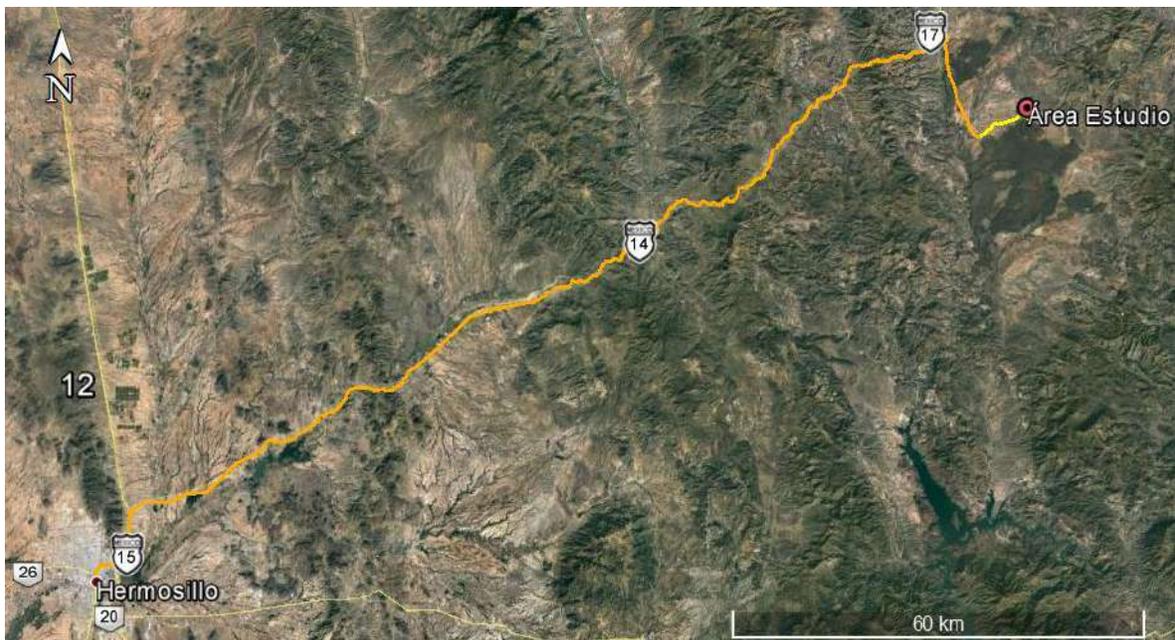


Figura 13. Ruta al área de estudio, partiendo de la Universidad de Sonora.

Fisiografía

El estado de Sonora se encuentra comprendido dentro de cuatro provincias fisiográficas, denominadas como: Llanura Sonorense, Llanura Costera del Pacífico, Sierras y Llanuras del Norte y Sierra Madre Occidental (Figura 14).

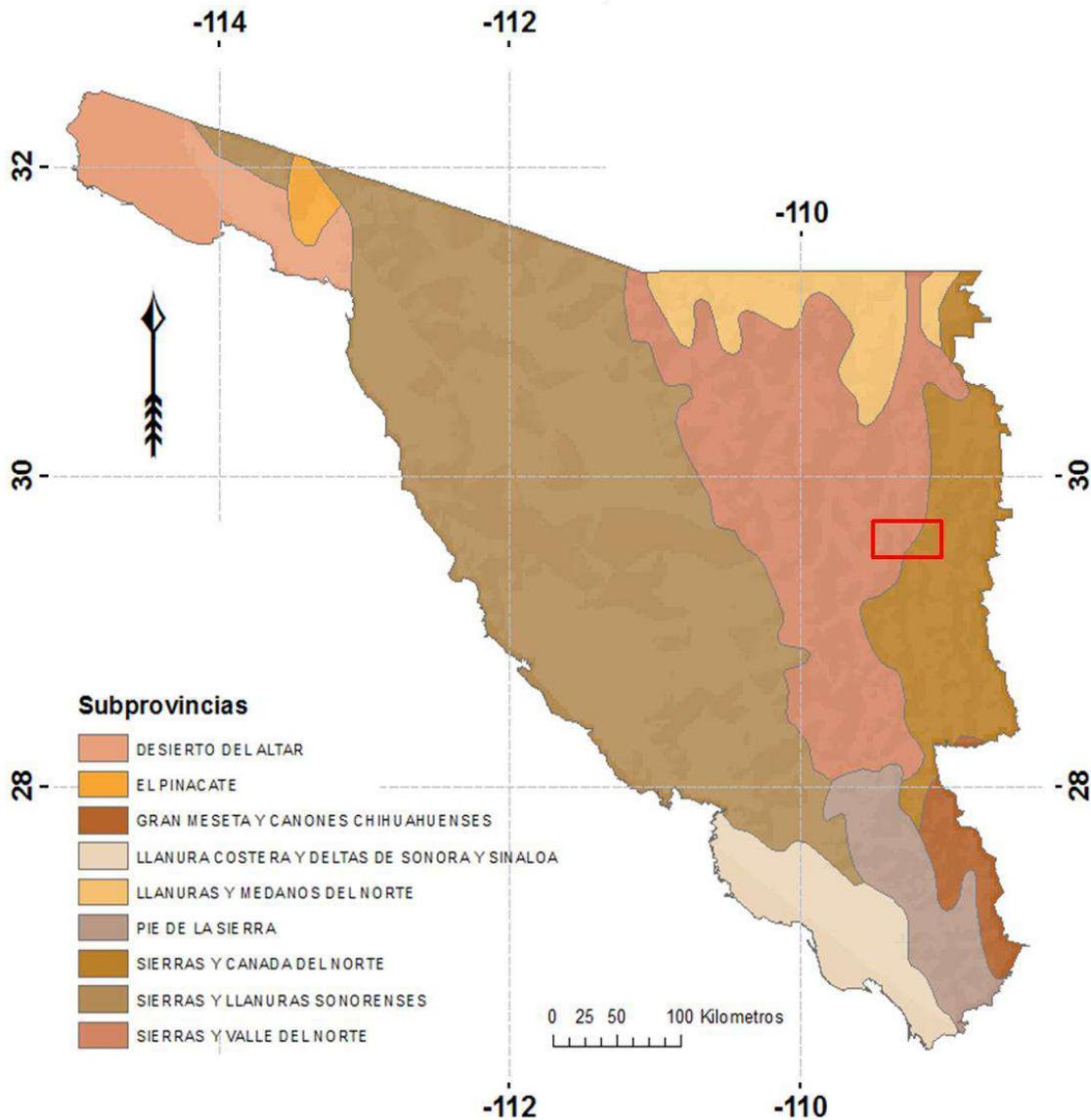


Figura 14. Mapa de Sonora con sus provincias fisiográficas (INEGI, 1993).

El área de estudio se encuentra dentro de la provincia Sierra Madre Occidental (INEGI, 1993) comprendida en dos Subprovincias; la parte oeste en Sierras y Valles del Norte mientras que la parte este en Sierras y Cañadas del Norte.

La Sierra Madre Occidental se extiende en dirección noroeste a suroeste casi en forma paralela a las costas del océano Pacífico y Mar de Cortés; se extiende por alrededor de 1400 km de longitud y corresponde al principal sistema montañoso del territorio nacional.

Hidrografía

Sonora está integrada por 5 regiones hidrológicas (Figura 15). El municipio pertenece a la región hidrológica Sonora Sur (RH9) dentro de la cuenca Río Yaqui, que es equivalente a la región hidrológica administrativa II. Esta región es la que abarca la mayor superficie en Sonora (117, 363 km²) y se extiende en la porción del estado desde Agua Prieta hasta Yávaros, extendiéndose hacia el este hacía varias localidades del oeste de Chihuahua,

Tiene un relieve con fuertes contrastes altimétricos, la mayoría de sus corrientes nacen en la Sierra Madre Occidental. El área de estudio se encuentra dentro de la subcuenca hidrográfica Río Moctezuma. Los arroyos más importantes son el de Divisaderos y los Charcos.

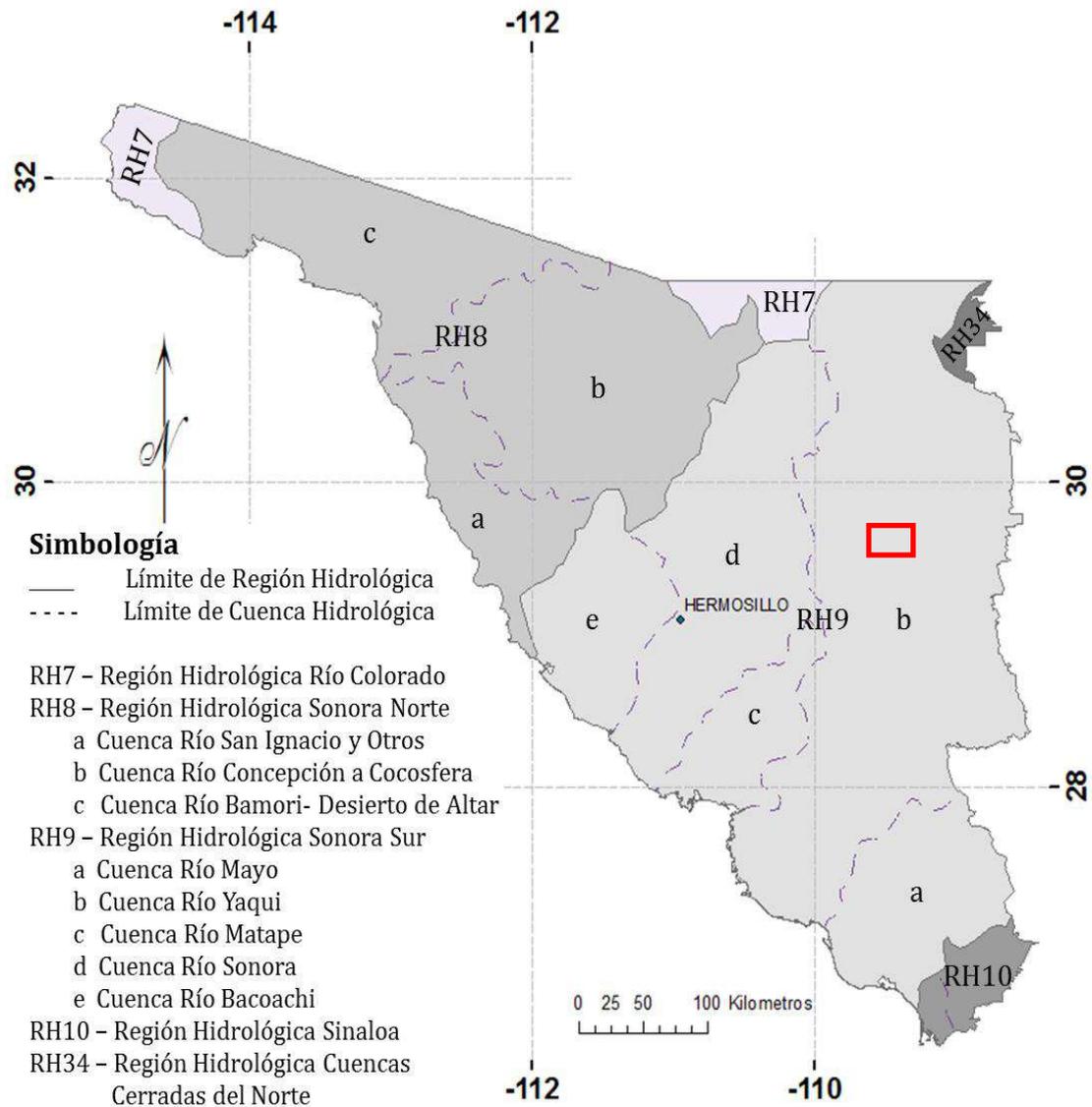


Figura 15. Mapa Regiones Hidrológicas y Cuencas

Cuenca Río Yaqui

Es la más relevante de esta región hidrológica por la extensión que comprende, 29.98% del territorio estatal con una precipitación media anual de 527 mm y un coeficiente de escurrimiento de 7.9%. Sobre el cauce del río Yaqui se localizan las presas Plutarco Elías Calles, Álvaro Obregón y Lázaro Cárdenas, en el río Bavispe. De menor capacidad son las presas: Jacinto López, en el

arroyo Cuquiarachic, El Tapiro, en el arroyo Cerro Colorado; Divisadero en el arroyo homónimo, Adolfo de la Huerta sobre el arroyo Nacori Chico; La Calabaza, en el río Bacanora; Cajón de Onapa, en el río Sahuaripa y Maximiliano R. López, en el arroyo Bachoco. El agua de estas corrientes se utiliza en los Distritos de Riego No. 18, Vicam y No. 41, Río Yaqui, ubicados en la costa. El principal uso es agrícola y en menor escala doméstico industrial y pecuario.

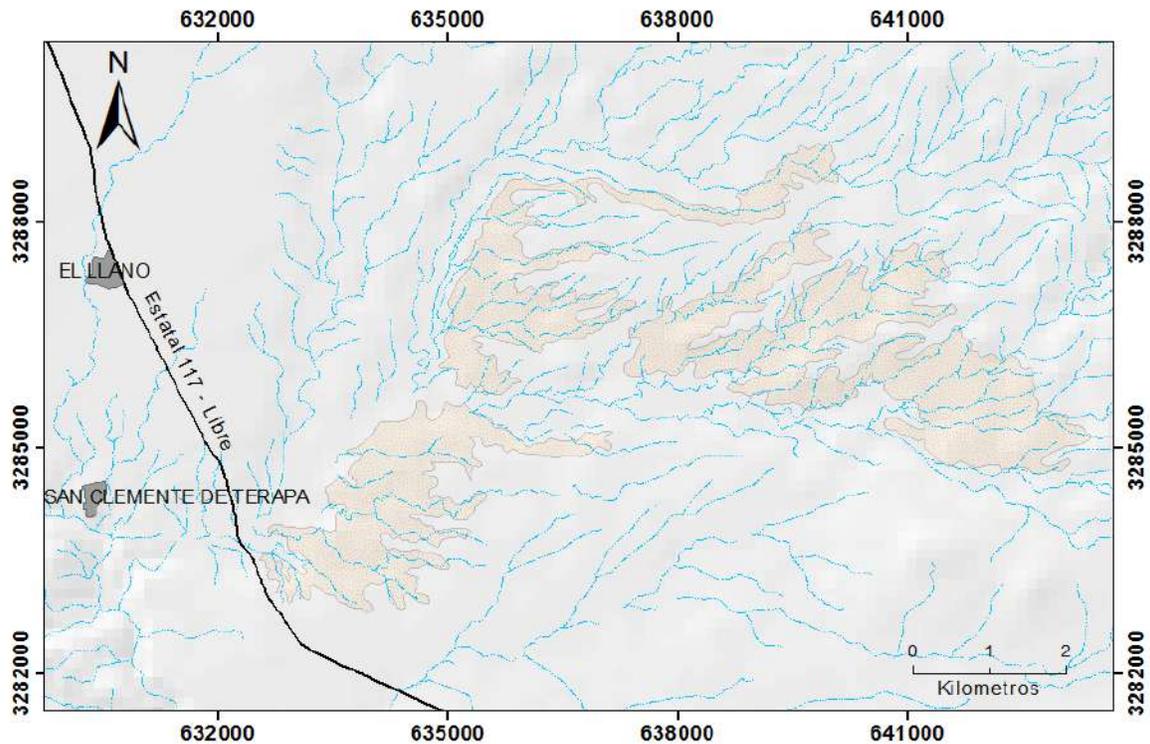


Figura 16. Mapa Corrientes de Agua dentro del Área de Estudio.

Clima

El municipio de Divisaderos cuenta con un clima semi-seco templado, sub-húmedo semi-cálido; con una temperatura media máxima mensual de 38.7° C en junio y julio, y con una temperatura media mínima mensual de 4.1° C de diciembre a febrero; la temperatura media anual de 21.2°C, el período de

lluvias se presenta en el verano en los meses de julio y agosto; la precipitación pluvial media anual es de 496.3 milímetros, con una precipitación pluvial media mensual de los meses de julio y agosto de 162.1 y 94.6 mm, respectivamente.

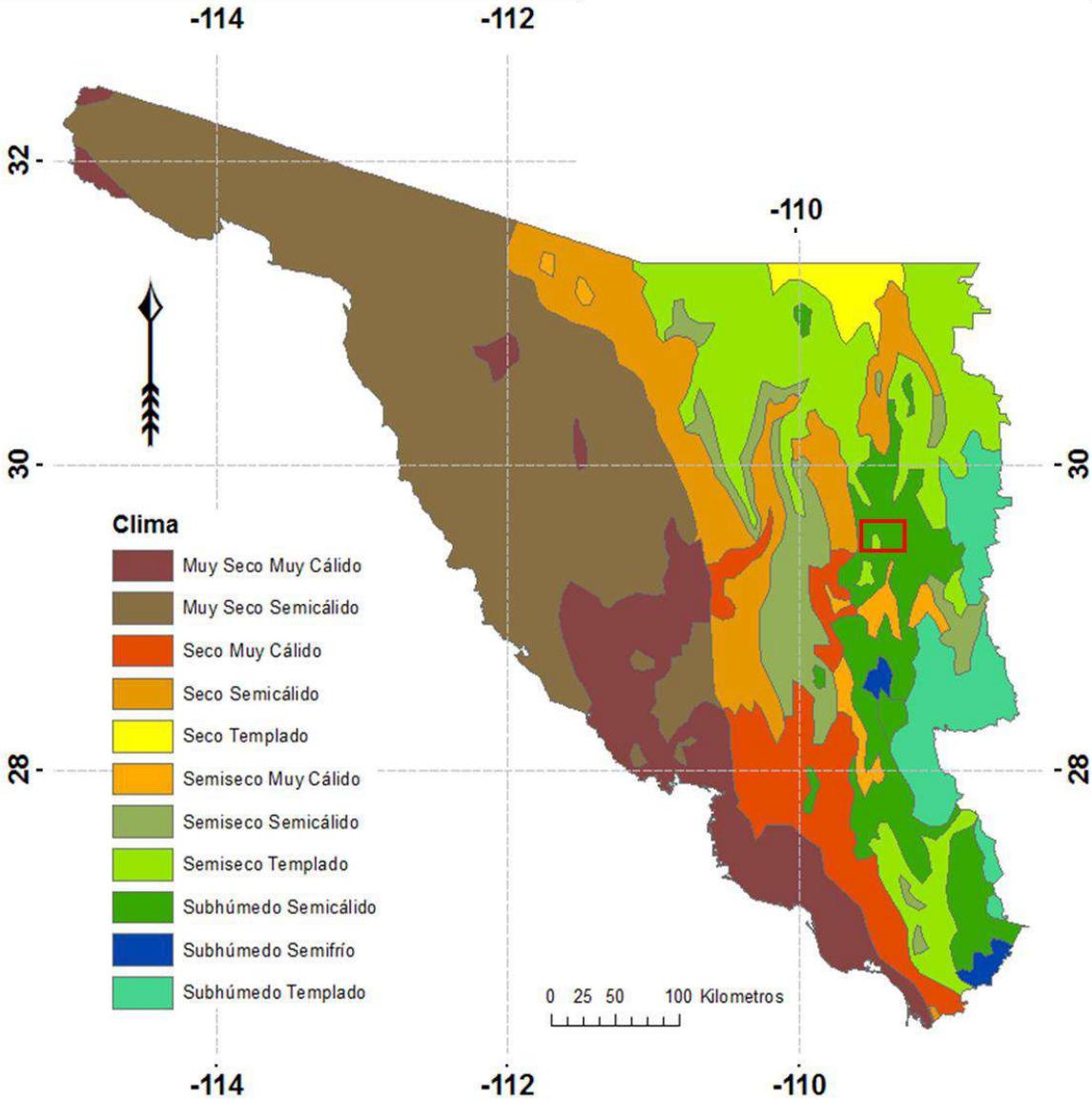


Figura 17. Climas del Estado de Sonora. Construido desde información de INEGI (1990).

Flora

La flora del municipio es variada, se encuentra al centro un área de vegetación tipo mezquital como mezquite, huisaches, palo fierro, palo verde y brea. Al noreste y sureste del municipio predomina el matorral subtropical en su variedad de casahuate, pepelillo, copales, vara dulce, títamo, acabuche, uña de gato, nopales, tepehuaje y garambullo.

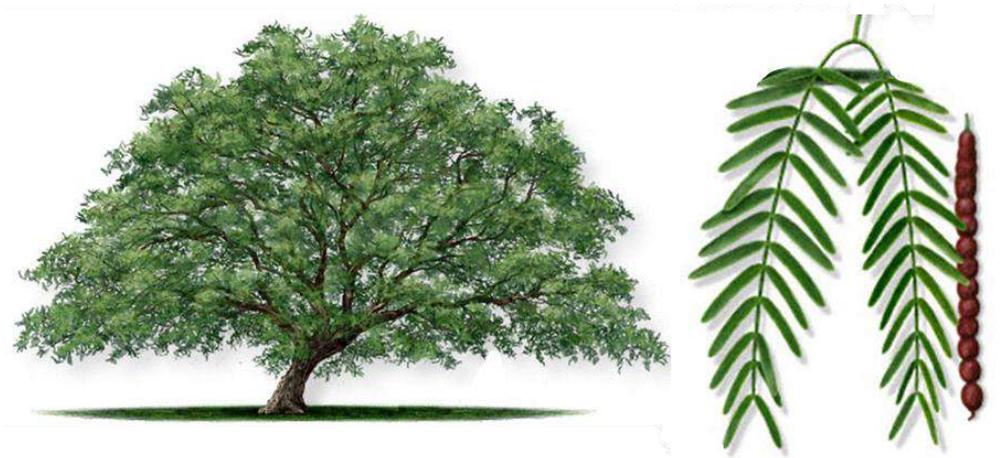


Figura 18. *Mezquite, a la derecha representación de sus hojas y semillas.*

Fauna

Las especies más comunes son: sapo, rana verde, sapo toro, tortuga de río, cachora, víbora de cascabel, iguana, camaleón, chicoterra y coralillo, venado cola blanca, ratón de campo, jabalí, juncito, conejo, jaguar, puma y tejón, paloma morada, tecolote cornudo, lechuza, aura halcón y codorniz.

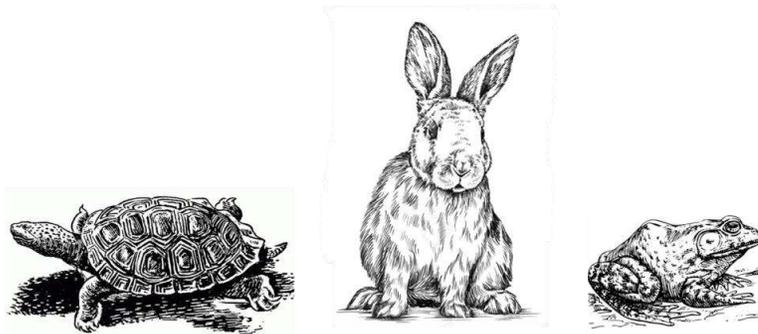


Figura 19. *Ejemplo de animales presentes en el Municipio: Tortuga, conejo y sapo.*

Marco Geológico

Antecedentes Geológicos

Dumble (1900) realiza un reconocimiento geológico regional en Sonora describiendo la división Barranca del Triásico Superior, la cual divide en tres miembros: inferior, medio y superior. Describe también la división Lista Blanca como una serie de rocas volcánicas del Cretácico Inferior, y a la división Báucarit del Terciario Superior como un conjunto de conglomerados y areniscas.

King (1939) por su parte trabajó sobre las rocas volcánicas de la región, mientras que Paz-Moreno (1987) se enfocó en el estudio sobre los basaltos del valle de Moctezuma. Dentro del cual Mandarinó y Williams (1961), encontraron cinco nuevos minerales.

La historia geológica en los últimos 30 millones de años del noroeste de México es compleja e incluye varios eventos magmáticos y tectónicos. La reorganización cinemática de las placas implica el emplazamiento de lavas y rocas volcánicas atípicas (para un contexto de subducción) en Baja California y en Sonora (Demant, 1984 y Sawlan, 1986). Así, el magmatismo calcoalcalino, que permaneció hasta el Pleistoceno Tardío (p. ej., volcán de Las Tres Vírgenes), fue reemplazado progresivamente y alternando una gran variedad de magmas con el tiempo, que generaron rocas basálticas del tipo basaltos de dorsal oceánica (MORB, Mid Ocean Ridge Basalt), basaltos de islas oceánicas (OIB, Ocean Island Basalts), basaltos toleíticos, basaltos ricos en Nb (Aguillón-Robles et al., 2001), andesitas magnesianas (Saunders et al., 1987; Calmus et al.,

2003), adakitas (Aguillón-Robles et al., 2001; Calmus et al., 2008), riolitas hiperalcalinas e islanditas (Vidal-Solano et al., 2008).

En Sonora, el magmatismo de arco continental relacionado al sistema de subducción Farallón-Norte América continuó activo al término del Oligoceno y principios del Mioceno (Cochemé y Demant, 1991).

Numerosas manifestaciones volcánicas ampliamente distribuidas al poniente de la Sierra Madre Occidental, comprueban la existencia de este magmatismo orogénico, el cual es contemporáneo al evento tectónico distensivo *Basin and Range* (Dickinson, 1991), que provocó por un lado la exhumación del batolito laramídico (Damon et al., 1983), a partir del desarrollo de estructuras del tipo horst y graben, y por el otro un conjunto de semigrábenes escalonados, que produjeron cuencas, en algunos casos endorreicas, rellenas por sedimentos detríticos asociados con volcanismo. A estos depósitos continentales se les denomina en algunas localidades como Formación Báucarit (King, 1939; Radelli, 1989; Münch, 1993; De la O-Villanueva, 1993).

Para este tiempo en la Sierra Madre Occidental, es común observar la intercalación de lavas máficas conocidas como SCORBA (Southern Cordillera Basaltic Andesite) generadas en un régimen extensional, pero que poseen una afinidad geoquímica e isotópica de carácter orogénico (Cameron et al., 1989).

Se emprendieron estudios específicos de las zeolitas de Sonora, estudiando las zeolitas de Ures con génesis volcanosedimentarias (Ríos y Badilla *et al.*, 1978).

Unidades similares de la misma región a las que confinan a las zeolitas de La Palma reportaron edades del Terciario (Roldan-Quintana *et al.*, 1979).

Las zeolitas del depósito “La Palma” del Municipio de Divisaderos se reconocieron como Chabazita identificándolas con DRX, haciendo énfasis en su potencial económico como posible yacimiento (Gonzales y Morales *et al.*, 1993).

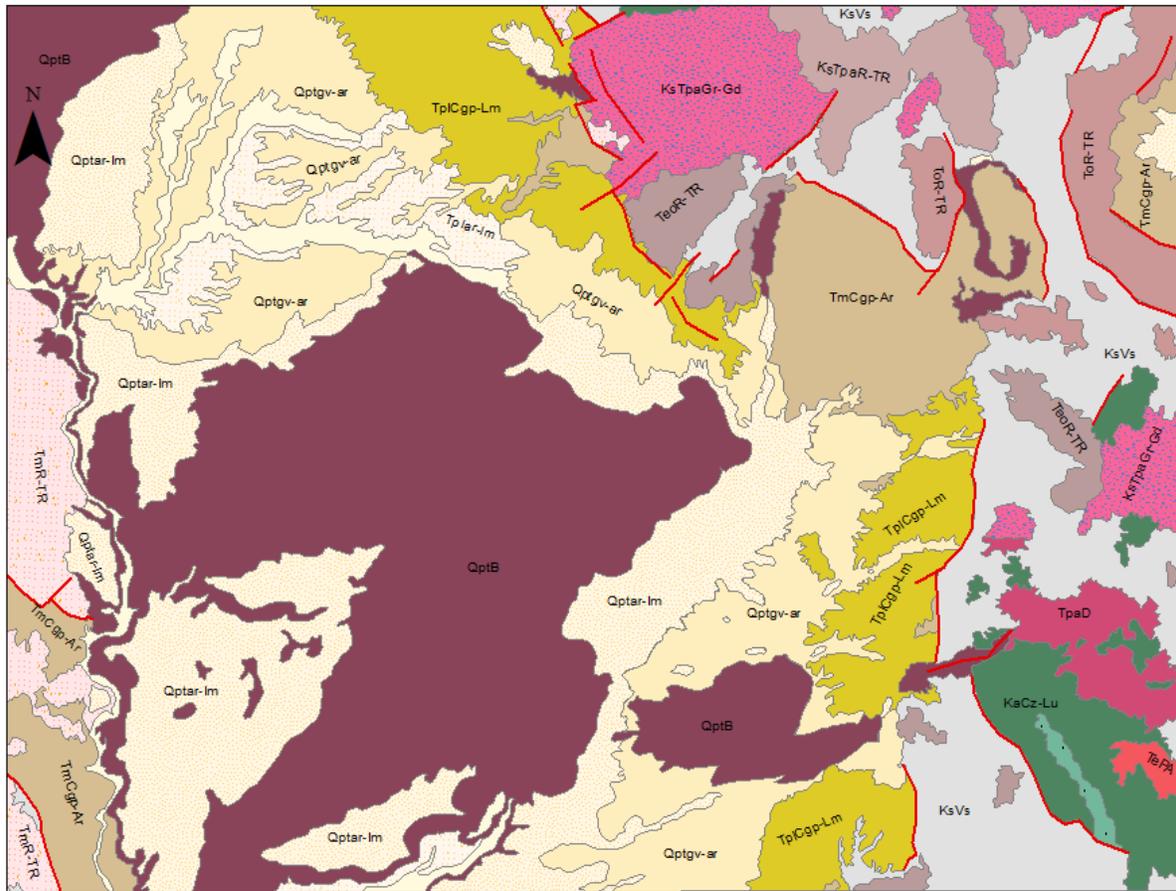
Geología Regional

El área estudiada incluye los municipios de Tepache, Divisaderos, Granados y Moctezuma, la segunda en mayor porción, presenta una superficie de 896 km² y está enmarcada por las coordenadas UTM 661, 558 a 628, 924 mE y 3, 264, 541 a 3, 291, 828 mN.

Estratigrafía

Dentro de la región que comprende el área estudiada afloran una serie de secuencias litológicas ígneas y sedimentarias, cuyas edades varían del Cretácico Temprano hasta el Holoceno (Figura 20).

La secuencia más antigua es la Formación Lampazos (KapaCz-Lu), cuyos afloramientos se tienen principalmente hacia la porción suroeste de la región. Consiste de una alternancia de caliza, lutita y arenisca con intervalos de limolita, con una edad de Aptiano tardío al Albiano medio (125 Ma a 113 Ma). Sobreyaciendo concordantemente a la unidad anterior se tiene a la Formación Espinazo del Diablo (KaCz-Lu) la cual está constituida de caliza masiva y lutita de edad Albiano medio al tardío. Estas unidades representan paleogeográficamente la extensión más occidental de la cuenca Chihuahua del mar mexicano mesozoico (Monreal y Longoria, 1999).



Litología

Elementos Estructurales

— Fallas

1:125,000,000

Elementos Estructurales	Litología	Qptgv-ar	TePA	TplCgp-Lm	ToR-TR	KsVs
—	Qhoal	QptB	TpaD	TmR-TR	KsTpaGr-Gd	KaCz-Lu
—	Qptar-lm	TeoR-TR	Tplar-lm	TmCgp-Ar	KsTpaR-TR	KapaCz-Lu

Figura 20. Geología Regional que incluye el área de Estudio. Modificado del SGM (2010).

El Cretácico superior está principalmente representado por rocas volcánicas y volcanosedimentarias, correlacionables con la Formación Tarahumara (KsVs), están conformadas en la base por aglomerados, areniscas tobáceas, brechas y lavas andesíticas, y en la cima por tobas andesíticas y dacíticas. Se tiene sobreyaciendo de manera discordante sobre las unidades más antiguas y presenta contactos tectónicos por falla normal con rocas volcánicas y sedimentarias del Cenozoico. Estas rocas se tienen afectadas por intrusivos granítico-granodioríticos (KsTpaGr-Gd) de edad laramídica,

generando alteraciones como propilitización, silificación y oxidación (Longoria, 1999).

El Cretácico Superior Cenozoico-Paleoceno incluye una unidad de riolita y toba riolítica (KsTpaR-TR) que se encuentra afectada por un intrusivo granítico-granodiorítico de la misma edad, y es cubierta, parcial y discordantemente por sedimentos continentales más jóvenes. En su conjunto, estas unidades litológicas correlacionales con la Formación Tarahumara y los cuerpos ígneos de la misma edad, representan tectónicamente al arco Larámide de Sonora (McDowell et al, 1999), Como parte de este complejo magmático se tiene a una diorita de edad Paleoceno (TpaD) que intrusióna al granito-granodiorita, así como también a un pórfido andesítico (TePA) que afecta a rocas del Cretácico inferior, emplazado al término de las pulsaciones de la orogenia Laramide (Monreal y Longoria, 1999).

El Eoceno-Oligoceno está representado por dos secuencias volcánicas de composición félsica. La primera incluye riolitas y tobas riolíticas (TeoR-TR) que sobreyace discordantemente a rocas andesíticas de la Formación Tarahumara y al intrusivo laramídico (KsTpaGr-Gd); mientras que la segunda son rocas volcánicas ácidas de composición riolítica (ToR-TR) del Oligoceno, conformadas por tobas líticas y cristalinas, lavas y brechas riolíticas, las cuales se tienen en contacto tectónico por falla normal con rocas del Cretácico superior y con rocas clásticas continentales del Mioceno. Esta actividad volcánica seguramente representa afloramientos del Supergrupo Volcánico Superior de la Sierra Madre Occidental (McDowell y Keizer, 1977).

Al Mioceno lo representa la Formación Báucarit (TmCgp-Ar), una secuencia volcanosedimentaria que rellena cuencas extensionales y que está

constituida por una intercalación de conglomerado polimíctico, arenisca, arenisca tobácea, limolita, así como una secuencia volcánica en la cima de riolitas y tobas riolíticas (TmR-TR). Esta unidad se encuentra discordantemente sobre las rocas más antiguas, aunque su contacto inferior en algunas localidades es por falla normal.

La sedimentación de la cuenca continental continúa en el Plioceno, representada por secuencias semi-consolidadas de conglomerado polimíctico y limolita (TplCgp-Lm). Durante este tiempo se genera el depósito de sedimentos lacustres; constituidos por sedimentos areno-limoso (Tplar-lm), que es donde se localiza zeolita del depósito La Palma.

A finales del evento de sedimentación ocurre un vulcanismo basáltico (QptB) durante el Pleistoceno, y este basalto cubre discordante y parcialmente la mayoría de las unidades que le preceden, sobreyacido por clastos continentales del Plioceno y Holoceno. Del Cuaternario también afloran sedimentos no consolidados de gravas y arenas (Qptgv-ar) así como depósitos de arenas y limos (Qptar-lm).

Finalmente el Holoceno está representado por material aluvial (Qhoal), depositado en el cauce de los principales ríos y arroyos de la región.

Tectónica

Las secuencias del Cretácico Inferior fueron afectadas por procesos geodinámicos, asociados a la Orogenia Laramide cuyos productos son principalmente pliegues con dirección NW-SE y una vergencia al NE, identificados en la Sierra Las Guijas al oriente de la región. A finales del Cretácico e inicios del Cenozoico, se edificó un arco continental producto de la

subducción de la placa Farallón bajo Norteamérica, generando el emplazamiento y sedimentación de secuencias volcanosedimentarias de gran espesor, y una extensa producción magmática que incluyó grandes cuerpos batolíticos del Cretácico Tardío – Paleoceno, cuyos afloramientos se tienen ampliamente distribuidos a lo largo de la geografía sonoreense (Valencia-Moreno et al., 2001; Valencia-Moreno, 2007).

En el Oligoceno, las condiciones geodinámicas de las placas involucradas en este proceso de subducción se modifican, y el ángulo de subducción disminuye, trayendo como consecuencia que el arco magmático generado, migre hacia el este. Durante este período son emplazados volúmenes potentes de material riolítico que edifican la Sierra Madre Occidental (McDowell y Clabaugh, 1979).

Las características estructurales más relevantes dentro de la región son una serie de fallas normales con orientación NNW-SSE, cortadas y desplazadas por fallas orientadas NE-SW resultado de la tectónica extensional que ha estado activa desde el Mioceno hasta el Holoceno, que incluye también lineamientos rectos y curvilíneos de discontinuidades en las rocas intrusivas y volcanosedimentarias de la Formación Tarahumara. Estas fallas normales de tipo regional que formaron cuencas extensionales como en Moctezuma, Casa Grande y Mesa Salada.

Yacimientos

Regionalmente se definen dos zonas mineralizadas llamadas: Murrieta y Montecristo. En efecto, la primera se localiza en la porción norte-noreste y contiene yacimientos minerales metálicos de origen hidrotermal en estructuras vetiformes e irregulares que presentan minerales como hematita, limolita,

malaquita, azurita, galena, argentífera y molibdenita, sus estructuras se emplazan en rocas del Cretácico inferior y rocas volcánicas andesíticas del Cretácico superior Mesozoico-Paleoceno e intrusivas como el granito-granodiorita). Mientras la segunda se localiza en la porción oriente-central e incluye yacimientos epitermales vetiformes encajonados en rocas sedimentarias del Cretácico inferior, Cretácico superior-Terciario Paleoceno y la diorita del Paleoceno, posee minerales como Hematita, limonita, malaquita y azurita.

Geología Local

En el noroeste de México, los depósitos de zeolita con un potencial económico de interés ocurren en sedimentos continentales relacionados al evento tectónico *Basin & Range* del Terciario. En Sonora central se ubica la Formación Báucarit dentro de la cuenca Moctezuma, compuesta de dos secuencias; la secuencia inferior pertenece al Mioceno con un espesor de 300 a 400 metros compuesta de areniscas y conglomerados mientras que la secuencia superior tiene un espesor variable conformada de arcillas, zeolitas que son productos de alteración de vidrios volcánicos en capas blancas intercaladas con tobas riolíticas.

En el área de depósito se encuentran diversas unidades tanto sedimentarias como ígneas. Las más antiguas son calizas del Paleozoico al norte del área, un intrusivo granítico y calizas del Cretácico al oeste, riolitas y tobas félsicas del Terciario, así como limos, limolitas, lodolitas, areniscas y zeolitas, basaltos del Cuaternario y lo más reciente se encuentra conformado por material deleznable, aluvión y sedimentos recientes que cubren casi por completo el área. Existe una falla normal con orientación NW-SE de una

dimensión considerable que atraviesa las capas de zeolita que son estudiadas en este trabajo.

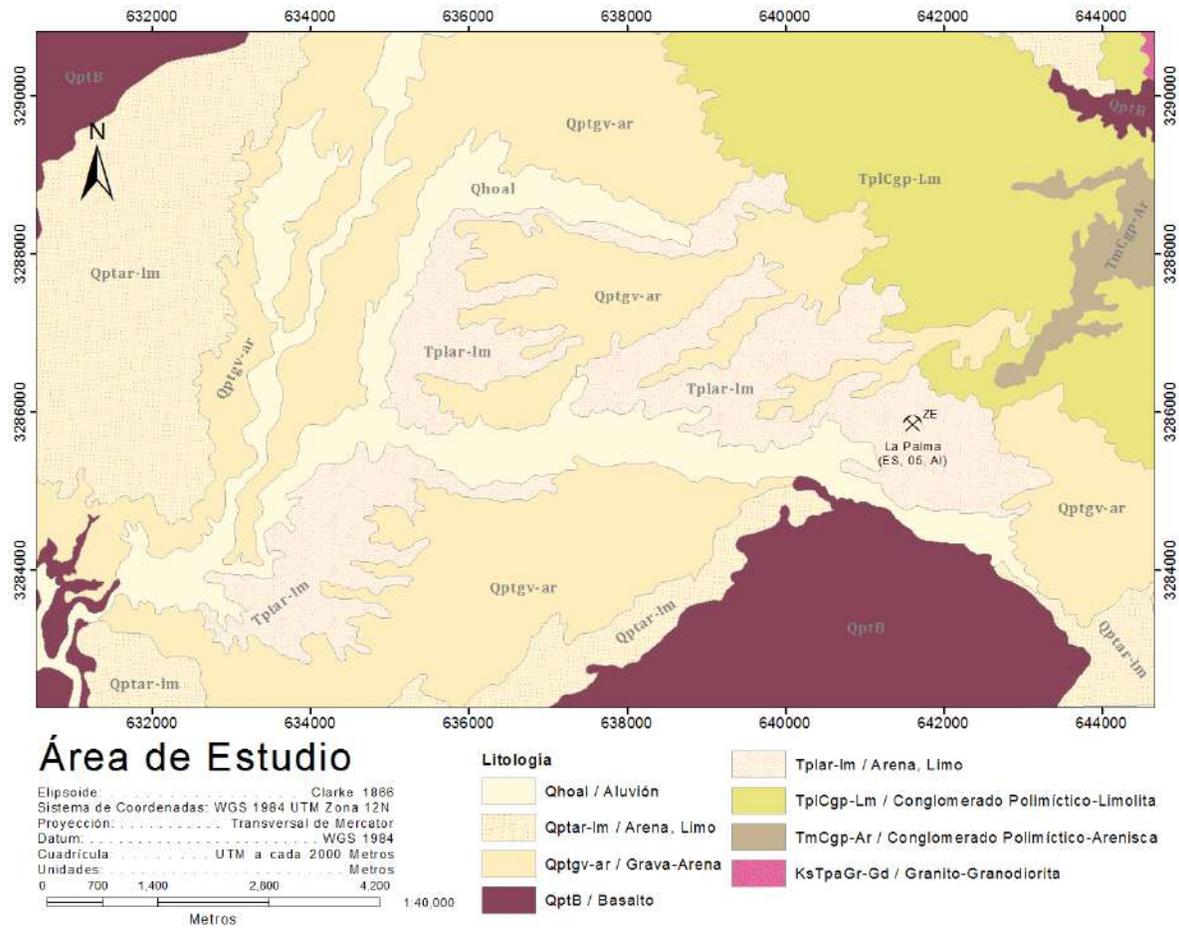


Figura 21. Geología Local, que incluye el área de estudio. Modificado del SGM (2010).

Los afloramientos zeolíticos del área central de Sonora se encuentran en cuencas originalmente formadas en el Mioceno por el evento tectónico extensional (King, 1939) define dos miembros de la formación Báucarit. El primero (M2), corresponde al miembro inferior que se encuentra intercalado con coladas basálticas. El miembro superior, no tiene coladas basálticas y su límite no se encuentra bien definido, aunque Cochemé (*et al.*, 1996) lo delimita incluyendo los sedimentos más recientes.

En la Formación Báucarit Sonora central, una distinguible inconformidad separa a un echado de una baja inclinación (10° a 20°), el miembro M1 descansa de una manera paralela sobre el miembro M2 relacionado con los episodios de sedimentación Plio-Cuaternaria, básicamente son las dos secuencias de extensión identificadas a lo largo de la provincia de *Basin y Range* (Ziback *et al.*, 1981).

En Sonora los depósitos conocidos de zeolitas con potencial económico de interés ocurren en sedimentos también en intercalación es volcánicas, ambas en flujos basálticos y tobas riolíticas (Cochemé *et al.* 1994), únicamente en la parte inferior del miembro M1.

La ocurrencia de las zeolitas en la región se da como cementante en sedimentos o en tobas riolíticas; en la primera presentación las zeolitas están preservadas como cementantes de areniscas, constituyendo casi el 40% del volumen de la roca total, posee un color beige amarillento (Cochemé *et al.* 1988); en el segundo caso se encuentran en tobas volcánicas acidas, dentro de las dos unidades M1 y M2, específicamente la chabazita n basaltos es moderadamente silícea ($R=0.66$) y rica en calcio ($1.85 < Ca < 1.96$; calculada en 240 con $n=12$ análisis) mientras que la chabazita de las tobas de Divisaderos ($0.74 < R < 0,76$ y $Ca \sim 1$), pero ambas son comparables en la variación de contenido de potasio que es arriba de 0.6 (Cochemé, 1996).

El origen de las zeolitas en Sonora está caracterizado con un ambiente de volcanismo continental ($Si \sim Ca$ y rico en K) con una notoria ausencia de zeolitas sódicas (Cochemé, 1996).

La comparación química de la composición de las zeolitas encontradas en basaltos (Sheppard, 1970) sugiere un origen hidrotermal para la chabazita y erionita sin embargo la fillipsita a pesar de tener un alto contenido potásico tiene una composición afinada con sedimentación continental.

Cochemé reporta que el depósito La Palma en Divisaderos contiene únicamente la formación M2 en la cuenca de Moctezuma, la parte inferior de los basaltos del cuaternario y están asociadas a lutitas, su litología es ceniza volcánica con una superficie de 2x1.5 km, depositados en dos diferentes estratos (90cm y 10 cm de espesor), su mineralogía secundaria son minerales arcillosos (como montmorionita), chabazita (con un volumen mayor al 60%), heulandita y erionita, fragmentos que representan cerca del 70% del vidrio (%SiO₂ libre de agua) se encuentran alterados a pumita. El origen es alcalino y de lagos salados.

La mayoría de los depósitos de ceniza presentan un espesor de 10 cm a un metro y están retrabajados, las tobas se encuentran bien estratificadas en capas de diferentes contenidos líticos y minerales, por lo cual son fáciles de identificar debido al contraste de su color. En M1 sólo se tienen zeolitas del grupo de heulandita mientras que en M2 contiene diversos tipos, como son la clinoptilolita, chabazita y heulandita (Cochemé, 1996).

Trabajo de Campo

Se efectuó una visita al campo de trabajo con el propósito de realizar reconocimientos, descripción de variables geológicas cualitativas, mediciones de las variables cuantitativas y recolección de muestras litológicas de interés; utilizando para ello el método de caminamiento, el cual consiste en recorrer el

área de estudio para hacer las observaciones y mediciones de los afloramientos. Enriqueciendo y comprobando la base de datos del área de estudio.

Equipo geológico

- ↔ Libreta de Campo
- ↔ Lápices (duros y suaves)
- ↔ Lápices de Color
- ↔ Navaja
- ↔ Lupa (10-14X)
- ↔ Brújula Brunton con clisímetro integrado
- ↔ Pica de mango largo
- ↔ Bolsas para muestreo
- ↔ Plumón (para marcar rocas, punta gruesa, permanente)
- ↔ Regla rumbera
- ↔ Ácido clorhídrico diluido al 10%
- ↔ Cinta métrica
- ↔ GPS
- ↔ Tabla para mapeo
- ↔ Mapas base

Trabajo de Muestreo

La selección de rocas se realizó a través del muestreo manual de fragmentos líticos de afloramientos. Los puntos de muestreo coinciden con los puntos de documentación geológica establecidos durante los trabajos de itinerarios geológicos.

Se generó una cantidad necesaria y representativa de muestras para la realización de diferentes ensayos de laboratorio que determinan las características, propiedades y calidad del material. Los criterios específicos empleados en la toma de muestras fueron los siguientes:

- ↔ La recolección de muestras se efectuó en áreas de afloramientos naturales (acantilado, talud, presencia directa de los materiales de interés).

- ↷ Las muestras fueron extraídas de las partes más frescas del afloramiento, limpiándose previamente la superficie para eliminar los restos alterados y de origen orgánico.
- ↷ Las muestras fueron envasadas en bolsas de plástico de manera individual, marcando la muestra con su clave correspondiente.
- ↷ Se fotografió el lugar de muestreo, colocando la pica junto a la misma para dar idea de la escala real.

Resultados

Los estratos de zeolita se encuentran depositados sobre una secuencia lacustre conformada de lutitas, lodolitas y limolitas ligeramente zeolitizadas, dentro de una cuenca de graben.



Figura 22. Visualización del valle originado por el evento tectónico Basin & Range.

La capa de zeolita de color blanquecino ligeramente beige está constituida por estratos de espesores de 10 cm y estratos laminares, tiene un echado de 10° al NE, el espesor total de la capa es de 70 cm en la porción noreste y en la parte del sur su espesor cambia a 75cm, se considera que el incremento del espesor se debe a la cercanía de canales fluviales que incorporaron más material para el depósito, con la presencia del aumento de

material de arrastre de las capas inferiores (limolitas). La zeolitización en estas rocas volcanosedimentarias es menor casi nula pero el color original se altera en las lodolitas donde en la parte inferior de la capa presenta colores amarillentos y naranjas mientras en la proximidad del contacto superior tiene tonalidades verdosas.

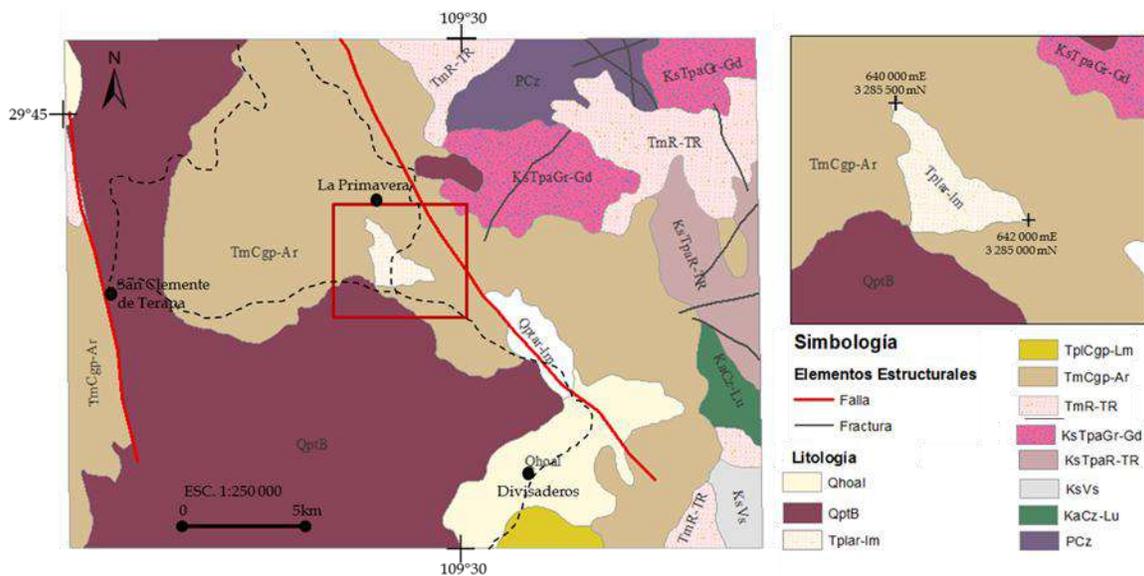


Figura 23. Geología del área de estudio.

La litología inferior de igual manera varia su espesor debido a su posición geográfica en la parte NE del afloramiento, en las coordenadas 642, 049 mE y 3, 285, 103 mN con una altitud de 713 msnm, los espesores de las unidades son menores; observando en la superficie una cobertura de material deleznable de un metro de espesor dentro del cual se encuentran clastos de rodados y aluvión, también se tiene la capa de zeolita de 70 cm de espesor, laminada en la porción central de ocho centímetros y está fuertemente fracturada; la capa inferior es una limolita de color pardo rojizo con un espesor aproximado de 1.80 cm, está fuertemente fracturada e intemperizada, la capa inferior es limolita de color gris verdoso con un espesor de afloramiento de 1.34 cm de igual manera se encuentra con un vehemente intemperismo, siguiendo la unidad de zeolitas con un espesor de 20 centímetros fracturada e

intemperizada, la litología subyacente es la misma limolita gris con un espesor igual de 1.34 y la capa más antigua aflorada es la limolita borgoña.



Figura 24. Sección transversal de la secuencia litológica que comprende a las zeolitas (capas ubicadas entre las líneas punteadas). Imágenes inferiores corresponden (de izquierda a derecha): 1) Afloramiento de las zeolitas superiores en la parte este, 2) Afloramiento de las zeolitas superiores en la parte este, altamente intemperizadas, 3) Contacto entre zeolitas y limolitas color borgoña, 4) Parte superior de la zeolita con alteraciones verdosas, 5) Parte inferior de la zeolita con alteraciones amarillas, posible oxidación de la capa superior de zeolitas.

En la porción sudoeste del afloramiento con coordenadas 641,986 mE y 3, 285,161 mN las capas aumentan su espesor, la zeolita en 5 cm (75 cm de espesor) mientras que el aumento de la limolita borgoña es superior pasado a 2.78 cm. Como se ha mencionado con anterioridad se considera que la variación se debe a que en la porción sudoeste estaba más cercana al cauce de algún canal. La secuencia queda al descubrimiento debido a la presencia de una falla normal de 60° de inclinación con dirección de 32° NW. La unidad posee un buzamiento de 10° NE.

La génesis de los cuerpos zeolíticos es por la alteración de cenizas volcánicas provenientes de alguna erupción de un volcán fisural (posiblemente) alteradas por aguas connatas provenientes del ambiente

lacustre. Gonzales y Morales (1993) sugirieron una edad Plioceno-Pleistoceno para la formación de zeolitas debido que en algunas zonas reportaron una cubierta de basaltos del Cuaternario, confirmado esto por Roldan (1979) quién reportó la presencia de restos de vertebrados pleistocenicos en unidades similares de la región.

La figura 25 representa el afloramiento zeolítico estudiado en campo (polígono Tl), los puntos señalan los lugares donde se recogieron muestras del afloramiento; las muestras N, M y Z de la porción noreste del mapa se utilizaron en el estudio de XRD para identificar las fluctuaciones en la composición del material mientras que los puntos C y E solo fueron descritos en campo.



Figura 25. Afloramiento de zeolita con los puntos de muestreo.

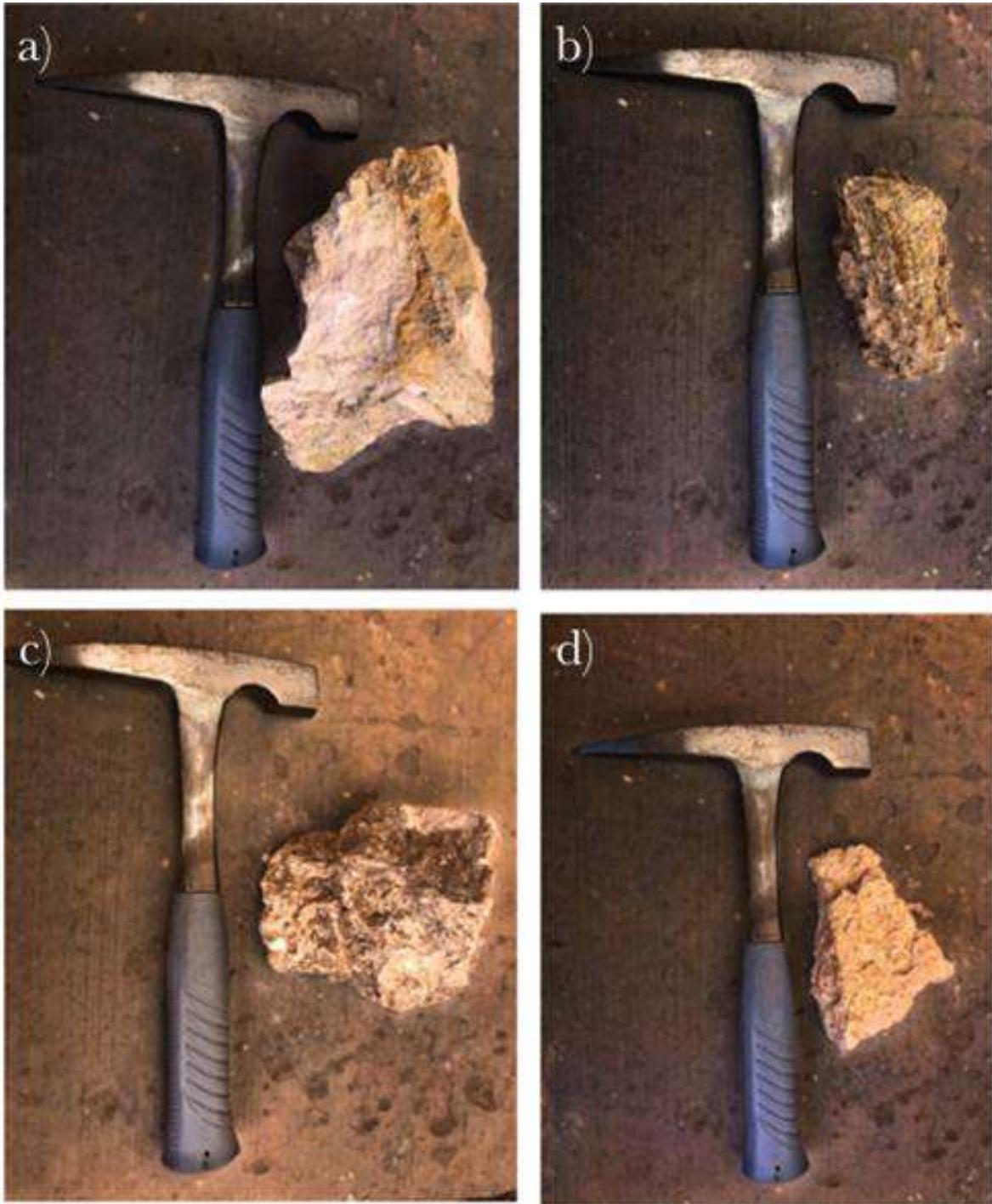


Figura 26. Se observan diferentes muestras de mano de la roca total, las muestras se encuentran intemperizadas, todas son zeolitas del mismo estrato (estrato superior de 70cm de espesor); a) representa la muestra fresca de la roca tomada en el punto N; b) es la zeolita alterada tomada en el punto Z, presentando tonalidades verdes; c) es a muestra de mano del punto M, en la imagen se ve la parte que posee intemperismo; d) es una muestra fresca tomada en punto C.

Columna Estratigráfica

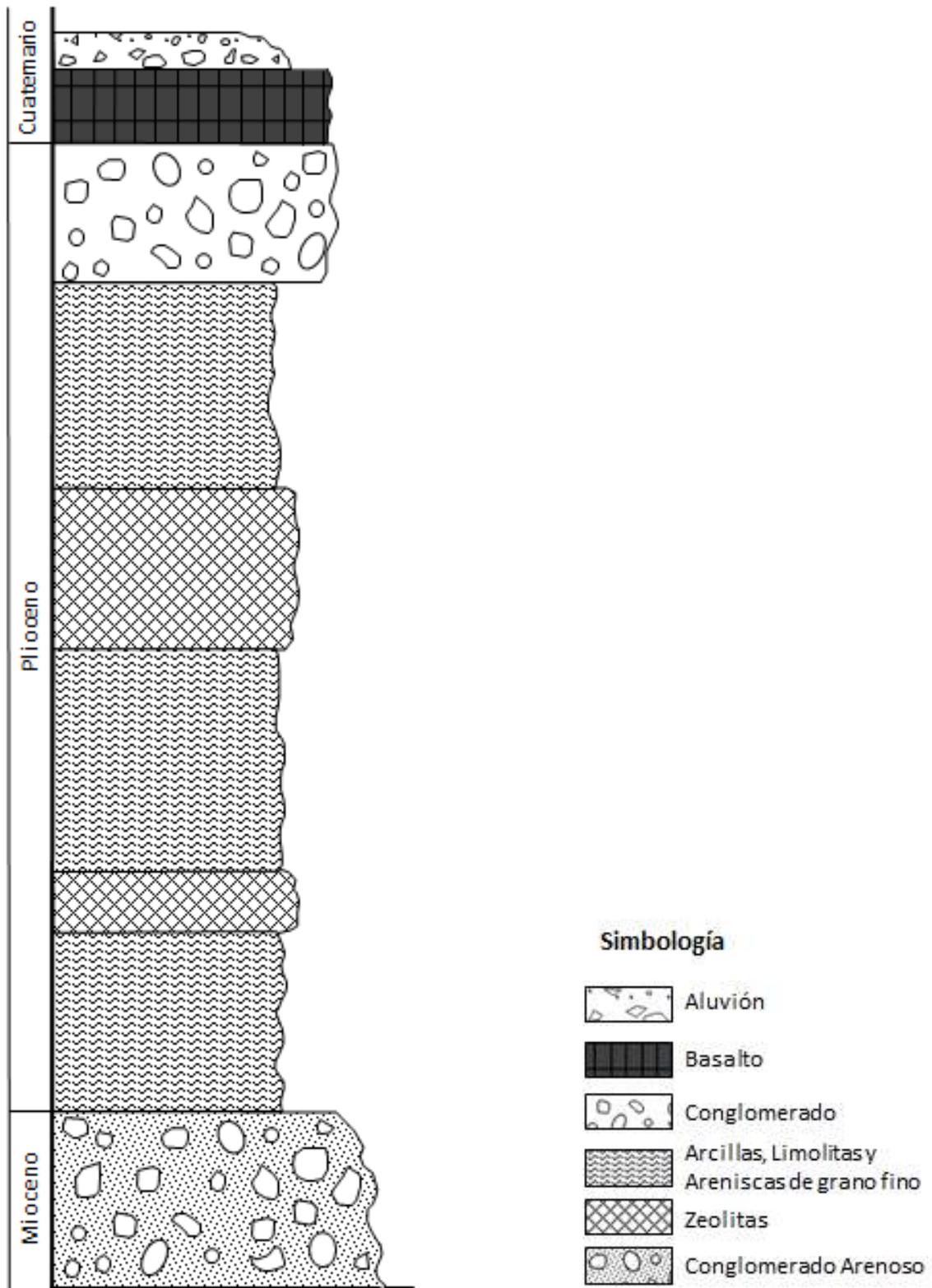


Figura 27. Columna estratigráfica del área de estudio.

Síntesis

Material

Instrumentación

- ↔ 1 Cristalizador 125 X 65 (Kimax, No. 25000)
- ↔ 1 Embudo Büchner
- ↔ 1 Kitasato De 1000 ml
- ↔ 1 Matraz De 150 Ml (Analab, Boro 3.3)
- ↔ 4 Peltres
- ↔ 5 Tubos De Muestreo 50 ml
- ↔ 4 Vasos Precipitado De 250 ml
- ↔ 7 Vasos Precipitado De 100 ml
- ↔ 2 Vasos Precipitados De 50 ml
- ↔ 1 Vaso Precipitado De 30 ml
- ↔ 1 Volumétrico 10 ml

Equipo

- ↔ 1 Espátula
- ↔ 3 Imanes agitadores de 1 cm
- ↔ 1 Imán agitador de 2 cm
- ↔ Manguera
- ↔ Parafilm
- ↔ Sujeta tubos
- ↔ Pinzas
- ↔ Piseta de agua desionizada

- ↔ Termómetro
- ↔ Cúter
- ↔ 14 viales, botes para muestras, 1 oz/ 30 ml (hdpe nalgene)
- ↔ agitador magnético (thermo, scientific cimarec ceramic 7x7 stirring hot plate. No. Sp131325q)
 - ▣ Regulación electrónica de la velocidad: 60- 1200 rpm
 - ▣ Temperatura: hasta 540 ° C
 - ▣ Contra-reacción: velocidad constante incluso cuando cambia la viscosidad
- ↔ Bomba de vacío
 - ▣ Primera: Stage Vacuum Pump
 - ▣ Segunda: Felisa. Fabricantes Feligneo, S.A. de C.V. Modelo: FE-1500. Serie: 0707124. Vacío: 500 mmHg. Despl.: 36.8 L/min.
- ↔ Balanza analítica (Ohaus® Corp. Pine Brook, NJ USA. El Crisol, S.A. de C.V, ítem PA 214. Legible 0.0001g.)

Equipo de Protección Personal

- ↔ Gafas
- ↔ Guantes de nitrilo texturizados sin polvo, no estériles
- ↔ Bata de laboratorio (100% algodón)
- ↔ Calzado cerrado de piel
- ↔ Pantalón de mezclilla

Reactivos

- ↔ Zeolita sintética A-4
- ↔ Zeolita chabazita natural
- ↔ Cloruro de amonio
- ↔ Nitrato de europio

Ficha técnica

- ↷ Zeolita sintética, A-4, Powder, through 75 μm (200 mesh). De 500 gramos. Lote: STP6478. Marca: Wako Pure Chemical Industries, Ltd. Número: 267-00595. Teléfono: 06 (6203) 3741. Código de Barras: 4 987481 351608.

- ↷ Zeolita natural, Chabazita, de Mina Las Palmas, Divisaderos, Sonora, México.

- ↷ Cloruro de amonio, Granular. AR® (ACS). Fórmula: NH_4Cl . FW: 53.49. Lote: C11D03. CAS: 12125-02-9. Nombre DOT: Sal de Amonio. Número Ltd: 3384-12. Cantidad: 500 gramos. Rev.: 081805. Marca: Mallinckrodt Baker, S.A. de C.V. Hecho en: México. Edo. De Méx. Xalostoc, 55320. Página web: www.mallkmex.com.mx. Teléfono: (5255) 56990259

- ↷ Nitrato de europio, Europio (III) Nitrato Pentahidral, 99.9% traza de metales base. Fórmula: $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Número de lote: MKBK1103V. PCode: 1001524938. Producto de: USA. CAS: 63026-01-7. MW: 428.06. Ltd: Número: 207918-10G. Forma: Cristales y bultos. Marca: ALORICH Chemistry. SIGMA-ALORICH.

Procedimientos Previos

Para la incorporación de europio dentro de la estructura de la Zeolita se necesitan realizar un procedimiento; en la chabazita, por tratarse de origen natural, es necesaria una etapa precedente. En efecto, estas etapas son:

Activación de la chabazita (las zeolitas sintéticas se encontraban activadas)

Acción que se realiza con el propósito de liberar los iones de Na^{1+} por H^+ , que es un átomo de menor tamaño y fácil de remover por algún otro átomo que se desea añadir, como el europio en este caso. El método consiste en un intercambio catiónico de Ca (catión de mayor abundancia en la chabazita) comprendido en la Zeolita de manera genética por iones de NH_4 , sometiendo la zeolita a reflujo en una solución de NH_4Cl con la molaridad requerida durante una decena de minutos en el agitador magnético. Se separa la zeolita del agua por filtrado en un embudo Büchner, procedimiento de enjuagado, para descomponer el sistema de Zeolita- $\text{Ca}^+-\text{NH}_4^+$, en $(\text{NH}_4)^+$ en $\text{NH}_3 + \text{H}^+$; ya que NH_3 es un gas evaporable. Una vez que el gas de NH_3 se fuga de la muestra zeolita queda activada, chabazita Ca^+H^+ (Manahan, 2007).

Intercambio del catión $\text{Eu}^{2,3+}$ para las muestras de A-4 y Chabazita.

Partiendo de la zeolita activada con un arreglo de catiónico en la sintética de Na^+H^+ y en la natural de Ca^+H^+ , se realiza el intercambio catiónico entre los iones resultantes de la activación por el $\text{Eu}^{2,3+}$. Al ser asimilado los iones de europio en la matriz de zeolita gracias a la propiedad intrínseca del mineral de efectuar un reemplazamiento de los cationes según las reglas de Goldschmidt. El procedimiento consiste en colocar la zeolita activada en una solución de 20 ml con nitrato de europio, con su respectiva molaridad, en un agitador magnético durante 25 minutos a temperatura ($30^\circ < T < 100^\circ\text{C}$). Continuo, se enjuaga la muestra por filtración al vacío con agua desionizada; este proceso sirve para quitar los residuos de la muestra de la síntesis. En efecto, se quitan los nitratos o europio no enlazados, ya que no son de interés y podrían afectar la muestra (Dyer, 1998).

Síntesis de las Muestras

Zeolita A-4

Hidratación

Se separaron 3 gramos de Zeolita A-4, se colocó con ayuda de una espátula dentro de un vaso de precipitado de 30 ml, marcado por una X (este vaso servirá para medir todos los reactivos). Se trasladó la porción obtenida a un tubo de ensayo que contiene una barra de agitación de 1 cm de largo, llamado YP-Z1. En un matraz volumétrico se midieron 10 ml de agua desionizada, agregando al tubo YP-Z1. Se repite el proceso para cada muestra subsiguiente (YP-Z2 y YP-Z3).



Figura 28. Baño químico de las muestras YP-Z con temperatura y agitación.

Peso muestras:

- ♡ YP-Z1 = 3.053 g
- ♡ YP-Z2 = 3.005 g
- ♡ YP-Z3 = 3.001 g

Se colocó cada una de las tres muestras por separado sobre el agitador magnético por 5 minutos, con una velocidad de 800 rpm; esta turbación se efectuó con el fin de desprender el aire contenido en el total de la muestra, así los cristales queden aunados sin interferencia. Luego se agregó calor de una forma progresiva hasta alcanzar una temperatura de 58°C, conservando estas condiciones

durante 5 minutos. Posteriormente, se apagó la plancha continuando la

agitación durante 5 minutos más; con el fin de liberar el aire comprendido dentro de la estructura de los cristales. Después de este proceso las muestras quedan libre de aire e hidratadas. Las muestras se dejaron reposar durante 48 horas en una posición estática.

Dopaje con Nitrato de Europio

Para las muestras se utilizaron diferentes molaridades, se eligieron para visualizar en cual cantidad representa resultados más efectivos. Estas molaridades son las siguientes:

♡ YP-Z1 = 0.001 mol

♡ YP-Z2 = 0.005 mol

♡ YP-Z3 = 0.01 mol

Solución

Cálculos de molaridad

La molaridad (M) o concentración molar es el número de moles de soluto que están disueltos en un determinado volumen, expresadas en moles por litro. Esta propiedad comprendida en una disolución es definida por la siguiente formula:

$$\text{Molaridad (M)} = \frac{n \text{ (n}^\circ \text{ de moles de soluto)}}{\text{Volumen de disolución}}$$

Se sustituye la fórmula de n (n° de moles de soluto) en la ecuación por su equivalente, el producto de masa por peso molecular:

$$\text{Molaridad (M)} = \frac{m \cdot PM}{V}$$

Despejamos la masa, estos representan los gramos necesarios de nitrato de europio en la muestra para obtener la molaridad deseada:

$$m = M \cdot PM \cdot V \quad (1)$$

Usando la ecuación 1, se calculó el peso del reactivo de nitrato de europio necesario para cumplir con los gramos ya medidos y la molaridad deseada. Quedando para cada muestra las siguientes valores de masa:

- ♡ YP-Z1 = 0.00848 g
- ♡ YP-Z2 = 0.0428 g
- ♡ YP-Z3 = 0.0848 g

Intercambio Catiónico

Para realizar el intercambio iónico de la zeolita A-4 y el nitrato de Europio es necesario hacer uso de las molaridades y gramos previamente calculados. Donde las cantidades reales variaron por pocas milésimas de las teóricas, representadas en:

- ♡ E-1= 0.0095 g
- ♡ E-2= 0.0435 g
- ♡ E-3= 0.0854 g

A cada tubo de ensayo E se le añadió 10 ml de agua desionizada. Se calientan ambos tubos (YP-Z y E) a una temperatura de 35°C, sometidos a una revolución de 1200 rpm en el agitador magnético por unos 5 minutos para igualar sus temperaturas, optimizando la mezcla. Posteriormente, se vierte la solución en el tubo de ensayo E-1 (10 ml de agua desionizada + 0.0095 Eu) en YP-Z1, E-2 (10 ml de agua desionizada + 0.0435 Eu) en YP-Z2 y E-3 (10 ml de agua desionizada + 0.0854 Eu) en YP-Z3; las muestras de Zeolita A-4 de 20 ml (10 + 10) Eu (NO₃)₃ de diversas molaridades (0.001, 0.05 y 0.1 MOL) se reposaron por unos 25 minutos.

Al término del tiempo, se enjuagó la mezcla, en un embudo Büchner colocado en un matraz Kitasato de 1000 ml, que se encuentra conectado por medio de una manguera a una bomba de vacío (Bomba 1). Se colocó la muestra en el embudo agregándole otros 20 ml de agua desionizada, se enjuagó todos

los recipientes para evitar la pérdida de gramos de muestra. Se tapó el embudo con una mitad de una caja Petri. Se encendió la bomba, conseguido el vacío se apagó y en la manguera se colocó unas pinzas para conservar el vacío en el sistema. Al término del filtrado de agua (la cual contiene nitratos sueltos y otras partículas no deseadas) queda un sólido semiseco (húmedo), con la espátula se desprende del embudo, y se repitió el enjuagado (filtración) la muestra con 25 ml de agua desionizada. Este proceso se repitió para cada mezcla de YP-Z con Eu de manera aislada, procurando limpiar los utensilios.

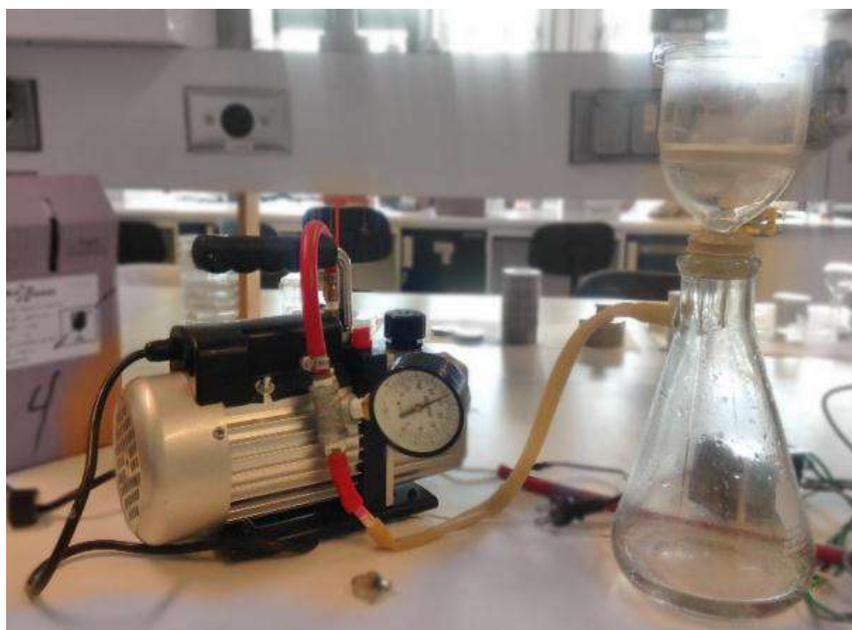


Figura 29. Acomodo del equipo (Bomba de vacío e instrumentos) para realizar el filtrado de la muestra.

Subdivisión de Muestras

Después de terminar el proceso de doble enjuagado se pesa la muestra húmeda resultante, para cada caso. Cada muestra de YP-Z (1, 2 y 3) se dividió en dos partes para crear grupos: A y B; el primero, es el grupo que recibe un tratamiento térmico de 50°C por 48 horas en el horno mientras que el grupo B toma un tratamiento de 400°C por 4 horas en la mufla, teóricamente. Método utilizado previamente por Zamorano, 2011.

Tabla 3
Valor de peso de las muestras YP-Z

Muestra	Peso Total (gr)	Mitad del Peso (gr)	Peso Parte B (gr)
YP-Z1 + E1	5.28	2.64	2.68
YP-Z2 + E2	4.84	2.42	2.4208
YP-Z3 + E3	5.18	2.59	2.607

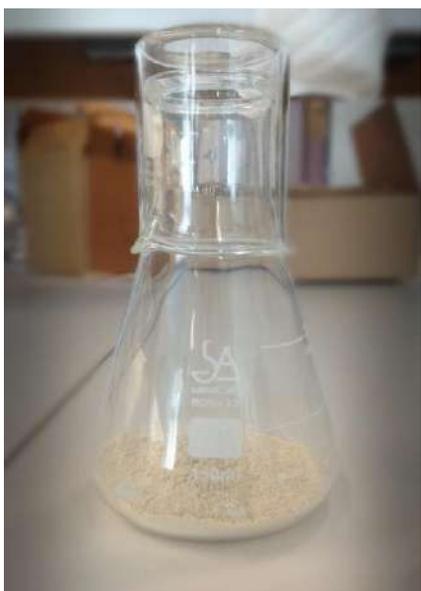


Figura 30. Chabazita en el matraz, antes del dopaje.

Zeolita Chabazita

Activación

Conforme a la cantidad necesaria a utilizar en este trabajo, se pesaron 20.38 gramos de zeolita chabazita natural de la mina Las Palmas, agregando 50 ml de agua desionizada para dejarla reposar durante 10 minutos.

Calculo del Reactivo

El reactivo electo para lograr la activación de la Zeolita Natural fue el cloruro de amonio (NH_4Cl) ya que contiene las cantidades necesarias de NH necesarias para cumplir el objetivo. Al obtener la cantidad necesaria de gramos de reactivo se usa la fórmula de la molaridad despejando la masa:

$$m = M \cdot PM \cdot V$$

Dónde:

$$M = 0.5 \text{ mol/L}$$

$$V = 0.150 \text{ L}$$

$$PM = 53.49 \text{ gr/mol}$$

$$m = (0.5 \text{ mol/L}) \cdot \left(53.49 \frac{\text{gr}}{\text{mol}}\right) \cdot (0.150 \text{ L}) = 4.0118 \text{ gr}$$

Mezcla

El peso real medido en la báscula varió por milésimas al peso teórico calculado, siendo 4.034 gr. Se colocó los gramos del cloruro de amonio en el mismo matraz que comprendía a la chabazita disuelta, agregando otros 50 ml de agua desionizada y una barra de imán de agitación de 3 cm.

Se colocó el matraz en baño María sobre el agitador magnético; el matraz sobre un cristalizador el cual contiene 30 ml de agua de la llave. Agitando al inicio por 3 minutos a unos 1000 rpm, iniciando a calentar la plancha. Al alcanzar los 60°C (temperatura de estabilización) se bajaron las revoluciones a 600rpm, se mantuvo en estas condiciones por 30 minutos. Pasando el tiempo se dejó en reposo estático durante 20 horas. Posteriormente, se agitó nuevamente por 11 minutos a 600 rpm a una temperatura de 80°C.

Filtrado

La muestra de chabazita activada se vació en el embudo Büchner agregando otros 100 ml de agua desionizada y se filtró al vacío; para enjuagar la muestra liberando los iones no deseados que contiene en el agua de la solución. Una vez terminado el proceso de filtración quedó una pastilla del material sólido húmedo, la cual con ayuda de una espátula se removió del embudo. Una vez que toda la muestra sea liberada se pasó al contenedor inicial, matraz de 150 ml, aplicando otro proceso de agitación; se agregó 100 ml de agua desionizada, agitando a 700 rpm por 5 minutos. Terminado el procedimiento de revolución, se filtró al vacío por segunda vez en el embudo Büchner adicionándole 100 ml de agua desionizada. Colocando el producto ya filtrado en un vaso precipitado de 100 ml.

Se separó una porción (1.0228 gr) de la chabazita húmeda, la cual es la muestra 8 A; siendo la referencia para una chabazita activada sin dopar con nitrato de europio.



Figura 31. *Izquierda: proceso de filtrado al vacío de la CHA con agua desionizada. Derecha: producto semihúmedo de CHA después de la filtración.*

Tratamiento Térmico

El proceso de secado o la desecación es la operación que consiste en separar mediante procedimientos no mecánicos un líquido de un sólido que lo retiene físicamente, por lo cual se suministrara un tratamiento térmico para lograr este objetivo.

Se colocó la muestra de chabazita activada en la mufla FE-340 marca FELISA para secarla. Se programó la mufla para trabajar con rampas de incremento de temperatura con horario asignado (tabla 4) con un SPAH de 15°C. Al calentar a 350-400° C durante varias horas, las zeolitas pierden agua, y los canales quedan vacíos y capaces de adsorber cationes o radicales del tamaño adecuado.

Tabla 4
Horario programado y estimado para CHA (activada).

Temperatura (°C)	Tiempo (minutos)
100	30
200	20
300	15
400	240

Al programar en la mufla se le tienen que agregar cinco minutos al tiempo esperado debido al conteo y estabilidad de la mufla. Por lo cual, se presenta el siguiente itinerario el cual se programó en la mufla para cumplir con el horario estimado, sin afectar los resultados. Nótese que no es necesario cambiar las temperaturas.

Tabla 5
Programación de las rampas en la mufla para la chabazita activada sin dopar.

Temperatura (°C)	Tiempo (minutos)
100	35
200	25
300	20
400	245

Por el tiempo de tardanza de la mufla en estabilizar las temperaturas programadas e incrementar la temperatura, se adiciona tiempo al horario programado, por lo cual el tiempo real difiere bastante al esperado. En efecto, al programar la máquina de calentamiento para que ejecute las rampas de una manera automática demora más el tiempo de estabilización por el incremento de rampas, que al hacerlo de una forma manual. Esta demora es visible en la tabla 6 donde se ilustra el horario real de la mufla para la muestra de chabazita activada y sin dopar, comparada con la tabla 5 que corresponde al horario programa en la mufla para la misma muestra.

Tabla 6
Itinerario real seguido por la chabazita activada y sin dopar dentro de la mufla.

Tiempo (minutos)	Temperatura (°C)	Descripción
0	20	Se ingresó a la mufla
14	111	Máximo incremento de la primera rampa.
56	106	Alcanzó la estabilidad en la primera rampa
24	276	Máxima temperatura en la segunda rampa
26	205	Alcanzo la estabilidad en la segunda rampa
14	350	Máxima temperatura alcanzada de la tercera rampa
13	300	Estabilidad de la tercera rampa
17	400	Estabilidad de la cuarta rampa
270	400	Se apaga el horno

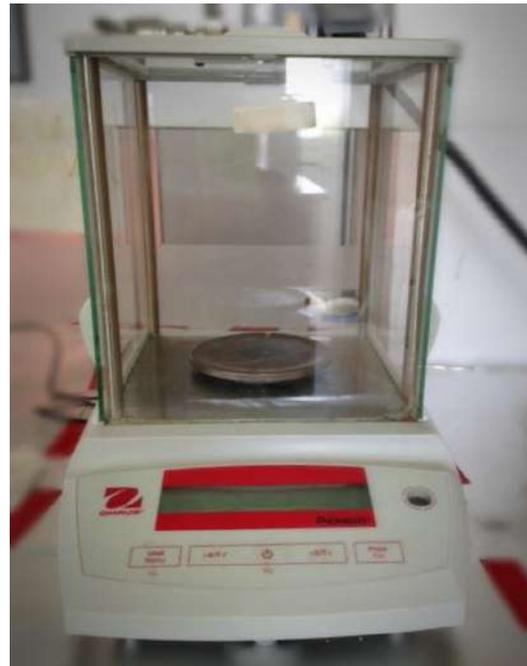


Figura 32. Izquierda: Mufla para efectuar tratamiento térmico hasta 400°C. Derecha: Balanza para pesar y dividir muestras.

División de Muestras

Con una espátula se molió la muestra de chabazita activada con tratamiento térmico. Una vez obtenida la chabazita en polvo y grumos muy pequeños se midieron las tres muestras de 3 gramos, se colocaron en tubos de ensayo marcados con su respectiva clave y cada uno con un imán agitador.

♥ Muestra	Peso (gr)
♥ YP-C1	3.0011
♥ YP-C2	3.0055
♥ YP-C3	3.0067

Hidratación

A cada muestra se le agregó 10 ml de agua desionizada, colocando individualmente a cada muestra a un proceso de revolución con temperatura de 40°C durante 15 minutos; para que puedan lograr una mezcla homogénea además de que logren una adsorción iónica de mayor cantidad.

Dopaje con Nitrato de Europio

A las muestras de CHA se le agregaron diferentes cantidades de Nitrato de Europio (muestras Eu-C); para ionizar el europio dentro de su estructura, cumpliendo con las molaridades establecidas. Se utilizaron las mismas molaridades que en la Zeolita A-4 para poder comparar las caracterizaciones.

Tabla 7
Peso en gramos del reactivo de europio para cada una de las muestras de CHA.

Muestra	Gramos Eu (NO ₃) ₃ Teóricos	Gramos Eu (NO ₃) ₃ Reales
Eu - C1	0.00848	0.0082
Eu - C2	0.0428	0.0428
Eu - C3	0.0848	0.0841

A cada muestra se le trató con el siguiente procedimiento:

- I. Se calentó la muestra con la asignatura YP-C a una temperatura de 35°C con una revolución de 600 rpm.

- II. Se agregó 10 ml de agua desionizada a cada muestra de Eu-C (Nitrato de Europio). Colocándola en el agitador magnético por 10 minutos para que alcance y se estabilice a la misma temperatura que la muestra YP-C.
- III. Una vez que las dos muestras se encontraron en las mismas condiciones, se vertió el tubo de ensayo con nitrato de europio disuelto en el tubo de chabazita. Dejando reposar por 25 minutos con los mismos parámetros de revolución y temperatura, al igual que la Zeolita A-4.
- IV. La muestra se filtró al vacío en un embudo Büchner, enjuagándolas dos veces consecutivas con agua desionizada de la misma cantidad que contenía (20 ml); se utilizó la segunda bomba de vacío que cumplió la condición a -50 cmHg (-20inHg).

Subdivisión de Muestras

Después del proceso de filtración, se pesó la totalidad de la muestra húmeda para ser seccionada en dos partes igualitarias; al igual que la A-4, para proceder con diferentes temperaturas en el tratamiento térmico. En efecto, los dos grupos son el A y el B, el primero es el grupo de menor temperatura mientras que el segundo es de un calentamiento hasta 400°C. Las muestras al ser subdivididas se colocaron en vasos precipitados, el grupo B se dispuso en vasos de diferentes volúmenes (YP-C1, YP-C2 y YP-C3 en 30, 50 y 100 ml respectivamente) haciendo más fácil de diferenciar al sacarlas de la mufla mientras que las del grupo B se colocaron en vasos de precipitado de volumen de 100 ml.

La tabla 8 presenta las medidas de los pesos obtenidos por cada muestra, en la segunda fila se ilustra la mitad teórica deseada para que las muestras contengan la misma porción de producto mientras que la tercera fila ilustra la cantidad más cercana que se pudo obtener a la teórica, el peso de la muestra B.

Tabla 8

Pesos obtenidos por muestra de CHA y su respectiva división.

Muestra	Peso Total (gr)	Mitad del Peso (gr)	Peso Parte B (gr)
YP-C1 + Eu-C1	4.8645	2.4323	2.4386
YP-C2 + Eu-C2	5.0803	2.5402	2.5021
YP-C3 + Eu-C3	5.0466	2.5233	2.5082

Tratamiento Térmico

Al terminar con las etapas específicas de cada mineral, se somete los dos grupos A y B, tanto de la CHA como las de la A-4, al tratamiento con temperatura correspondiente. Como ya se ha mencionado, el grupo A tuvo un tratamiento térmico no mayor a 100°C en el horno y el grupo B tuvo un calentamiento de 400°C en la mufla.

Grupo A

Este conjunto de muestras tiene un tratamiento térmico oscilante a los 50°C por 24 horas, para poder secarlas. Son seis muestras, la 2, 4, 6, 9, 11 y 13. Los vasos de precipitados se taparon con cajas peltre para evitar la incorporación de agentes contaminantes contenidos en el horno que afecten a la muestra.

El horno se calentó a 50°C, al alcanzar la estabilidad de temperatura se ingresaron todas las muestras; dentro de las primeras 2 horas la temperatura fue monitoreada donde la máxima alcanzada fue de 63°C. Transcurridas las 24 horas del tratamiento térmico el horno se apagó, las muestras se dejaron dentro por otras 42 horas para asegurar un correcto secado. Al sacarlas del horno los vasos se taparon con parafilm para evitar la entrada de polvos y otras partículas flotantes que puedan contaminar la muestra.

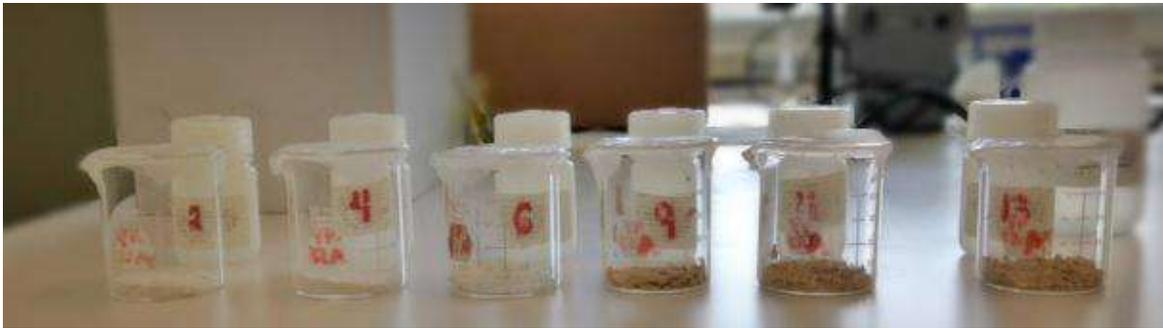


Figura 33. *Grupo A.*

Las muestras se molieron para garantizar un eficiente resultado en las caracterizaciones. En efecto, la pulverización de las muestras se realiza a cabo gracias a un mortero, al terminar una muestra el recipiente era lavado con alcohol etílico para evitar la contaminación. Se coloca el polvo resultante en viales, cada uno etiquetado específicamente en relación a las tablas adjuntas (20 y 21) de las series de muestras.

Grupo B

Son las muestras con la letra B; tres de chabazita y tres de A-4, correspondientes a los números 3, 5, 7, 10, 12 y 14. El procedimiento consiste en programar la mufla con diferentes rampas para elevar la temperatura de una forma gradual hasta los 400°C y conservarla por 4 horas. Para protegerlas de posibles contaminantes, los vasos de precipitado se colocaron sobre una parte de la caja peltre y se taparon con la otra.



Figura 34. *Grupo B.*



Figura 35. Forma de colocar las muestras al ingresar a mufia, Grupo B (A4).

Se programó un horario teórico, debido a la duración de estabilidad de la temperatura los tiempos no coinciden con los reales, por lo cual se llevó un monitoreo meticuloso para poder ser reproducido de la manera más similar en las muestras de CHA y LTA-4. Logrando que resultado deseado sea un procedimiento equivalente para hacer comparaciones con las dos variantes de zeolitas.

Tabla 9
Horario Programado de mufia Grupo B.

Temperatura (°C)	Tiempo (minutos)
100	30
200	20
300	15
400	240

Tabla 10
Horario del Grupo B que se programó en la mufia.

Temperatura (°C)	Tiempo (minutos)
100	35
200	25
300	20
400	245

Tabla 11
Itinerario cumplido en la mufia para el grupo B.

Temperatura (°C)	Tiempo (minutos)
100	40
200	60
300	15
380	240

Debido al tamaño de la mufla las muestras de zeolita A-4 (3, 5 y 7) se metieron separadas a las de chabazita para conservar un sistema más heterogéneo. En las tablas subsiguientes se muestra el meticoloso monitoreo de las muestras en la mufla.

Tabla 12
Itinerario neto real realizado por las muestras de A4 del grupo B (Muestras 3, 5, 7).

Tiempo (minutos)	Temperatura (°C)	Descripción
0	30	<i>Se ingresó a la mufla.</i>
3	136	<i>Incremento de temperatura.</i>
7	150	<i>Máxima temperatura alcanzada en la primera rampa.</i>
29	113	<i>Disminución de la temperatura.</i>
41	100	<i>Inicio de la estabilidad de la primera rampa.</i>
42	100	<i>Cambió de programación de mufla para elevar la temperatura a 200°C.</i>
49	270	<i>Máxima temperatura alcanzada en la segunda rampa.</i>
64	232	<i>Disminución notable de temperatura.</i>
101	205	<i>Cambio de programación de mufla para elevar la temperatura a 300°C.</i>
111	326	<i>Máxima alcanzada en la tercera rampa.</i>
115	318	<i>Cambio de programación de mufla para elevar la temperatura a 380°C.</i>
122	418	<i>Máxima alcanzada en la cuarta rampa.</i>
124	413	<i>Cambio de programación de mufla para elevar la temperatura a 400°C.</i>
134	406	<i>Comienza la estabilidad de la quinta rampa.</i>
144	401	<i>La mufla marca error.</i>
146	410	<i>Cambio de programación de mufla para elevar la temperatura a 380°C.</i>
170	379	<i>Inicio de la estabilidad sexta rampa.</i>
351	382	<i>Conservación de temperatura.</i>
352	384	<i>Apagado.</i>

Tabla 13
Itinerario neto realizado por las muestras de CHA del grupo B.

Tiempo (minutos)	Temperatura (°C)	Descripción
0	30	<i>Se ingresó a la mufla, programada para elevar a 100°C.</i>
2	132	<i>Elevación súbita de temperatura.</i>
5	148	<i>Elevación de temperatura.</i>
8	185	<i>Máxima de temperatura alcanzada en la primera rampa.</i>
30	141	<i>Disminución de temperatura.</i>
39	125	<i>Disminución paulatina de temperatura.</i>
40	125	<i>Cambio de programación de mufla para elevar la temperatura a 200°C.</i>
49	271	<i>Máxima alcanzada en la segunda rampa.</i>
55	246	<i>Disminución de temperatura.</i>
72	200	<i>Inicio de la estabilidad de la segunda rampa.</i>
100	201	<i>Cambio de programación de mufla para elevar la temperatura a 300°C.</i>
107	336	<i>Elevación súbita de temperatura.</i>
115	380	<i>Elevación de temperatura.</i>
123	420	<i>Máxima alcanzada en la tercera rampa.</i>
125	420	<i>Cambio de programación de mufla para elevar la temperatura a 400°C.</i>
135	408	<i>Cambio de programación de mufla para elevar la temperatura a 380°C.</i>
251	387	<i>Estabilidad de la temperatura.</i>
355	389	<i>Apagado.</i>

Al terminar el proceso térmico, las muestras se reposaron dentro de la mufla durante 17 horas para evitar el contraste de temperaturas repentinas, y evitar alteraciones indeseadas. Después del proceso térmico las muestras quedan secas, libres de agua o cualquier líquido, con una textura grumosa, es

decir, ya no es el polvo inicial sino están comprendidas por pequeños cúmulos del material; cuestión indeseable para llevar a cabo caracterizaciones.

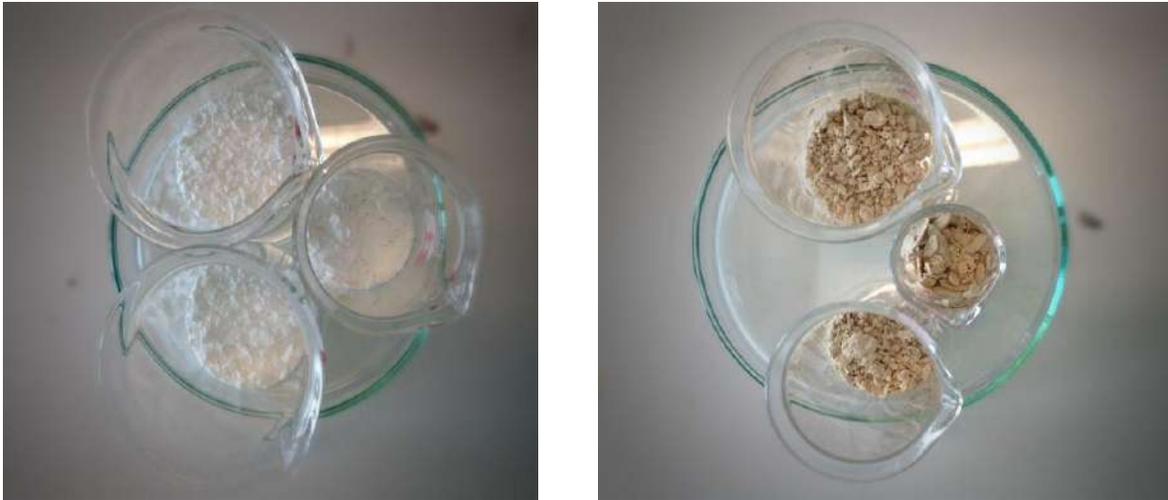


Figura 36. Resultado de las muestras al sacarla de la mufla, se observan grumosas.

Al sacar las muestras de la mufla, se molieron en un pequeño mortero convirtiéndolas nuevamente en polvo y quedando sin grumos siendo más eficientes al momento de realizar las caracterizaciones. Entre cada muestra molida el mortero fue lavado con alcohol etílico (etanol) para evitar que se contaminen las muestras entre ellas, además se procuró moler primero las de un tipo de mineral iniciando de la muestra con menor cantidad molar de europio. Las muestras molidas se guardaron en viales con su clave respectiva, que corresponde con un número de registro el cual es relacionado con una muestra diferente.

Caracterización

Se refiere a la identificación del material a partir del estudio de sus propiedades físicas, químicas, mineralógicas y las modificaciones que presenten. Existen para esto distintas técnicas de caracterización, conforme al interés. Una vez conocidas las características del material se establece la naturaleza del mismo, así como definir sus posibles aplicaciones y funciones.

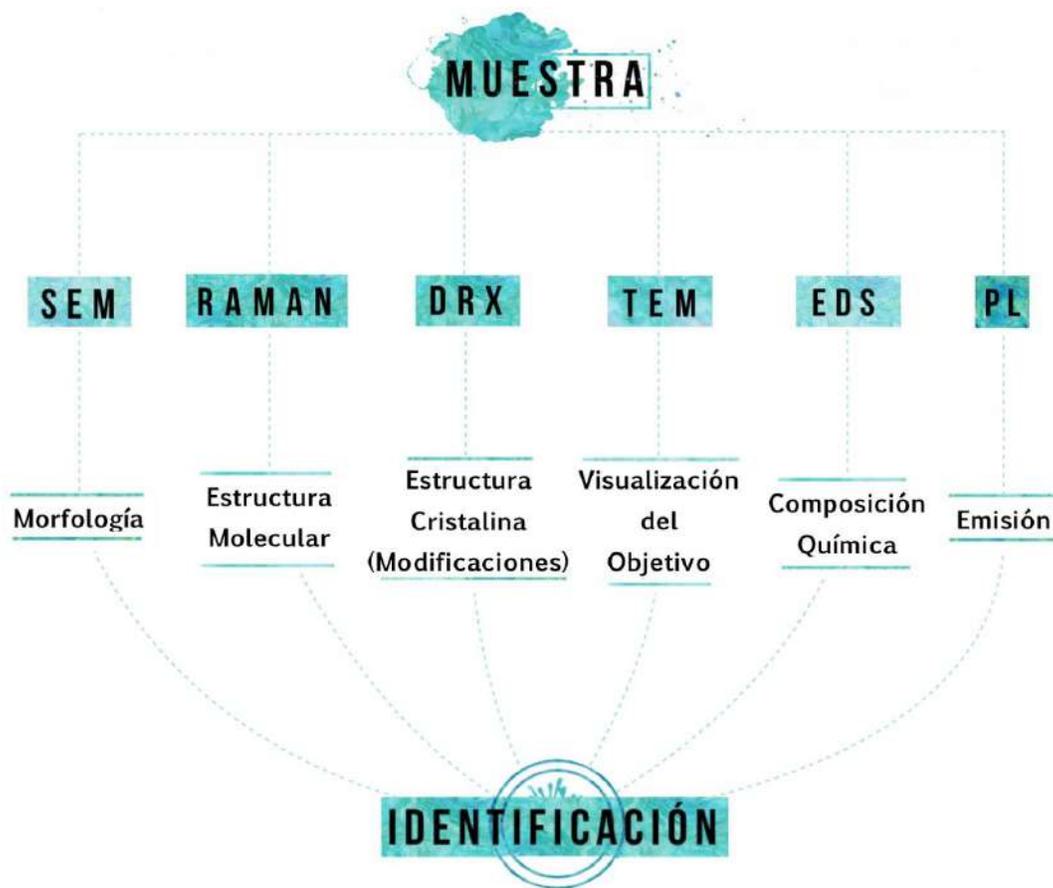


Figura 37. Técnicas de caracterización utilizadas para la identificación de la muestra. Indicando que resultado obtendremos de cada técnica, para así obtener la identificación total de la muestra.

Caracterización Física

A continuación se presentan las características físicas de la zeolita A4 y la Chabazita, y su capacidad de intercambio catiónico con el europio.

Difracción de Rayos X (DRX)

Es el método estándar más común usado para la identificación de las fases de zeolitas, la identificación de fases micro-cristalinas, así como las principales afectaciones, generalmente, problemas. Primero la imbricación de la máxima difracción, especialmente en el caso de las zeolitas, es complicada la evaluación futura de la determinación de cada fase. Segundo, la síntesis del producto puede estar limitada en cantidad por ser insuficiente para identificar en este método. Uno de las mejores ventajas es el método de baja presión alta en síntesis hidrotérmal que es un conductor de experimentos en un óptimo camino, microcristalinos y fases cristalinas idiomorfas para obtener las características morfológicas de cristales típicos en una fase de investigación.

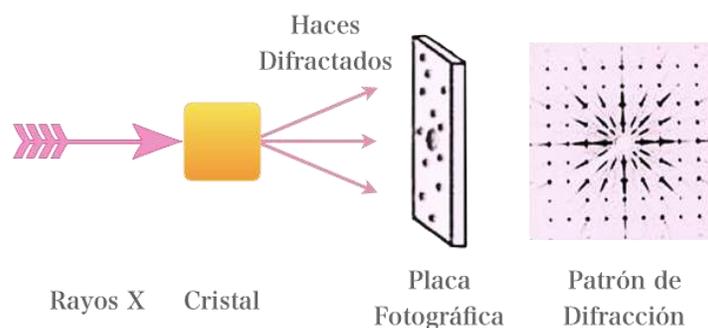


Figura 38. Representación de los rayos X difractados.

Los difractogramas presentados se obtuvieron en el Laboratorio A2 de Difracción de Rayos X a cargo del técnico Martín Hernández, el equipo es marca RIGAKU modelo Dmax2100 que incorpora un goniómetro vertical (185mm), filtro de Ni y un contador centello. El tubo generador es de Cobre ($K\alpha_1=1.5406\text{\AA}$), la potencia máxima es de 2 kW (50 kV y 40 mA), sin embargo,

para la mayoría de las mediciones en los materiales se usa 30kV y 20mA (600W). La zona de irradiación en la muestra es controlada por la rejilla de divergencia (DS), se cuenta con Slit de Dispersión (SS) y Slit de Recepción (RS). La resolución de paso (step size) del goniómetro es de 0.005°.



Figura 39. Equipos de DRX utilizados, en la parte izquierda se observa el del Cinvestav mientras que a la derecha está el de la Unison.

En el caso de las muestras de roca total presentadas se tomaron en la Universidad de Sonora, en el laboratorio de polímeros con el equipo marca Rigaku, modelo D/Max-B Gigerflex del año 1985, el equipo se encuentra configurado para medias entre theta y dos theta. Con dimensiones de 113”L x 47” W x 40”H.

Debido a que el difractómetro está diseñado para el análisis de polvos, la muestra debe ser pulverizada para poder analizarla. Se deben tomar en cuenta que las muestras con distinta morfología pueden presentar variaciones en el difractograma debido a su textura, tamaño de grano y acomodo en el portamuestras. La preparación de las muestras fue prácticamente sencilla, debido a que las muestras ya se encontraban en polvos (de muestras de zeolita) mientras que con las muestras de roca total se procedió a cortar la roca a un menor tamaño y con ayuda de una pica se pulverizó el material, para molerlo de una manera más fina con un mortero. El portamuestras para el difractómetro de polvos es un disco de aluminio o cuarzo con una depresión

circular en el centro. Se utilizó 0.2 g de cada muestra en forma de polvo seco, el cual podrá ser recuperado al final del análisis debido a que se trata de una técnica no destructiva.

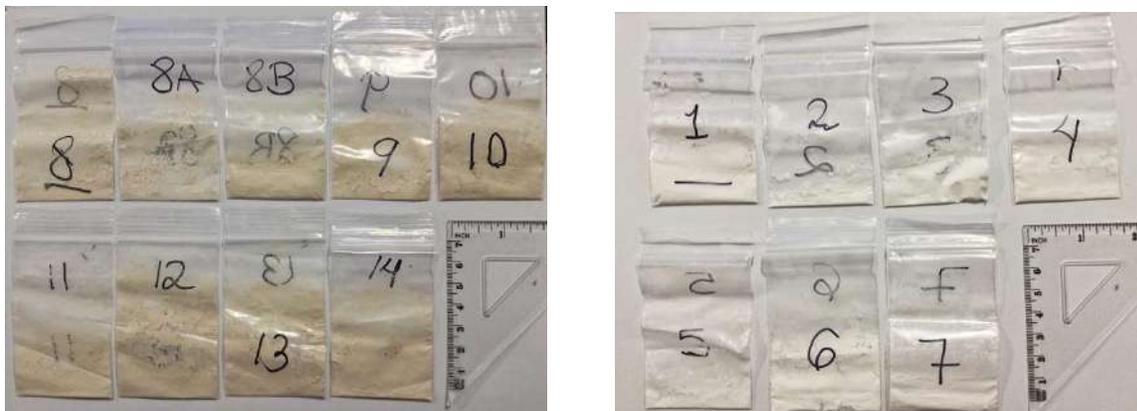


Figura 40. Muestras en Polvo para su caracterización. Izquierda CHA. Derecha LTA-4.

El montaje de la muestra consiste en 5 pasos: primero, colocar un poco de la muestra en el portamuestras con ayuda de una espátula; segundo, se distribuye de manera uniforme utilizando la misma espátula y/o el portaobjetos, asegurando que la muestra cubra de manera homogénea e íntegra el volumen del portamuestra; tercero, abrir la cámara de análisis del difractómetro, presionando el botón de seguridad de las puertas; por último, colocar el portamuestras sobre el sujetador circular ubicado dentro del difractómetro y se asegura con la palanca indicada.

Espectroscopia Raman

Es una técnica fotónica de alta resolución que proporciona información química y estructural del material o compuesto, identificándolo. El estudio consiste en la interacción entre materia y la energía irradiada (longitud de onda).

La radiación electromagnética es transversal a la onda, compuesta de dos partes; un componente eléctrico y otro magnético, orientados

perpendicularmente entre sí, manteniendo una velocidad igual en las ondas electromagnéticas de 299,792.458 Km/sec o 186,000 mi/sec en vacío. En particular, el componente eléctrico del haz electromagnético interactúa con los electrones de la muestra, dependiendo de la estructura del cristal envía como respuesta una nueva señal que puede medirse e interpretarse. La espectroscopia de Raman ocurre durante una interacción donde el haz incidente tiene longitudes de onda que son de luz dispersa; que es conocido como Scattering Inelástico.

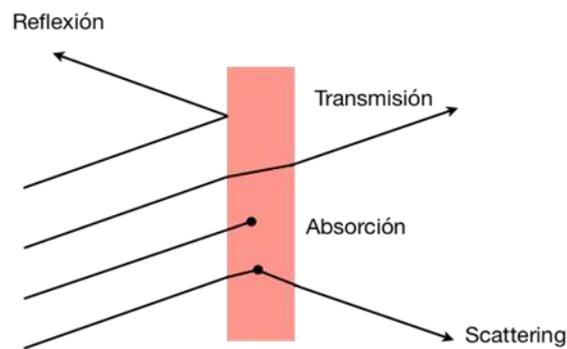


Figura 41. Demostración de los procesos fundamentales de la luz durante la intersección con un material.

Los espectros Raman son la descripción gráfica de las mediciones. Representados en dos componentes, la intensidad de la luz dispersa (eje y) y la energía de la luz o frecuencia relativa del láser (eje x) representadas en la unidad conocida como número de onda (número de ondas por cm, cm^{-1}).

La identificación del material se debe a los cambios de bandas Raman del material que son desplazamiento, estrechamiento, ensanchamiento o variación de la intensidad, revelando información sobre tensiones presentes en la muestra, variación en cristalinidad y cantidad de material. Los cambios de espectros con la posición sobre la muestra revelan cambios en la homogeneidad del material, al analizar varios puntos arbitrarios o escogidos se puede generar imágenes de la composición de la muestra, tensiones, cristalinidad, entre otros.

Los picos en el gráfico representan enlaces de átomos, donde el tipo de enlace como la masa de los elementos involucrados afecta la frecuencia e intensidad de la banda. En efecto, las frecuencias de vibración dependen de las masas de los átomos involucrados y la fuerza de los enlaces; átomos pesados y enlaces débiles generan desplazamientos bajos en cambio átomos ligeros y enlaces fuertes ocasionan altos desplazamientos Raman. Si es un espectro de cristales regulares conformados de átomos idénticos solo se gráfica un banda dominante mientras que moléculas menos simétricas generan espectros más complejos.

El espectro Raman está conformado por características asociadas con los modos vibracionales, lo cual genera un espectro único para cada material posibilitando su identificación, aunque rara vez es necesario el entendimiento de los modos vibracionales pues la identificación se realiza por una base de datos.

El sistema está formado por:

- ↷ Una o más fuentes de luz de monocromáticas (láseres)
- ↷ Lentes (tanto para enfocar la luz en la muestra como para recoger la luz dispersada)
- ↷ Filtros (para purificar la luz reflejada y dispersada de manera que se recoja sólo la luz Raman)
- ↷ Un medio para dividir la luz en sus colores constituyentes (normalmente una rejilla de difracción o un prisma)
- ↷ Un detector muy sensible (para detectar luz débil)
- ↷ Un dispositivo, como un ordenador, para controlar todo el sistema, mostrar el espectro y permitir analizar esta información

Para que una muestra se pueda analizar mediante esta técnica es necesario que no contenga átomos de una elevada luminiscencia, debe poseer un espesor conveniente para que la luz pueda atravesar.

Espectroscopia de Fotoluminiscencia (PL)

Es un método de no-contacto, no destructivo que permite sondear la estructura electrónica de los materiales. En esencia, la luz se dirige sobre una muestra, donde se absorbe y puede ocurrir un proceso llamado foto-excitación. La foto-excitación hace que los átomos del material pasen un estado electrónico superior, y entonces libera energía, (fotones), y al relajarse vuelve a retroceder a un nivel de energía más bajo.

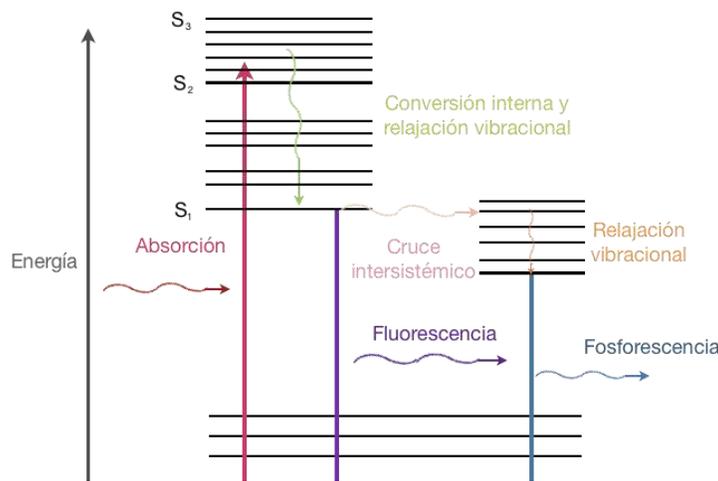


Figura 42. Proceso de la energía durante los saltos del estado electrónico.

Los espectrómetros de PL se utilizan para las evaluaciones de amplio alcance, incluyendo análisis de la composición de la capa epitaxial de semiconductores.

La PL comprende tanto los procesos de fluorescencia como los de fosforescencia y se produce durante un proceso de absorción/emisión entre los diferentes niveles electrónicos de los átomos que componen el material. La cantidad y el tipo de PL dependen del material que se esté estudiando y de la longitud de onda del láser que se esté utilizando. La interferencia de la fluorescencia no deseada normalmente se puede evitar eligiendo una longitud de onda láser apropiado.

También puede utilizar la PL para estudiar defectos cristalinos, como vacantes atómicas (huecos en la estructura) y sustituciones. Esto tiene especial importancia en materiales como el diamante y el carburo de silicio (SiC). No sólo se puede identificar el defecto, sino también se puede determinar si el cristal está sometido a tensiones internas.

Los niveles estructurales de energía son de configuración $[Xe] 4f^6$ del Eu^{3+} ; posee 60 electrones de los cuales 54 son de *closed shells* como los átomos de xenón, y los restantes 6 electrones son d 4f Shell. Los términos denotados con letras capitales del alfabeto del latín son: S (L=0), P (L=1), D (L=2), F (L=3), G (L=4), H (L=5), I (L=6), K (L=7), L (L=8), M (L=9), ... el termino con la letra L tiene un valor de 4f6 configuración S es el total del número cuántico del spin mientras que L es el total del número cuántico del momento angular del orbital.

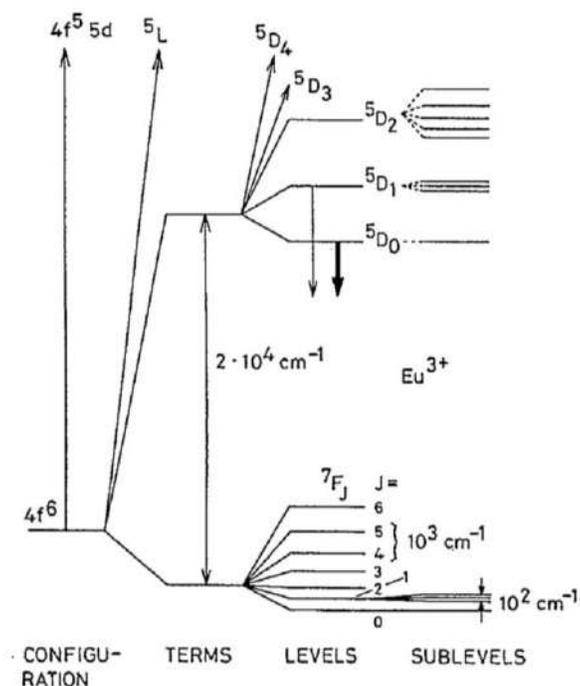


Figura 43. Diagrama de europio trivalente mostrando la magnitud relativa de las interacciones de repulsión (términos), pareja spin-orbital (niveles) y cristal- efectos del campo (subniveles). Las flechas que apuntan hacia abajo indican los estados de excitación 5D_0 y 5D_1 desde los cuales ocurre la luminiscencia.

Caracterización Química

Espectrómetro de Energía de Dispersión de Rayos X (EDS)

Una modalidad secundaria del SEM (Scanning Electron Microscopy), se caracteriza por obtener imágenes a partir de la transmisión de rayos X (EDS o EDX- Energy Disperse Spectrometer) debido al rebote del haz de electrones que llegan a la muestra. En la figura 44 se observa los componentes básicos del SEM, donde se ilustran las partes necesarias para realizar el cambio sugestivo necesario para transmitir, amplificar y captar los rayos x. Este método en particular proporciona información de la composición química de las partículas contenidas en la muestra.

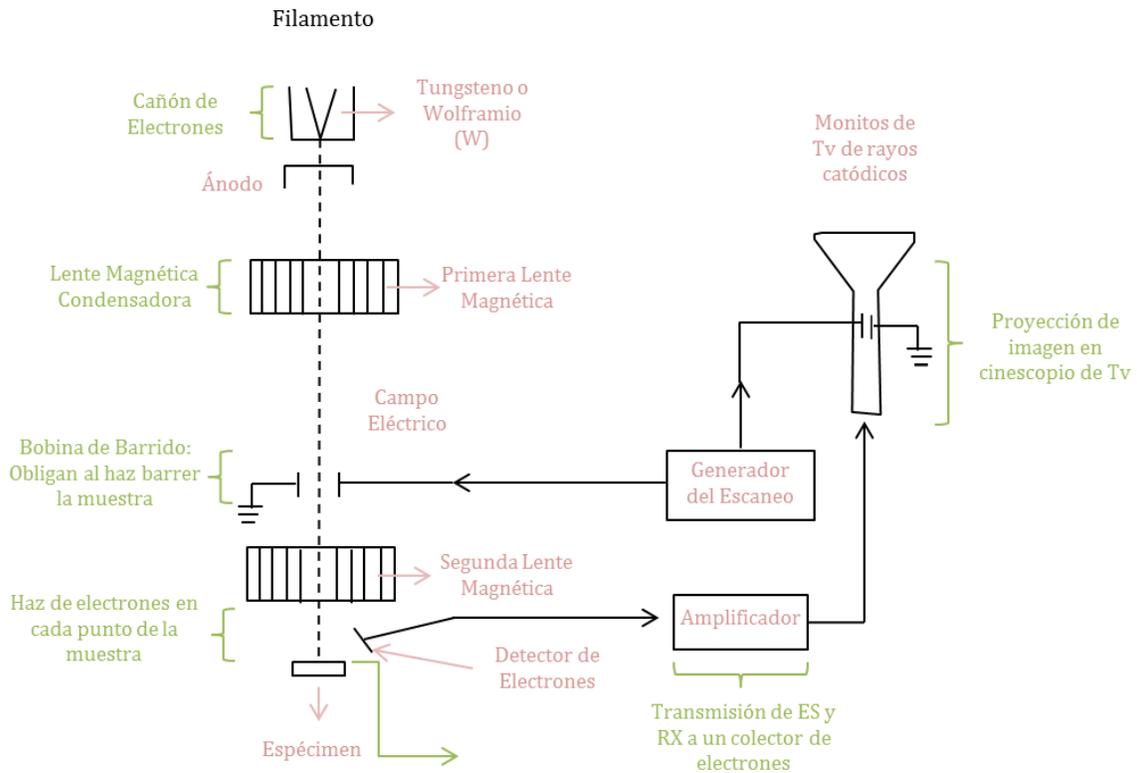


Figura 44. Esquema del funcionamiento del EDS

Al introducir las muestras se deben tomar en cuenta ciertos factores necesarios para la caracterización óptima del material; se especifican con ausencia total de líquido, limpieza, recubrimiento con un material conductor y pagado en un portamuestras. Las muestras pueden ser inorgánicas u orgánicas.

Caracterización Mineralógica

Microscopio Electrónico de Transmisión (TEM)

Es un instrumento basado en fenómenos físico-atómicos producidos cuando un haz de electrones con una adecuada aceleración colisiona con una muestra delgada, la cual tuvo una rigurosa preparación. En función al espesor y tipo de átomos de la muestra, parte de los electrones colisionados son dispersados selectivamente; existe una gradación entre los electrones que atraviesan directamente y los desviados. Éstos son modulados y conducidos por lentes que crean sobre una CCD una imagen resultante. La ilustración se observa en gama monocromática de grises, estos tonos corresponden al grado de dispersión de electrones incidentes.

Los resultados del análisis proporcionan información sobre la estructura de la muestra, si es amorfa o cristalina; en el segundo caso, existe una secuencia de planos periódica que pueden cumplir con la condición de Bragg, es decir, que difracten de forma coherente la onda electrónica incidente. Da lugar al diagrama de difracción, siendo una imagen con distintos puntos ordenados respecto a un punto central aportando información acerca de la orientación y estructura de los cristales presentes.

Es la técnica más usada en el estudio de materiales porosos a una escala atómica. En el caso de trabajar con zeolitas, la resolución de imagen es limitada por la inestabilidad ocasionada por el haz de electrones incidente.

La preparación de las muestras pueden ser por fijación química, lavado, deshidratación, infiltración con solventes transicionales, infiltración con resina y polimerización. Parte de obtener una ínfima porción del polvo colocándolo con ayuda de una espátula limpia en un vial, posteriormente se le agrega un solvente (agua destilada para la muestra 1 y alcohol etanol para las muestras 3, 5, 7, 8B y 14). El vial con la muestra se agita con ultrasonido para asegurar que el polvo quede disperso dentro del líquido. Después, con una pipeta se coloca una gota de la muestra en la rejilla (malla de níquel en las muestras 1 y 8B, mientras en 3, 5, 7 y 14 son mallas de cobre), se deja evaporar una hora para las muestras con alcohol y un día para las de agua destilada. Cuando la muestra no contiene líquidos se coloca en el interior de una cámara de vacío durante 12 horas para eliminar cualquier tipo de residuos existentes y evitar contaminar el TEM.



Figura 45. Procesos previos al análisis, en la izquierda se visualiza como en las pinzas se sostienen las rejillas esperando a que se evapore el líquido dispersivo; en la imagen central es la vista de la rejilla en un microscopio y en la imagen diestra se visualiza el dispersor ultrasónico.



Figura 46. Equipo de TEM de la Unison.

Para iniciar el análisis, la muestra se ingresa en el compartimiento llamado pre-cámara donde alcanzara un vacío a 1×10^{-5} Pa, para esto se requiere un tiempo aproximado de 15 minutos. Al momento de llegar a la presión necesaria se enciende una luz verde y la muestra ingresara dentro de la cámara, estructura central del TEM (JEOL JEM 2010F, Fiel Emission Electron Microcpe). La imagen resultante se visualiza en el monitor Super Sonic accionado por 200 KV. El EDS añadido es Brunker 133eV, Rx 121 Kcps.

Al terminar de realizar el análisis en el equipo, la muestra se deja de someter al vacío, se espera alrededor de un minuto para que la muestra adquiera la presión normal atmosférica y se saca con todo y brazo, se coloca en un microscopio óptico para poder obtener la rejilla con las pinzas especiales recomendadas por el manufacturante, y se coloca en un nuevo vial, para su preservación.



Figura 47. Contenedores de las muestras colocadas en sus rejillas, para su almacenamiento después de usarlas.

Microscopio Electrónico de Barrido (SEM)

Es un método de análisis químico no destructivo que permite conocer la composición química de la superficie de las muestras sólidas. Consiste en analizar la radiación emitida por una muestra sólida al hacer incidir un haz de electrones debidamente localizado. Su principio básico es el espectro característico del material, que es producido por la interacción de radiación electrónica con el material. La energía de radiación es característica de cada elemento y la altura del pico del espectro es proporcional a la cantidad del elemento.

El equipo cuenta con dos lentes electromagnéticas, una que modifica la intensidad del haz al variar la corriente (condensadora) y otra que modifica el tamaño del haz (objetivo). El fin de las lentes es controlar y focalizar el haz en conjunto de varios diafragmas. La columna electrónica, como sus espectrómetros, se encuentran a alto vacío ($P < 10^{-4}$ Torr) para quitar el aire y así minimizar la absorción de rayos X.

Su aplicación en geología es una eficaz ayuda en estudios geométricos y morfológicos relacionados con la mineralogía y metalurgia del material. Realizando un análisis morfológico superficial y químico. Su media y alta resolución alcanza hasta 500, 000x de magnificación y 1 nm de resolución. Cuenta además de un análisis elemental por EDS. Se pueden determinar los espesores de recubrimientos, análisis de falla de materiales en general y la determinación elemental de contaminantes en materiales sólidos. Con ayuda de SEM se determina la textura en materiales cristalinos, el estudio de interface en materiales, comparación morfológica y composición química de materiales.



Figura 48. SEM de la Universidad de Sonora.

Los análisis de la zeolita sintética se hicieron en el Cinvestav, sede Juriquilla, Querétaro, en la microsonda electrónica de barrido Mca Jeol. Los análisis de la roca total se hicieron en el laboratorio de Polímeros a cargo del técnico Francisco Brown, en la Unison.

Previamente al análisis de las muestras, se efectuaron los requerimientos necesarios para garantizar la obtención ideal de un análisis para que sea óptima para la investigación, incluyendo la calibración del equipo, satisfaciendo las normativas vigentes en la técnica de caracterización.

Las muestras pulverizadas de la zeolita sintética tipo A4 se dispersaron sobre una cinta grafitada adhesiva, la cual se colocó en la superficie del portamuestras. Las muestras se cubrieron con una capa de grafito, aplicada al vacío. Posteriormente de lograr el alto vacío, se retira la muestra de la cámara para trasladarla al portamuestras del microscopio electrónico. Para las muestras en talones, simplemente se colocó el talón dentro del portamuestras procurando no exceder el límite superior del recipiente, después se ingresa a la cámara de vacío y al alcanzarlo se traslada al portamuestras del SEM.

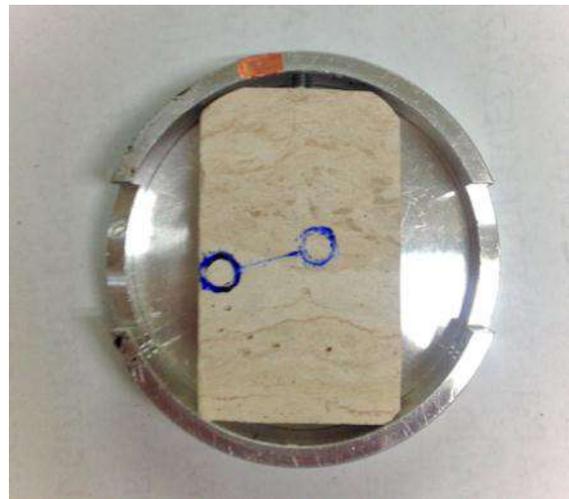


Figura 49. Muestra en el portamuestras del SEM.

Resultados

Difracción de Rayos X (DRX)

Se presentan cinco difractogramas de la roca total y cinco series de los dos grupos (A: 50° y B: 400°C), por cada tipo de zeolita (3 de la natural y 2 de la sintética); primero, la roca total se observa el porcentaje de composición mineralógica de la muestra y las 5 series representan variaciones según la cantidad molar con la que se dopó la muestra y su tratamiento térmico. En el eje horizontal, de los difractogramas, interpreta la variación de 2θ en grados (barrida de 5 a 40 y de 0 a 70) en muestras de roca total mientras que el eje vertical simboliza las cuentas de intensidad.

En las muestras dopadas con nitrato de europio no es posible observar el espectro de la tierra rara, debido a su pequeña cantidad de concentración; por lo cual, el gráfico generado es de la zeolita, sin embargo la cantidad es suficiente para modificar la red cristalina del silicato.

Roca total

El primer difractograma (Figura 50) corresponde a la muestra MSEM-1, en él se observa el porcentaje de composición según el tipo de zeolita donde la chabazita posee un 73.8%, que resulta ser un porcentaje elevado de pureza para la muestra.

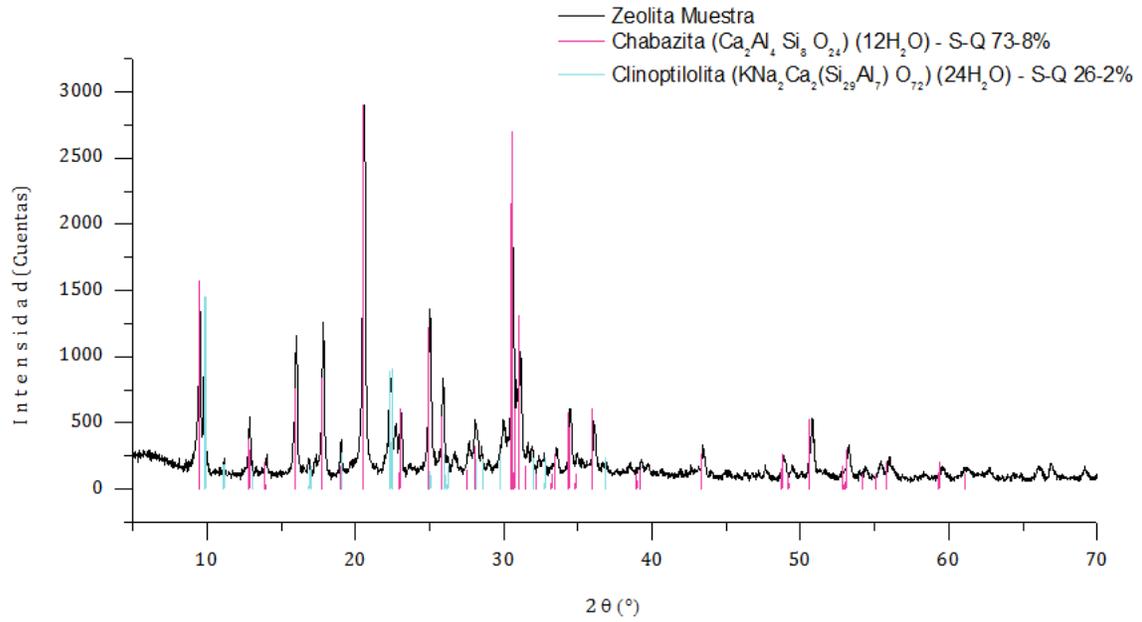


Figura 50 Difractograma de roca total de la muestra MSEM-1 indicando porcentajes de composición.

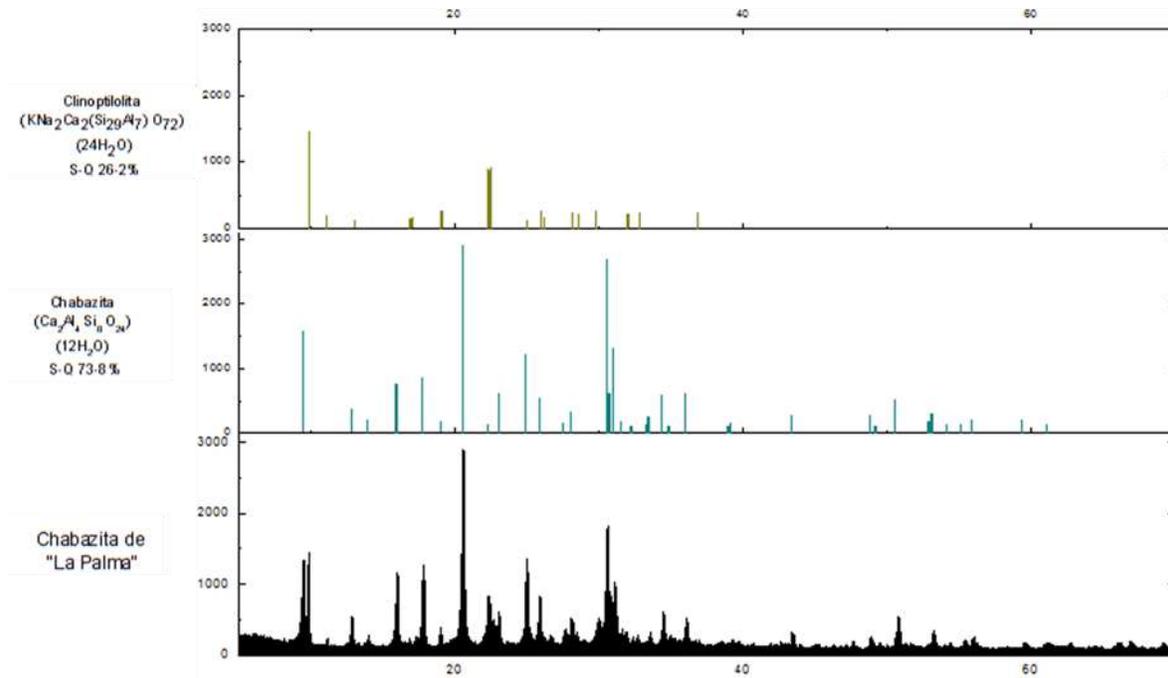


Figura 51 Difractograma de roca total de la muestra MSEM-1 separado por los espectros según el tipo de zeolita y el espectro total.

Variación de la zeolita según el estrato

Los siguientes difractogramas corresponden a muestras de zeolitas ubicados en distintos puntos del estrato superior, M1, de 70cm de espesor (columna estratigráfica, figura 27).



Figura 52 Mapa de muestreo de las rocas utilizadas para la valoración de XRD.

En la figura 53 se observa la comparación de las 4 muestras tomadas en campo (la muestra alterada se tomó en la parte superior del estrato de donde se recolectó la muestra Z); la muestra Z posee valores de intensidad más altos y mejor cristalización mientras que la muestra M posee valores en intensidad más bajos además de poseer baja cristalización por ser una difracción difusa.

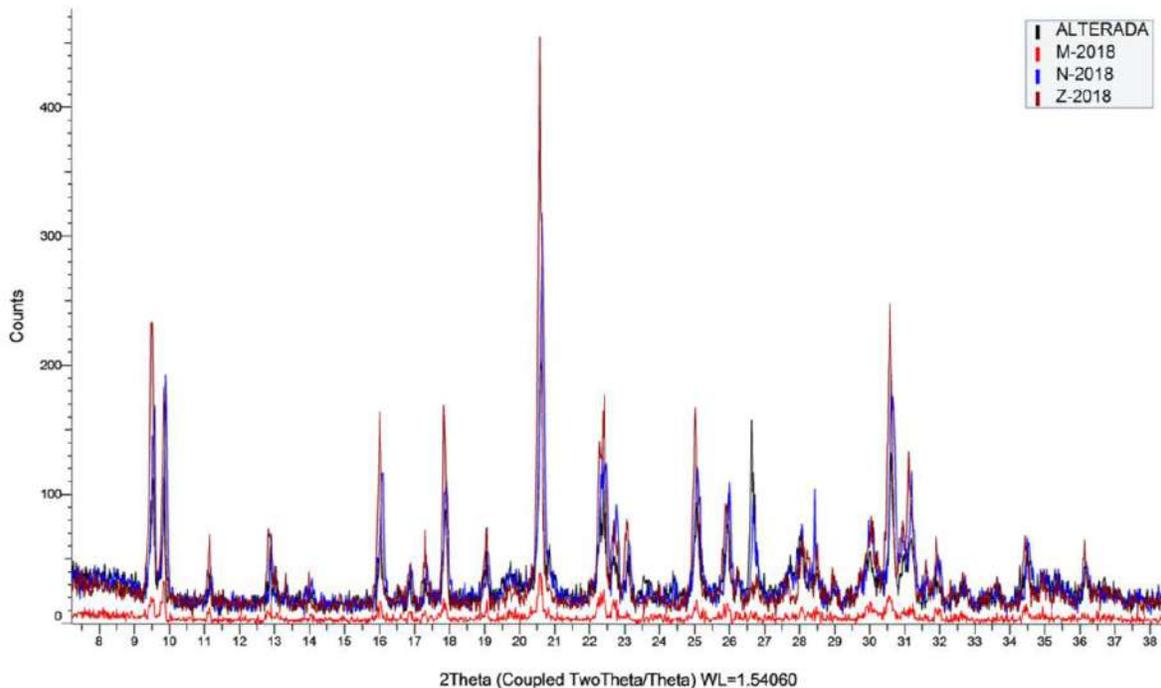


Figura 53 Difractograma de todas las muestras tomadas en campo.

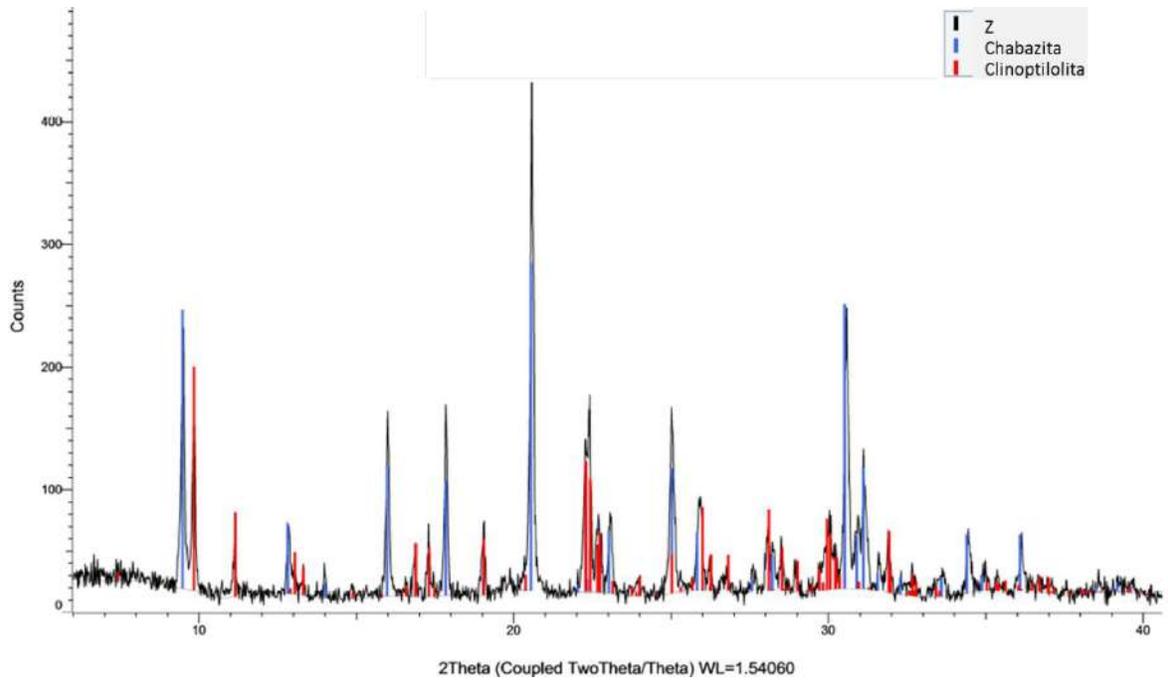


Figura 54 Difractograma de composición de la muestra Z, según el tipo de zeolita. Alto grado de cristalización, picos bien definidos.

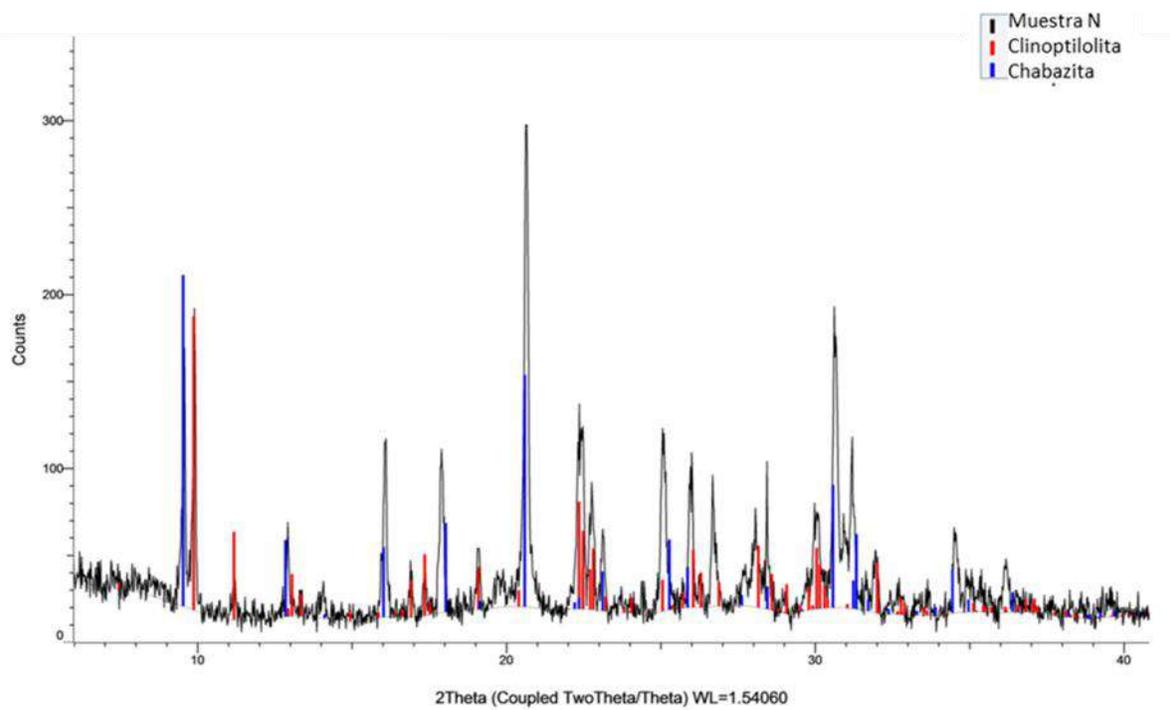


Figura 55 Difractograma de composición de la muestra N, según el tipo de zeolita.

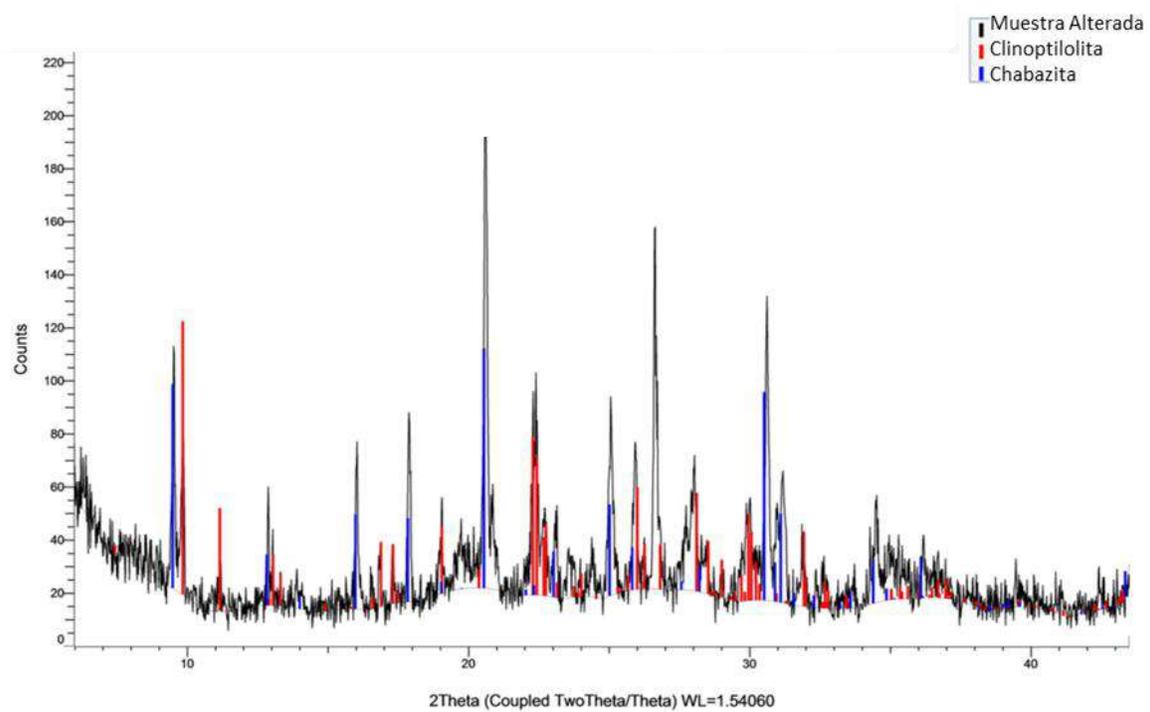


Figura 56 Difractograma de composición de la muestra Alterada, según el tipo de zeolita. Presencia de nuevos picos

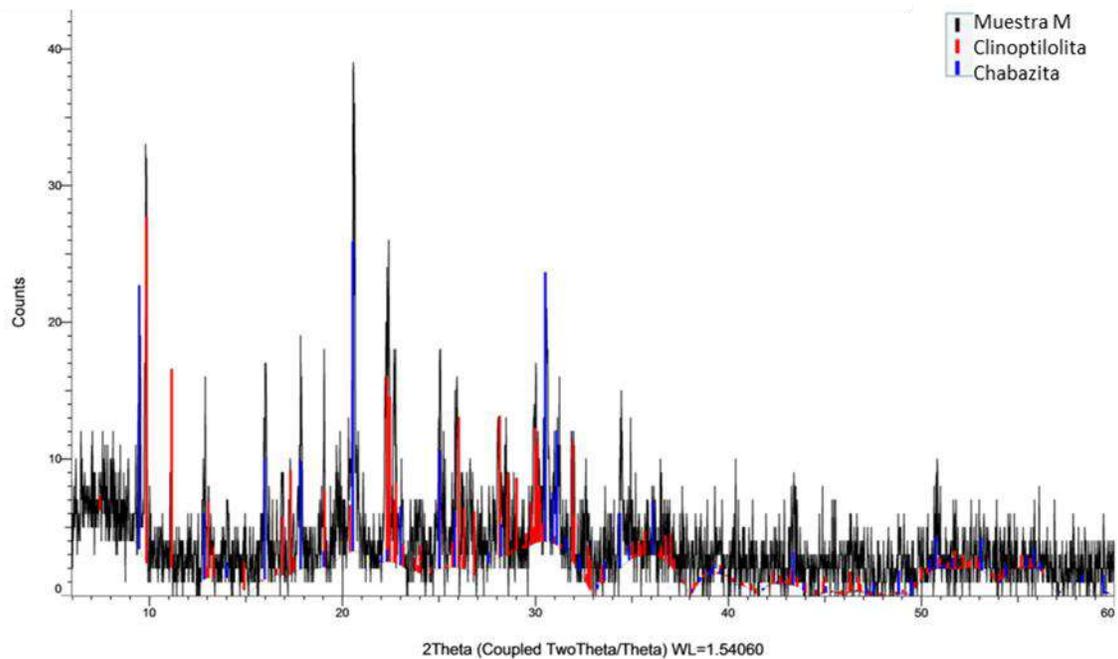


Figura 57 Difractograma de composición de la muestra M, según el tipo de zeolita. Mineral con bajo grado de cristalización, difractograma difuso. Compuesto de zonas amorfas (>90%) y zonas cristalinas (<10%).

Muestras Dopadas

En los compendios de análisis espectroscópicos se aprecian la conservación de los picos del espectro de la zeolita sin resaltar nuevos picos pero se observa la deformación de la red cristalina de la zeolita, al ver el aumento o disminución de ciertos picos de difracción, posiblemente, debido a la concentración del europio presente en la zeolita, debido a que es el elemento dopado en el mineral. La tierra rara produce una tensión entre los átomos de la estructura cristalina de las zeolitas.

Zeolita Sintética

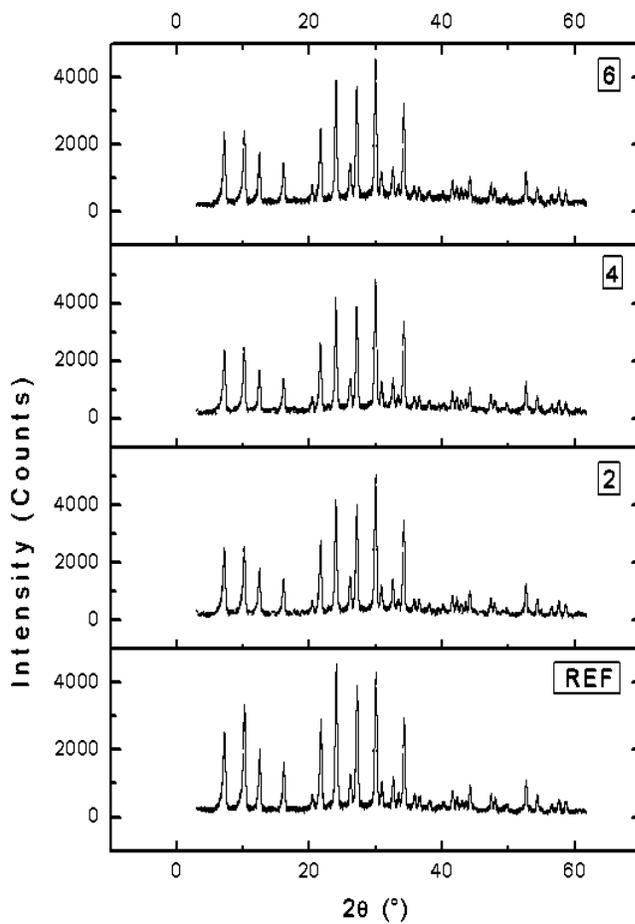


Figura 58 Difractogramas de A4 Grupo A.

En el primer compendio de A4 (figura 58) es de las muestras que tienen un tratamiento térmico de 50°C, se observan que los picos no han cambiado su posición conforme al eje x ni hay nuevos picos, pero es perceptible que su intensidad ha variado, especialmente el pico a los 10° de la muestra de referencia que en las muestras 2, 4 y 6 adquiere un valor similar al pico que está a 8°; de igual manera en la referencia el pico de los 22° es el que tiene la mayor intensidad de todo el espectro pero no en las otras muestras.

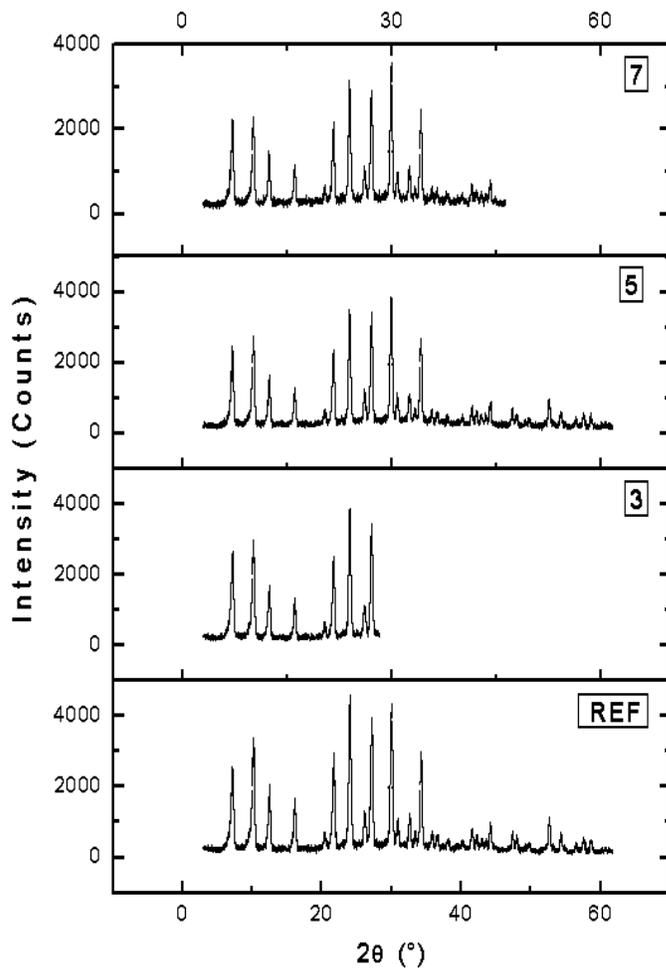


Figura 59 Difractogramas de A4 Grupo B.

Desde los 7° a los 11° , existen dos comportamientos de uno ascendente parecido a la referencia conformado por las muestras 3 y 5 (Grupo B), y uno descendente donde la intensidad alcanzada es menos contrastante caracterizada por el grupo A. Entre los ángulos 11 al 24 el grupo A alcanza mayores intensidades. Desde el ángulo 24 la referencia sirve como límite de separación de los dos grupos; el A colocándose encima de la referencia y el B posee intensidades menores a ésta.

En el compendio de difractogramas de las muestras de A4 con tratamiento térmico a 400°C , es posible observar que la muestra 3 está inconclusa por cuestiones técnicas. Los picos con mayor cambio son el de 10° y a 22° . Todos los picos poseen un descenso de intensidad entre más cantidad molar de nitrato de europio poseen.

La figura 59 muestra con amplitud los valores más relevantes de las muestras de A4, para apreciar con claridad la diferencia entre las muestras.

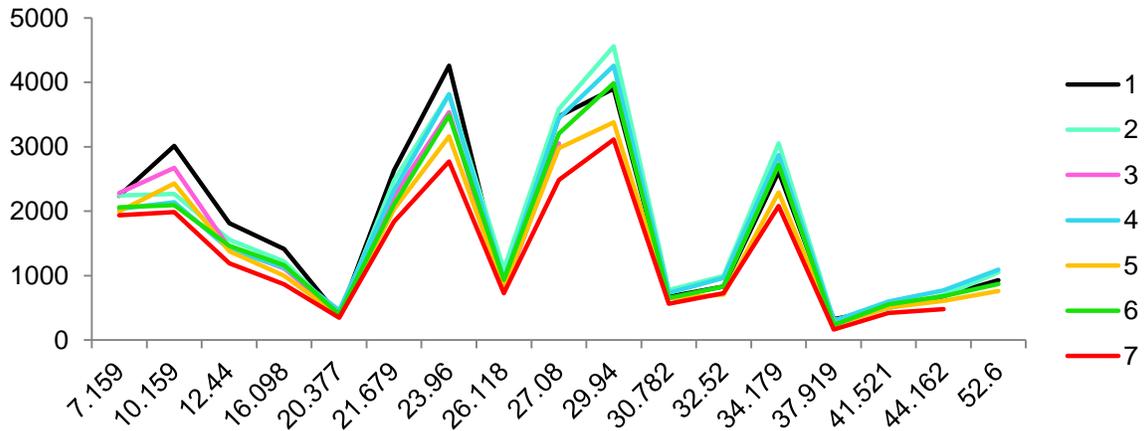


Figura 60 Valores de los picos más sobresalientes de los difractogramas de A4, para apreciar de manera más notoria las diferencias antes descritas.

Comparando los resultados con la base de datos del programa Jade 5, se obtiene que el espectro de la zeolita sintética coincide con la zeolita A (Na) que es un aluminosilicato de sodio hidratado con una formula química de $\text{Na}_2 \text{Al}_2 \text{Si}_{1.85} \text{O}_{7.7} 15 \text{H}_2\text{O}$ calculado con una radiación de CuKa con una referencia Milton de R. 2, 882,243 y lambda igual a 1.5418 un sistema cubico y una celda de 12.32. Su densidad es de 1.990 y un volumen de 1869.96 y Mwt= 366.97; con un PDF # 38-0241. La siguiente imagen representa la coincidencia del difractograma de la muestra SEM-M1.

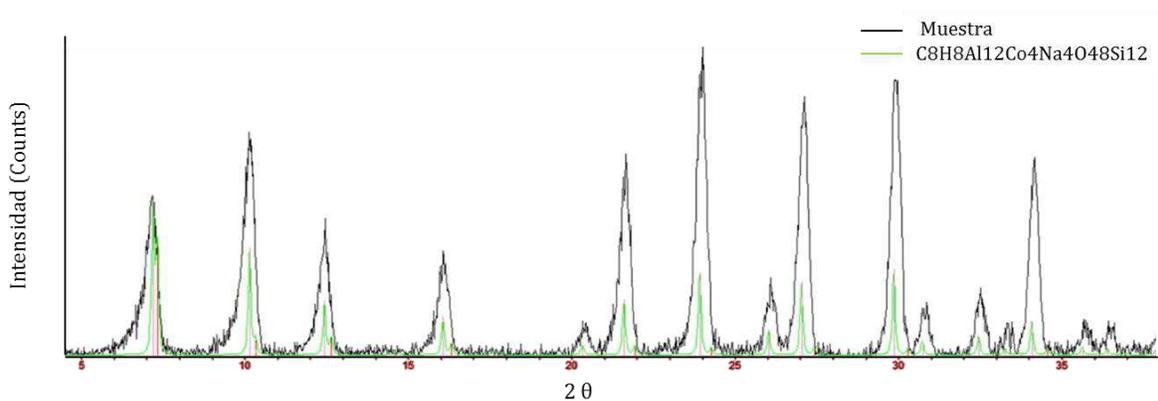


Figura 61 Comparación de la muestra con la base de datos de Jade 5.

Chabazita

En este apartado se muestran los compendios de difractogramas de zeolita natural tipo chabazita que han sido dopadas y han recibido tratamiento térmico. Primeramente, se observan las referencias de la chabazita donde la 8 es la muestra intacta de polvo de chabazita, la 8A es la zeolita activa mientras que la 8B es la muestra activada que ha recibido tratamiento térmico.

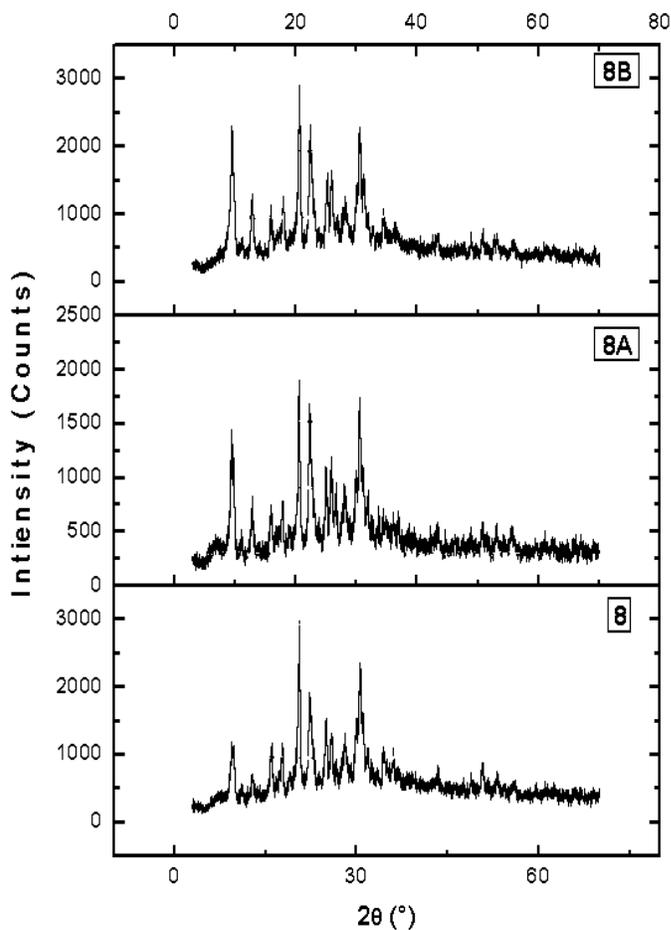


Figura 62 Difractogramas de CHA Referencias.

Existen cambios muy notorios entre los difractogramas, el pico en 9.49° posee una intensidad de 814 en la muestra 8 mientras que en la 8A es de 1094 y en 8B de 1773 (el doble del inicial), en el pico de 16.049° en las muestras 8 y 8B tiene valores alrededor de 700 mientras que en la muestra 8A es de 104, el mismo patrón de intensidades sucede en los picos en 17.84° , 20.558° , 22.3° , 25° y 25.96° . La intensidad en las muestras 8A y B se mantiene similar mientras que en la muestra 8 posee una intensidad duplicada en los picos de 28.1° , 29.9° , 31.84° , 34.4° , 36.05° y 43.4° . En 30.4° todos los valores son similares.

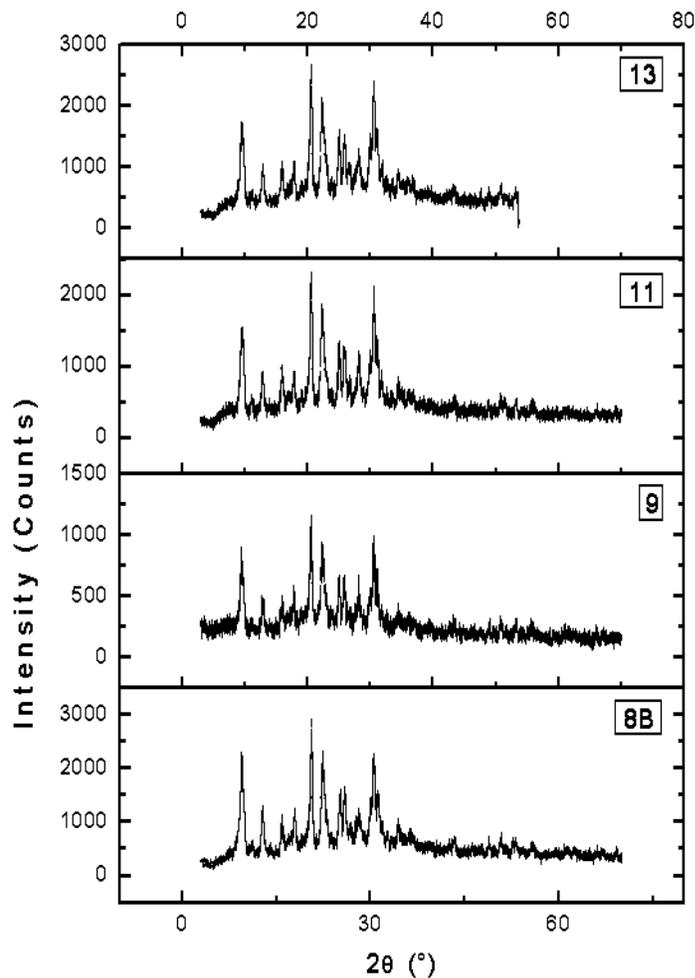


Figura 63 Difractogramas de CHA Grupo A.

Difractogramas de las muestras dopadas y con un tratamiento térmico de 50°C. La muestra de referencia escogida para hacer la comparación fue la 8B, ya que de esa muestra se doparon y sintetizaron las continuas muestras. La diferencia entre la intensidades de la muestra 9 en comparación con la referencia son menores de la mitad en todos los casos (exceptuando el pico en 36.059°), la intensidad continua elevándose en las muestras 11 y 13 sin embargo en ningún caso llegan a

superar las intensidades de la muestra de referencia.

De igual manera las muestras que sufrieron tratamiento térmico de 400°C se han comparado con la referencia 8B, por la misma razón. En este caso los valores de intensidad no han descendido de manera significativa. La muestra que por lo general presenta menores intensidades es la 12, la 10 y 14 se mantienen de una manera similar pero la muestra 10 tiene valores ligeramente más altos.

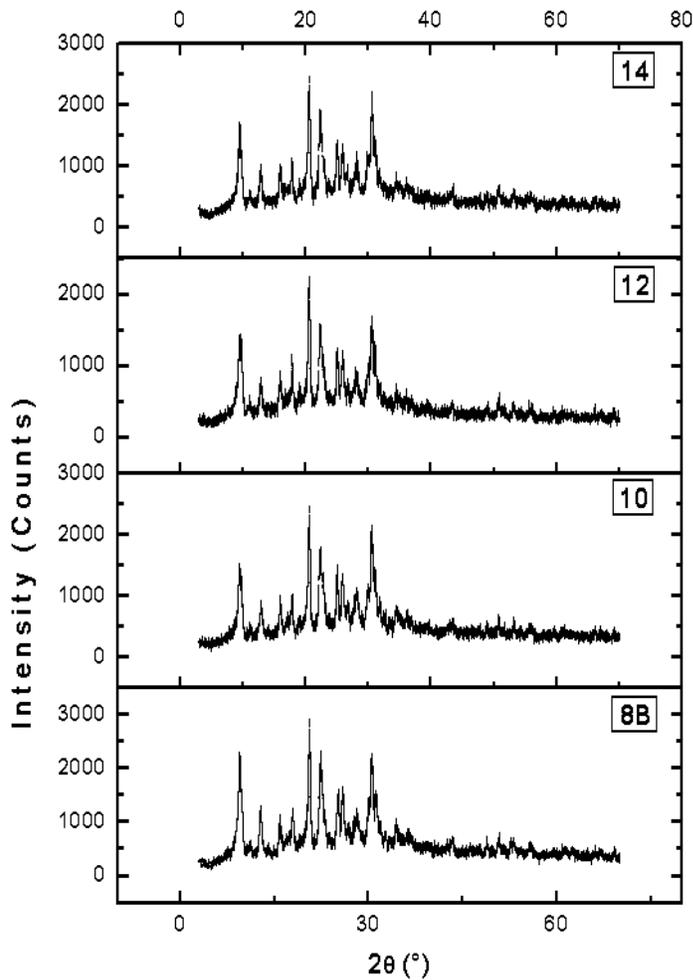


Figura 64 Difractogramas de CHA Grupo B.

La figura 65 es de los picos más sobresalientes de los difractogramas de rayos X de las muestras de zeolitas tipo chabazita. La muestra 8 tiene un comportamiento general con mayor intensidad en la gráfica, muestra 8A es la de mayor intensidad en dos picos (a los 9° y 12°), y casi igual en los 21°. La muestra que más destaca es la número 9, teniendo la menor intensidad general.

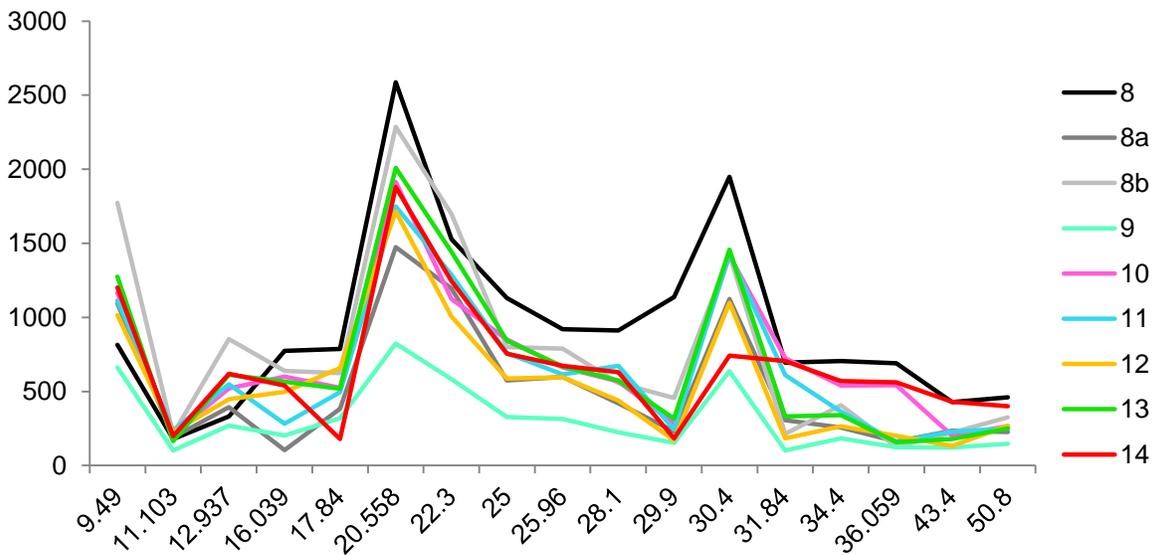


Figura 65 Valores de los picos más sobresalientes de los difractogramas de CHA, para apreciar de manera más notoria las diferencias antes descritas.

Espectrometría de Raman (E. RMN)

La imagen inferior representa la superficie de la muestra que se analizó con la técnica de espectrometría de Raman. Son visibles las variaciones de tonalidades en la muestra, que representan las partículas que reflejan la impureza de su naturaleza sedimentaria, la zona de análisis es ubicada en la porción central de la ilustración que posee brillo vítreo y de color blanquecino. Se han obtenido diferentes espectros, por la heterogeneidad de la muestra, en la figura 67 se muestra el más significativo.

El análisis de la zeolita exhibe una importante cantidad de background por lo cual se interpreta que existen minerales artefactos que irradian fluorescencia, ocasionando una elevación de los picos del 700 al 2100 cm^{-1} . Los picos característicos son reflejados en la tabla 14 comparando con la base de datos de RRUFF: chabazita cálcica de la localidad de Tyul'nyunui Valley, Lovosero, Kola Pen, Rusia.



Figura 66 Imagen microscópica de la muestra MSEM-1 de CHA.

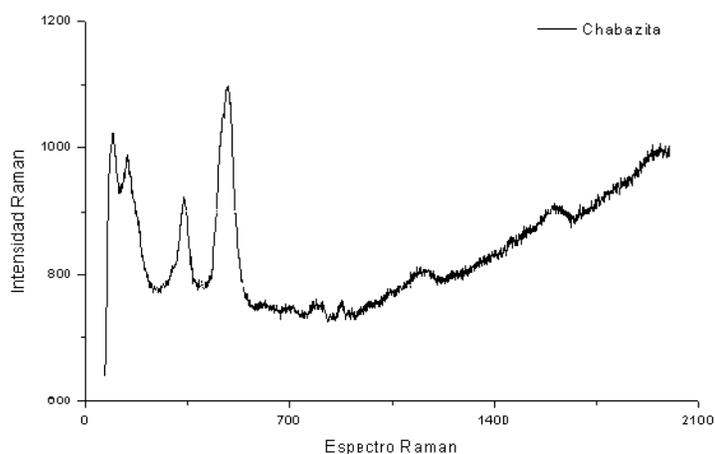


Figura 67 Espectro de Raman de la muestra MSEM-1.

Tabla 14
 Comparación de los datos de los espectros de MSEM-1 y el de la base de datos.

<i>Chabazita "La Palma"</i>		<i>Chabazita-Ca "R061096"</i>	
<i>Espectro (cm⁻¹)</i>	<i>Intensidad</i>	<i>Espectro (cm⁻¹)</i>	<i>Intensidad</i>
98.3	1022.7	130.4	5094.0
144.7	990.2	173.6	4017.1
339.4	918.5	326.2	3227.4
458.7	5992.6	460.0	5992.6
487.2	1096.1	475.4	6242.7
798.9	755.4	773.3	2562.8
1157.1	807.3	1124.7	3299.2

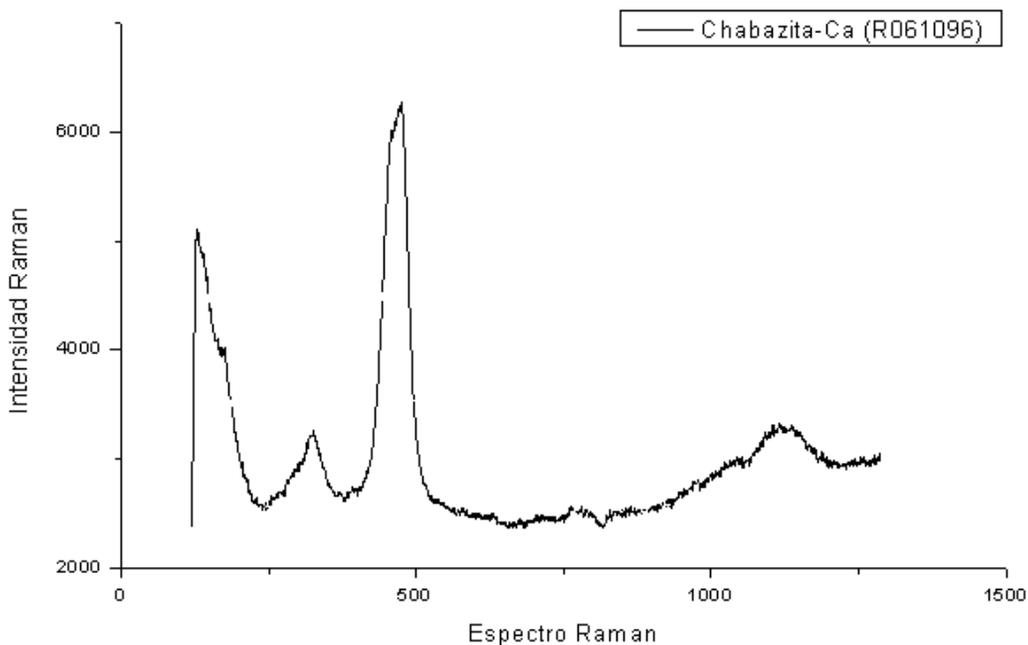


Figura 68 Espectro de Raman de la base de datos.

En la figura 63 se puede observar el espectro de Chabazita cálcica de la localidad de Tyul'bnyunai Valley en Rusia, esta zeolita posee cristales incoloros romboédricos asociados con aegirina (aparece como mineral sedimentario en lutitas y margas de comportamiento alcalino). Corresponde a la formula química de $(Ca_{0.58}K_{0.23}Na_{0.03})_{\Sigma=0.84} (Si_{4.58}Al_{1.42})_{\Sigma=6} O_{12} \cdot 4.74H_2O$ con el láser de 532 nm sin orientación.

Fotoluminiscencia (PL)

Los siguientes resultados de fotoluminiscencia se consiguieron con un espectro de excitación en 394 nm, en la muestra de A4 dopada con 0.005 MOL de $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ para amabos grupos de tratamiento termico (50°C y 400°C).

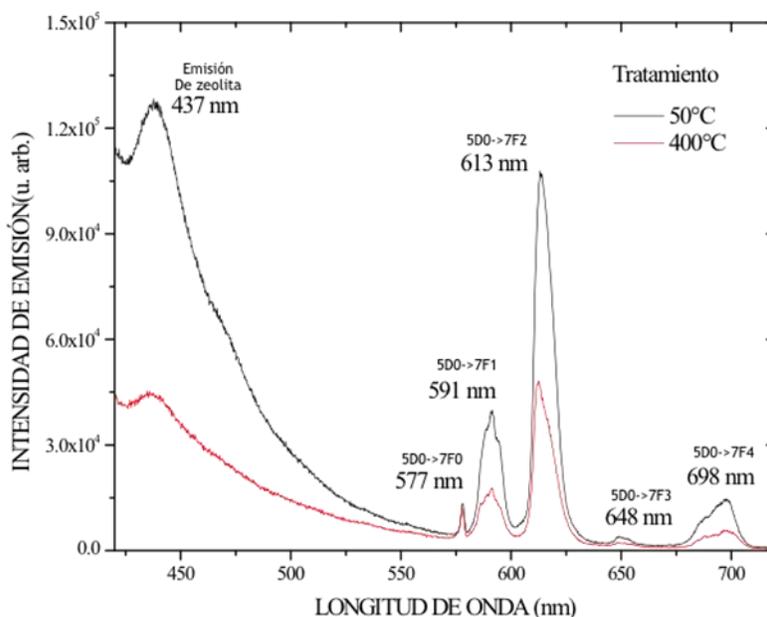


Figura 69 Espectro de PL de excitación en 394 nm, de las muestras 3 y 4.

Las dos graficas de las muestras poseen una forma similar de espectro pero existe una variación en la intensidad de los picos; el pico ubicado en la lonitud de onda de 613 nm de la muestra de 400°C se encuentra sesgado hacia la izquierda mientras que la otra grafica el pico se encuentra centrado. La muestra tratada a 50°C exhibe una mayor intensidad de emisión, obteniendo un aumento mayor al doble que los resultados de la zeolita tratada a 400°C , exceptuando en las longitudes de 577nm y 648nm donde se conservan similares.

El primer pico de la longitud de onda 577nm, solo se observa en las simetrías C_n , C_{nv} y C_s (la clase de sistema que posee la Zeolita LTA es cubica con grupos de puntos en Oh, O, Td, Th y T).

El segundo salto (591 nm) es una alta intensidad independiente del medio; donde la variación de las intensidades es ínfima, es el único con un carácter de transición de dipolo magnético. El tercer pico, 613 nm, define una transición hipersensible con la mayor intensidad siendo dependiente del medio. En el pico 648 nm se conservan intensidades similares, siendo una transición vedada. El ultimo pico de una longitud de onda de 698 nm representa que el salto depende del medio (Cage de Zeolita) sin embargo no es hipersensible.

La subsiguiente grafica representa los resultados de dos muestras de zeolita chabazita dopadas a 0.01 MOL de Nitrato de Europio, en este caso la muestra que presenta una mayor intensidad es el del tratamiento termico a 400°C.

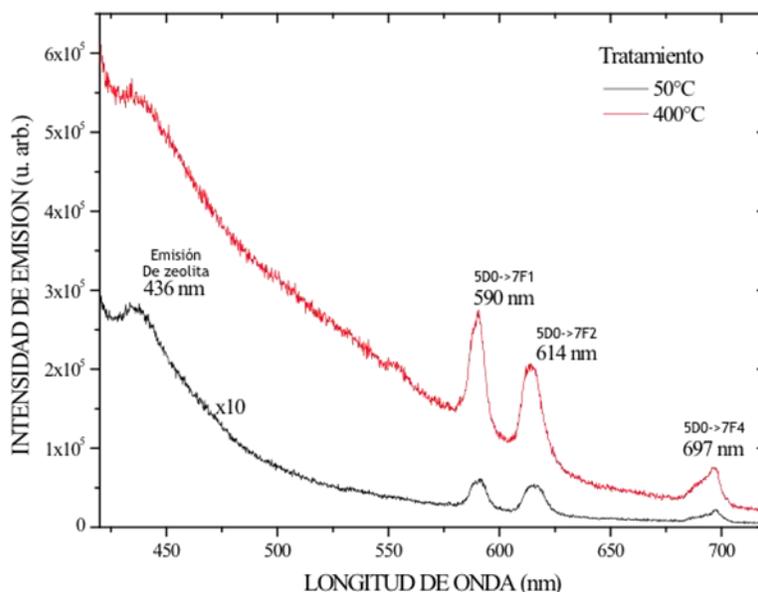


Figura 70 Espectro de PL de excitación en 394 nm, de las muestras 13 y 14.

El pico de intensidad en 436 nm posee interferencia proveniente de las propiedades intrínsecas de los cristales de zeolita chabazita ya que es de origen natural conteniendo una diversidad de cationes, posiblemente éstos provocan el ensanchamiento del pico.

El espectro presenta tres picos correspondientes al europio trivalente; es probable que el pico de la emisión de zeolita oculta el salto $^5D_0 > ^7F_0$ (ubicado en los parámetros de longitud de onda de 570 a 585 nm). El primer pico de 590 nm representa que la intensidad es ampliamente independiente del medio; el segundo de 614 nm es una transición hipersensible siendo una intensidad fuertemente dependiente el medio; y la tercera de 697nm representa que la intensidad es dependiente del medio pero no es hipersensible. Cabe destacar que no existe la transición de 640 a 710 nm que representa a una transición vedada, de 5D_0 a 7F_3 que es una transición muy débil.

En la muestra de referencia de chabazita es posible observar el espectro original de éste material comprobando que los picos más definidos pertenecen al europio trivalente.

Durante el proceso de análisis de las muestras las que poseen mayor cantidad de europio trivalente se observa con una tonalidad rojiza a diferencia del divalente que posee una color azul; estos colores se visualizan al momento de que el láser incide sobre la muestra y los colores no son representados en los diagramas solo en la medición en el equipo.

Comparando ambas gráficas de PL se infieren tres aspectos sobresalientes: primeramente, la zeolita natural tiene intensidades mayores que la sintética, entre mayor intensidad mejor es la definición por eso en las partes superiores se obtiene una mejor exposición de los picos; en segundo, en la gráfica de la chabazita existe perdida de picos los cuales son los representantes de los saltos de niveles energéticos, debido al tipo de estructura (por su génesis no se logró cristalizar de una manera adecuada y por las impurezas que contiene); la tercera razón es el ensanchamiento de los picos en la zeolita natural a causa de que el europio reacciona con diferentes elementos presentes, sin embargo en el caso del tipo LTA se observa un pico que es

demasiado estrecho ubicado en la longitud de onda 577 nm, reflejando la pureza del europio trivalente (pero no es totalmente puro, no se ha demostrado que el europio se encuentre aislado, siempre está enlazado).

Por lo anterior, la muestra sintética posee saltos electrónicos más definidos y completos por ser un material monitoreado para su adecuada cristalización y sin contacto con agentes contaminantes.

Los siguientes dos diagramas presentan un corte desde 630 a 675 nm, ya que en esa sección se ubica un alto pico correspondiente a un armónico, por lo tanto es despreciable ya que no refleja las propiedades de la muestra.

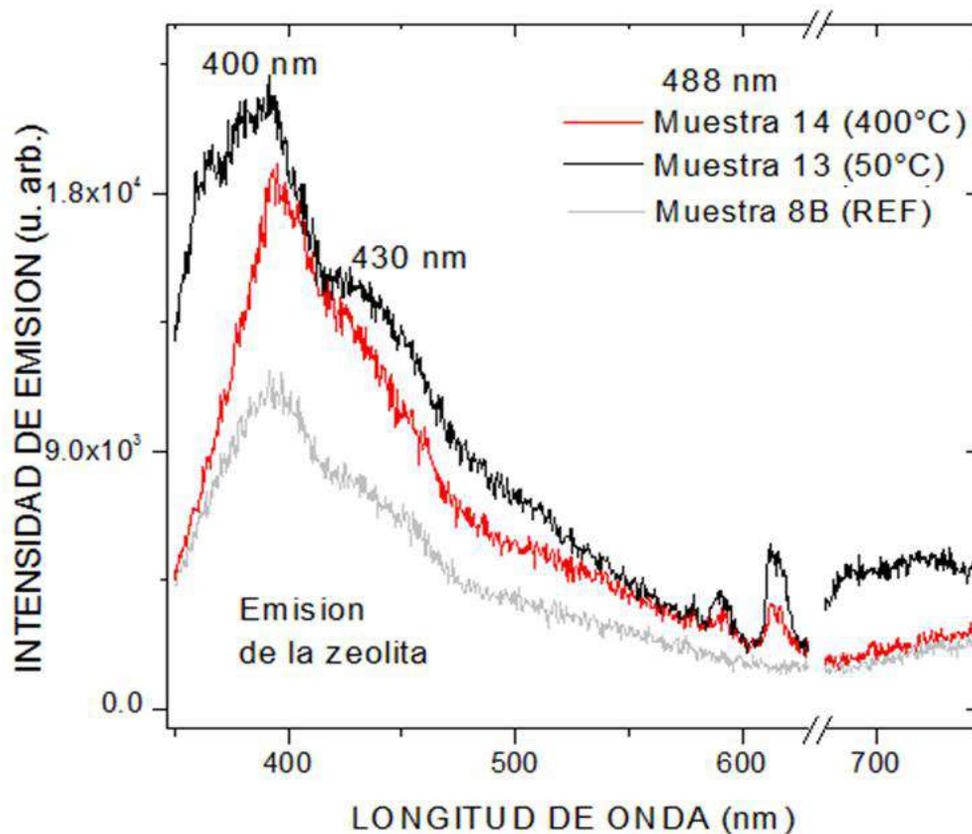


Figura 71 Espectro de PL de excitación en 488 nm, de las muestras 8B (Referencia), 13 y 14.

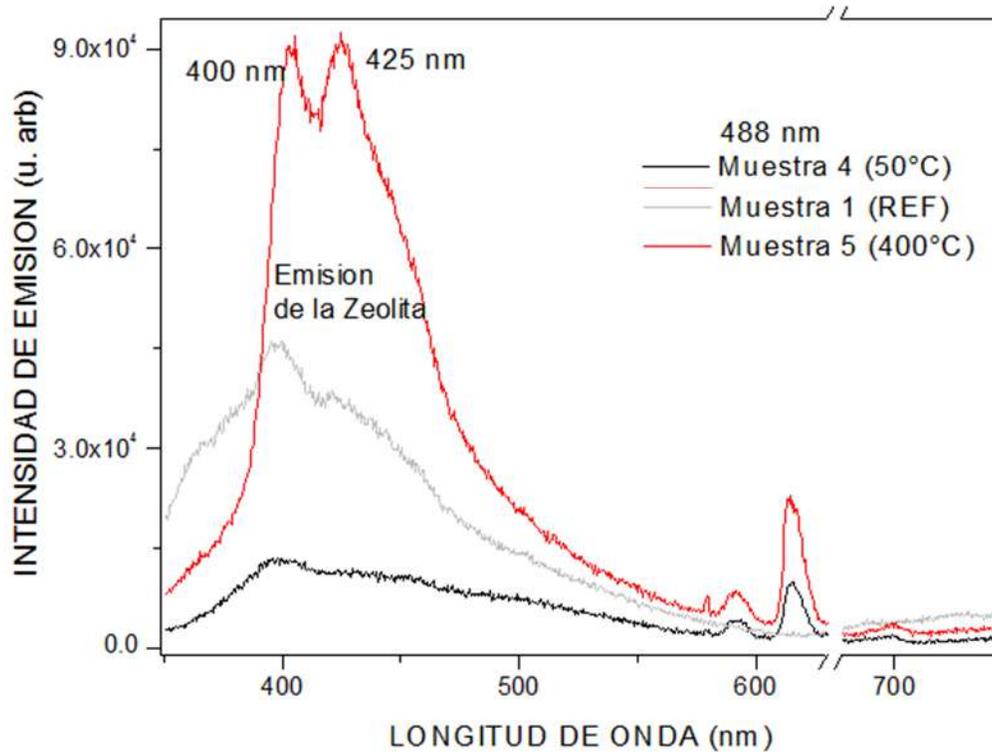


Figura 72 Espectro de PL de excitación en 488 nm, de las muestras 1 (Referencia), 4 y 5.

Microscopio Electrónico de Barrido (SEM)

En esta sección se visualizan los resultados de la roca total del área de estudio, para el análisis se realizaron dos talones con dimensiones aproximadas

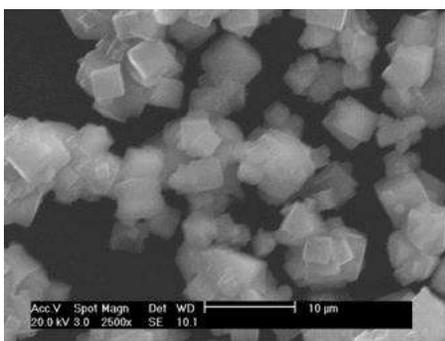
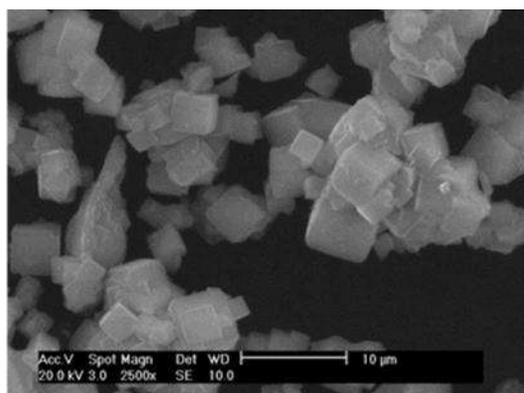


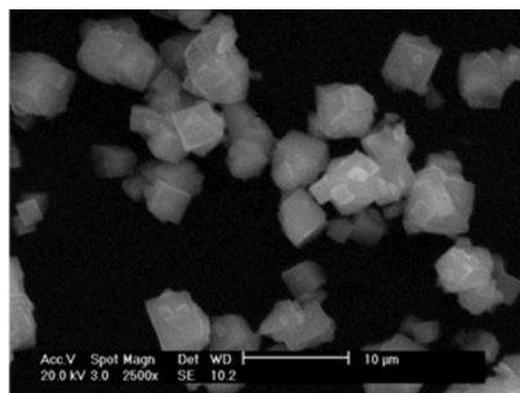
Figura 73 Imagen de Muestra 1 producida por SEM.

de 4x2x0.8 cm, en el laboratorio de corte y laminado de rocas en el edificio 3C en la Universidad de Sonora. La primera muestra presentaba una homogeneidad en cuanto a coloración mientras que en la segunda existe una variación del color, vislumbrándose manchas verduscas y vetas con tonalidades de un pardo oscuro. Además se presentan los datos de las muestras de dopaje del tipo A4.

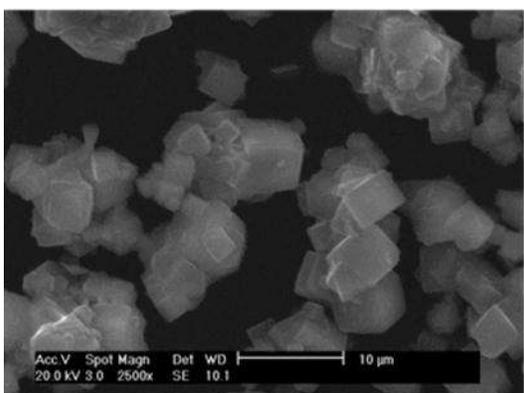
Los cristales de zeolita A4 se presentan en forma cúbica, aglomerados entre ellos, todos con un hábito euédral, solamente algunos presentan un ligero redondeamiento en las aristas. No se aprecian diferencias entre las siete muestras.



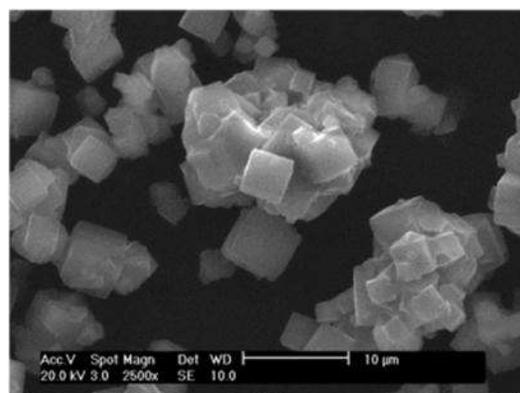
Muestra 2. A 0.001% MOL de Eu (NO₃)₃. Tratamiento térmico a 400°C



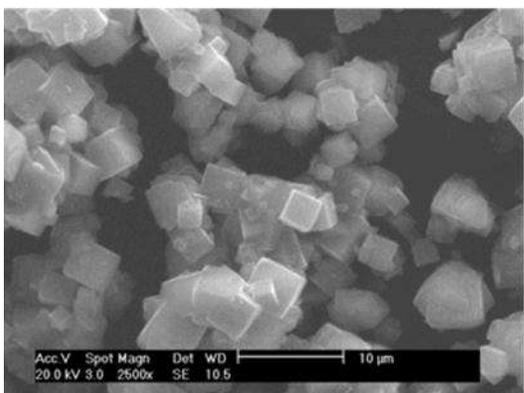
Muestra 3. A 0.001% MOL de Eu (NO₃)₃. Tratamiento térmico a 50°C



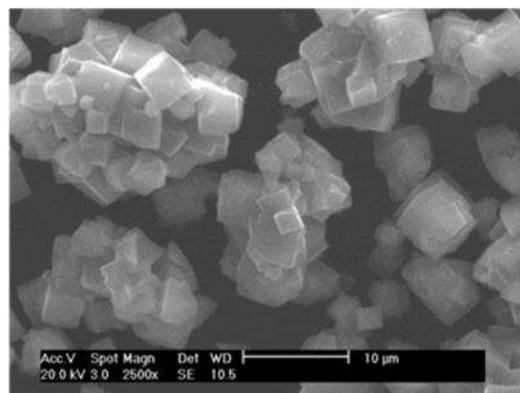
Muestra 4. A 0.005% MOL de Eu (NO₃)₃. Tratamiento térmico a 400°C



Muestra 5. A 0.005% MOL de Eu (NO₃)₃. Tratamiento térmico a 50°C



Muestra 6. A 0.01% MOL de Eu (NO₃)₃. Tratamiento térmico a 400°C



Muestra 7. A 0.01% MOL de Eu (NO₃)₃. Tratamiento térmico a 50°C

Figura 74 Conjunto de imágenes producidas por SEM de las Muestras de A4: 2- 7.

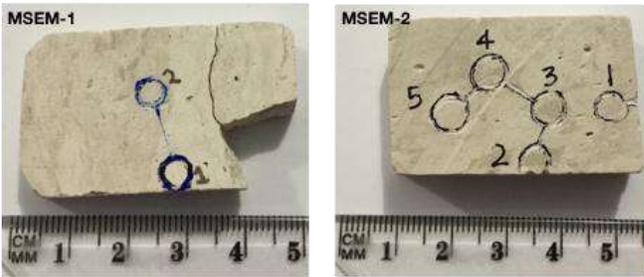
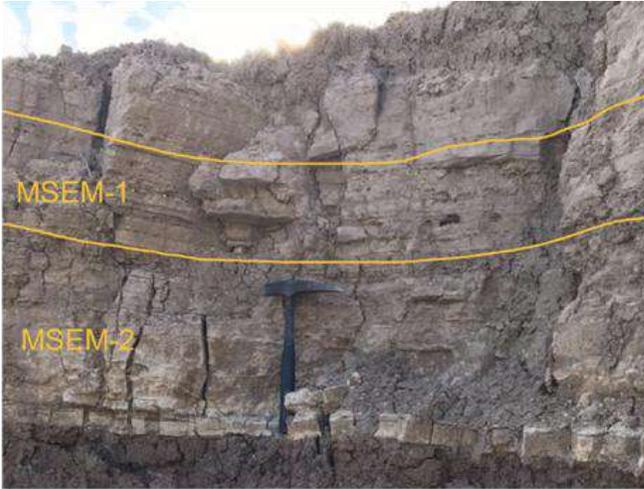


Figura 75 Estrato de Zeolita donde se indica la posición de la toma muestra y las Muestras donde reflejan los puntos de mediciones de SEM.

A continuación se muestran las imágenes y análisis de SEM de la muestra de roca de Chabazita. Se realizaron los estudios a dos muestras de roca diferentes, la muestra MSEM-1 procede de la parte central del estrato de zeolita por lo cual posee una homogeneidad de color mientras que la muestra MSEM-2 corresponde al límite del estrato por lo cual presenta variaciones en su coloración al encontrarse alterada, en esta se realizaron más estudios puntuales para determinar los contaminantes (en total 5 zonas de estudio).

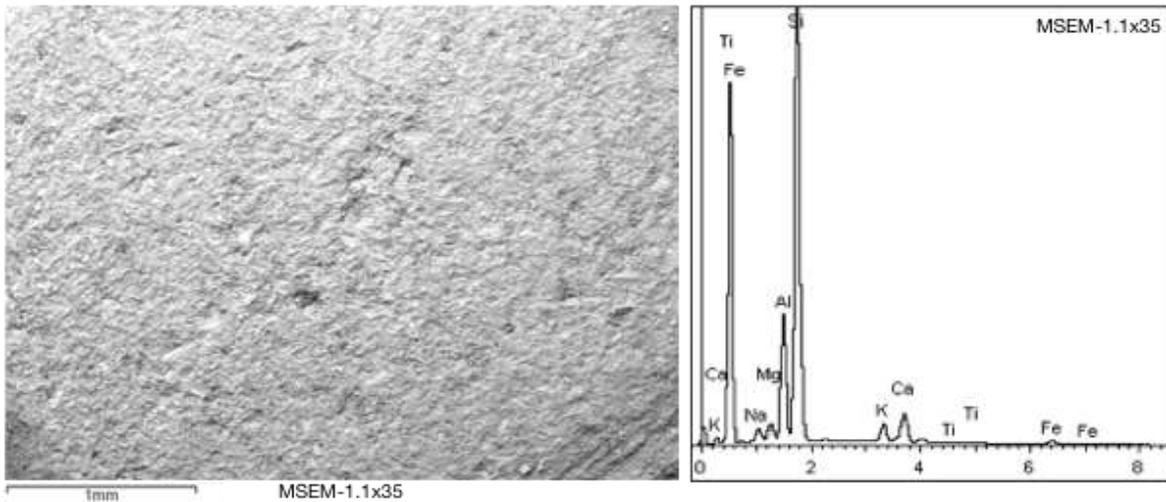


Figura 76 Porosidad de la muestra MSEM-1.1 a x35 y su composición por EDS/SEM.

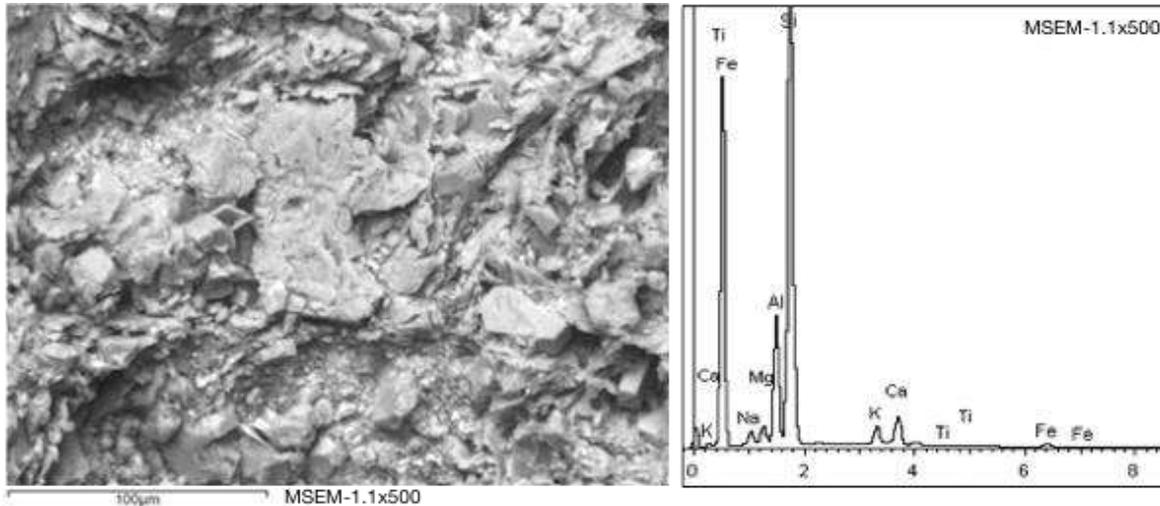


Figura 77 Porosidad de la muestra MSEM-1.1 a x500 y su composición por EDS/SEM.

En las imágenes de la MSEM-1 se puede observar la porosidad en la superficie la muestra y su irregularidad del tamaño de partículas con un aumento de x35. Con un aumento mayor (x500) es posible visualizar la morfología de las partículas de la roca, estas son de formas variadas (subhaciales y euaciales) destaca el aspecto físil continuando los prismáticos. Existe una variedad sustancial en el tamaño de partículas, la mayor es de casi 50 µm y los menores alrededor de 1µm. La composición es consistente en ambos encuadres, comprobando su homogeneidad.

Tabla 15
MSEM-1.1a. Composición por elementos

Elemento	1.1a x35		1.1a x500	
	Peso % (Norm.)	Atómico %	Peso % (Norm.)	Atómico %
Na	1.48	1.33	1.48	1.33
Mg	1.35	1.15	1.28	1.09
Al	8.64	6.63	8.68	6.66
Si	33.07	24.37	33.10	24.39
K	1.93	1.02	1.97	1.04
Ca	3.25	1.68	3.42	1.77
Ti	0.17	0.07	0.15	0.06
Fe	1.20	0.44	1.00	0.37
O	48.91	63.29	48.93	63.30

Tabla 16
MSEM-1.1b. Composición por compuestos

Formula	1.1b x35 Compuesto%	1.1b x500 Compuesto %
Na ₂ O	2.00	1.99
MgO	2.25	2.13
Al ₂ O ₃	16.32	16.39
SiO ₂	70.74	70.80
K ₂ O	2.32	2.37
CaO	4.55	4.78
TiO ₂	0.28	0.25
FeO	1.54	1.28

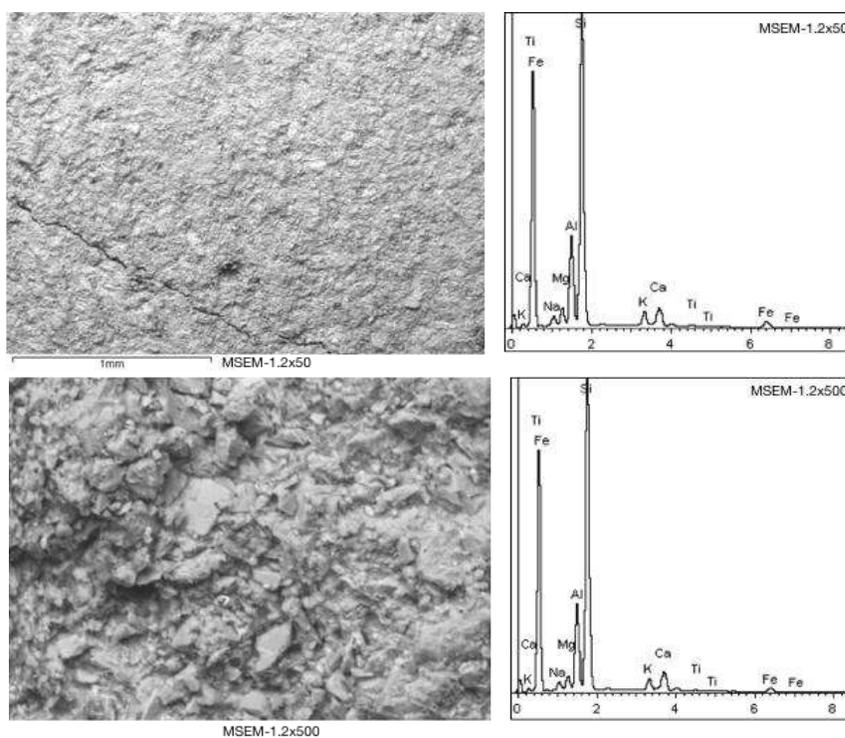


Figura 78 Imagen de MSEM-1.2; superior a x35 y la inferior es a x500, con sus respectivos resultados de EDS/SEM

En la localización 2, dentro de MSEM1, las propiedades físicas y químicas se conservan con respecto a la primera. La única diferencia con el análisis anterior es el aumento en contenido de Fe, doblando la cifra inicial de ~1.20%, pero esto solo en el caso de menor aumento (x50).

Tabla 17

MSEM-1.2a. Composición por elementos.

Elemento	1.2a x50		1.2a x500	
	Peso % (Norm.)	Atómico %	Peso % (Norm.)	Atómico %
Na	1.39	1.26	1.34	1.21
Mg	1.82	1.56	1.50	1.28
Al	8.43	6.51	8.31	6.38
Si	32.37	24.00	33.22	24.51
K	2.00	1.06	1.82	0.97
Ca	2.92	1.52	3.16	1.63
Ti	0.32	0.14	0.21	0.09
Fe	2.24	0.84	1.53	0.57
O	48.50	63.11	48.90	63.35

Tabla 18

MSEM-1.2b. Composición por compuestos.

Formula	1.2a x50	1.2b x500
	Compuesto%	Compuesto %
Na ₂ O	1.88	1.81
MgO	3.02	2.49
Al ₂ O ₃	15.93	15.70
SiO ₂	69.25	71.06
K ₂ O	2.40	2.20
CaO	4.08	4.41
TiO ₂	0.54	0.36
FeO	2.88	1.97

Los resultados presentan valores similares por corresponder a una roca prácticamente homogénea, en los siguientes análisis existen diferencias en elementos debido a que se analizan de manera puntual las alteraciones presentes. La morfología es porosidad y falta de litificación.

Tabla 19

MSEM-2.1a. Composición por elementos.

Elemento	2.1a x50	
	Peso % (Norm.)	Atómico %
Na	1.61	1.46
Mg	1.88	1.61
Al	8.73	6.74
Si	31.26	23.20
S	0.44	0.28
K	1.73	0.92
Ca	3.09	1.61
Ti	0.52	0.23
Fe	2.33	0.87
O	48.42	63.98

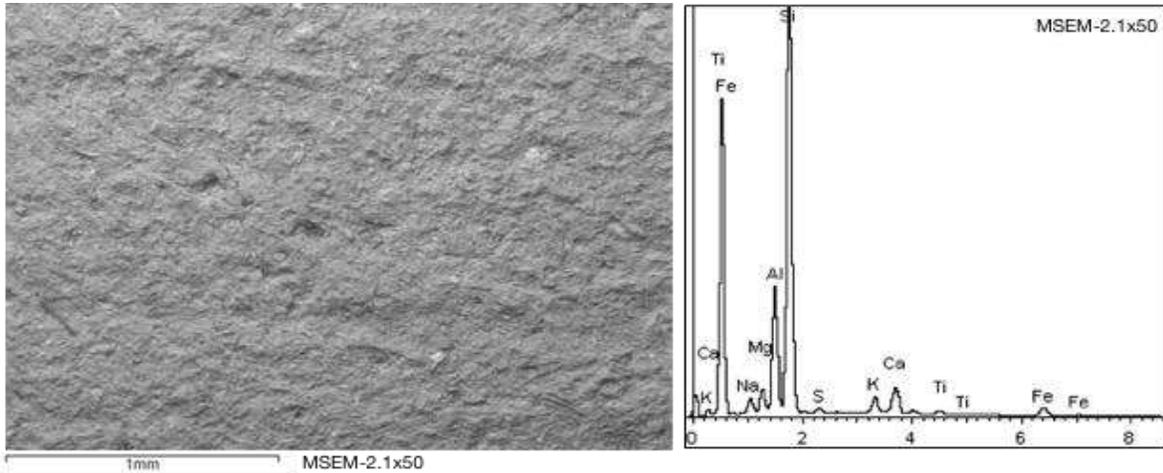


Figura 79 MSEM-2.1 con un aumento de x50 y su composición EDS/SEM.

Tabla 20

MSEM-2.1b. Composición por compuestos.

Formula	Bx50 Compuesto%
Na ₂ O	2.17
MgO	3.11
Al ₂ O ₃	16.49
SiO ₂	66.87
SO ₃	1.09
K ₂ O	2.08
CaO	4.32
TiO ₂	0.86
FeO	2.99

En la figura 80 se visualizan tres tipos de texturas: la zona A (área izquierda), muy porosidad y sus partículas son de mayor tamaño presentando un menor grado de litificación que la zona B (superficie más lisa, lado derecho), en la zona C (zona circular) se visualizan partículas euhedrales cúbicas.

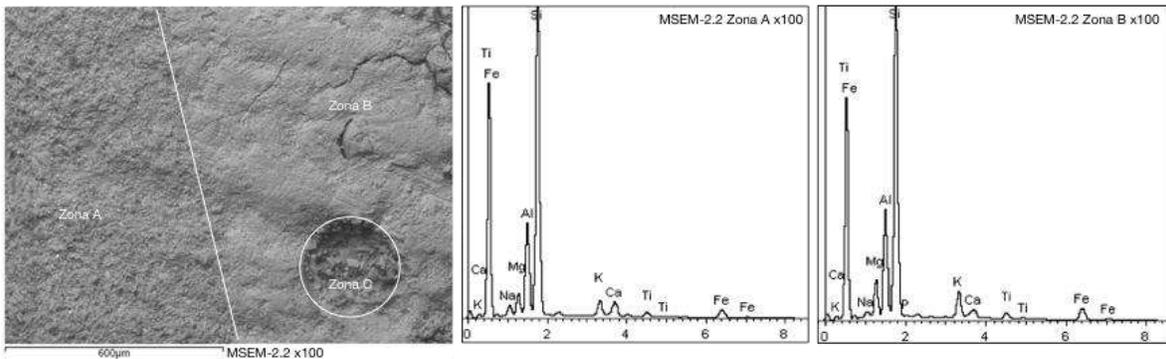


Figura 80 MSEM-2.2 con un aumento de x100, presentando 3 zonas distintas de diferente nivel de cristalización y densidad, con su composición EDS/SEM.

En la comparación química de las diferentes zonas (tabla 21) la principal diferencia que existe entre la Zona A y B es que en la primera se detectan cantidades porcentuales de fósforo (P) en forma de compuesto P_2O_5 en un 0.60%, los otros elementos varían de manera tenue. En la Zona C, se describen valores similares a la zona B solo la morfología presenta un cambio sustancial, se aprecia la cristalización del mineral en forma euédral prismática (Figura 81).

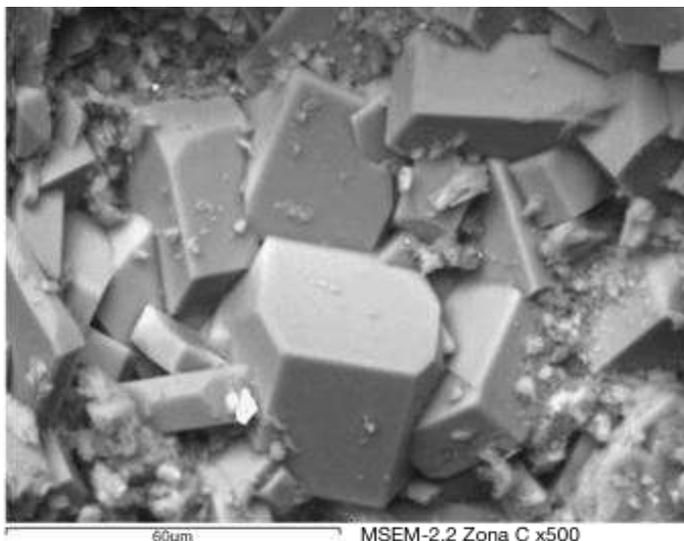


Figura 81 MSEM-2.1 acercamiento en zona C, reflejando el nivel cristalización de la muestra (x500).

Tabla 21
MSEM-2.2. Composición elemental.

Elemento	2.2 Zona A x100		2.2 Zona B x100	
	Peso % (Norm.)	Atómico %	Peso % (Norm.)	Atómico %
Na	1.55	1.41	0.76	0.70
Mg	2.18	1.88	3.58	3.11
Al	8.56	6.63	9.19	7.18
Si	31.47	23.42	29.18	21.91
P	-	-	0.26	0.18
K	2.07	1.11	3.32	1.79
Ca	2.18	1.13	1.11	0.58
Ti	0.90	0.39	1.17	0.51
Fe	2.93	1.10	4.00	1.51
O	48.17	62.94	47.43	62.52

Tabla 22
MSEM-2.3 Composición química por elementos y compuestos

Elemento	2.3 x100		2.3 x100	
	Peso % (Norm.)	Atómico %	Formula	Compuesto %
Na	1.52	1.38	Na_2O	2.05
Mg	2.11	1.82	MgO	3.51
Al	8.96	6.94	Al_2O_3	16.93
Si	31.19	23.21	SiO_2	66.73
K	2.01	1.07	K_2O	2.42
Ca	2.69	1.40	CaO	3.76
Ti	0.69	0.30	TiO_2	1.15
Fe	2.68	1.00	FeO	3.45
O	48.14	62.87	-	-

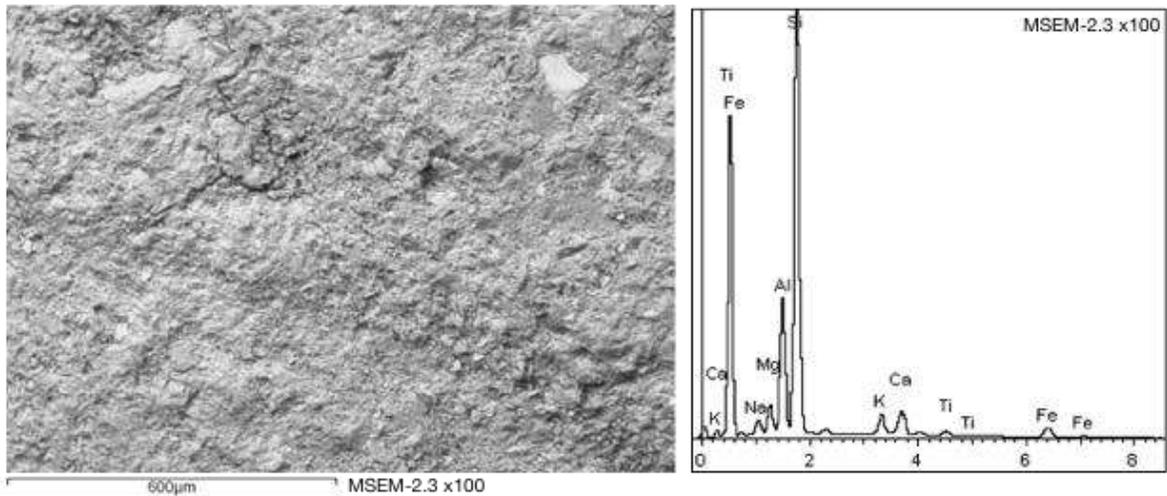


Figura 82 MSEM-2.3 con un aumento de x100, se ve porosa.

En la figura 82 es apreciable un gran cristal blanco en la parte superior derecha, su superficie parece pulida completamente lisa, este tipo de partículas contienen mayor cantidad de titanio (las de tonalidades blanquecinas). En cuanto su composición química y su aspecto físico no varían conforme al resto.

En la figura 83 se realizan dos exámenes puntuales en áreas con diferencias en tonalidades, en general esta roca posee vetillas de colores más oscuros en muestra de mano pero en las imágenes del microscopio son más blanquecinas. La zona A es la parte más clara en muestra de mano (considerándose la zeolita más pura) mientras que la zona B es la vetilla con contaminantes. De esta misma área se muestra un mapeo por elementos que ayudan a interpretar la importancia constitucional dentro de la muestra, especialmente sus vetillas.

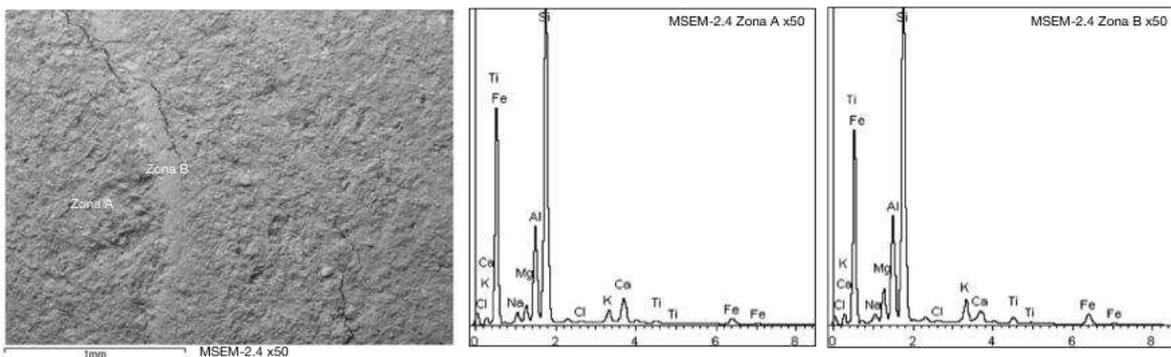


Figura 83 MSEM-2.4 con un aumento de x50, presentando 2 zonas distintas de diferentes.

Tabla 23
MSEM-2.4A. Composición química por elementos.

Elemento	2.4 Zona A x50		2.4 Zona B x50	
	Peso % (Norm.)	Atómico %	Peso % (Norm.)	Atómico %
Na	1.58	1.44	1.05	0.97
Mg	1.71	1.47	3.14	2.72
Al	8.64	6.69	9.10	7.10
Si	21.57	23.50	29.76	22.32
Cl	0.20	0.12	0.11	0.07
K	1.71	0.92	2.95	1.59
Ca	3.68	1.92	1.72	0.91
Ti	0.27	0.21	1.08	0.48
Fe	2.30	0.86	3.61	1.36
O	48.13	62.88	47.48	62.50

Tabla 24
MSEM-2.4B. Composición química por compuesto.

Formula	2.4 Zona A x50 Compuesto%	2.4 Zona B x50 Compuesto %
Na ₂ O	2.13	1.42
MgO	2.84	5.20
Al ₂ O ₃	16.33	17.19
SiO ₂	67.54	63.66
-	0.00	0.00
K ₂ O	2.06	3.55
CaO	5.16	2.41
TiO ₂	0.79	1.80
FeO	2.96	4.64

En las imágenes resultantes del mapeo por elementos elaborado por el SEM en la Universidad de Sonora, es posible caracterizar el contenido de las vetillas contenidas en la muestra (vetillas de color sepia a muestra de mano y en micro-imagen producida por el SEM de color gris claro). La imagen REF corresponde a una imagen normal producida solamente como la referencia de la muestra.

En la figura 84 de contenido de Fe es posible ver su acumulación dentro de la vetilla y creando un contacto interdigitalizado (los colores de mayor acumulación son los de tonalidades claras, en este caso turquesa) pero en si se encuentra bien distribuido por toda la muestra.

El contenido de titanio es muy localizado, marcado por las tonalidades más claras. Con el estudio previo se puede observar que la muestra no es rica en Ti, por lo cual es comprensible la poca variación en sus tonalidades. Es posible observar una tenue línea un ligeramente más clara que el fondo en la zona donde corresponde a la vetilla.

El potasio se encuentra bien distribuido por toda la muestra, existe un punto en la zona inferior derecha donde es apreciable una partícula con un alto contenido de K. Caso similar sucede con el magnesio, se encuentra distribuido de una forma similar por toda la muestra, existen puntos de alta concentración el más sobresaliente del lado derecho superior y otro en la vetilla, la vetilla posee unos tonos más claros.

El mapa del Ca es el más homogéneo de todos, existen puntos de alta concentración dispersos de tal manera que no se acumulan en una zona, la parte de la vetilla es la más oscura por lo cual existe una menor presencia de Ca en esta área. Esto es concordante ya que la muestra se trata de una zeolita chabazita rica en Ca.

Se puede concluir que las vetillas en la muestra poseen contenidos en metales especialmente el Fe y Mg, con una disminución de Ca (catión principal de la CHA), por lo que son impurezas de la muestra, afectando su calidad.

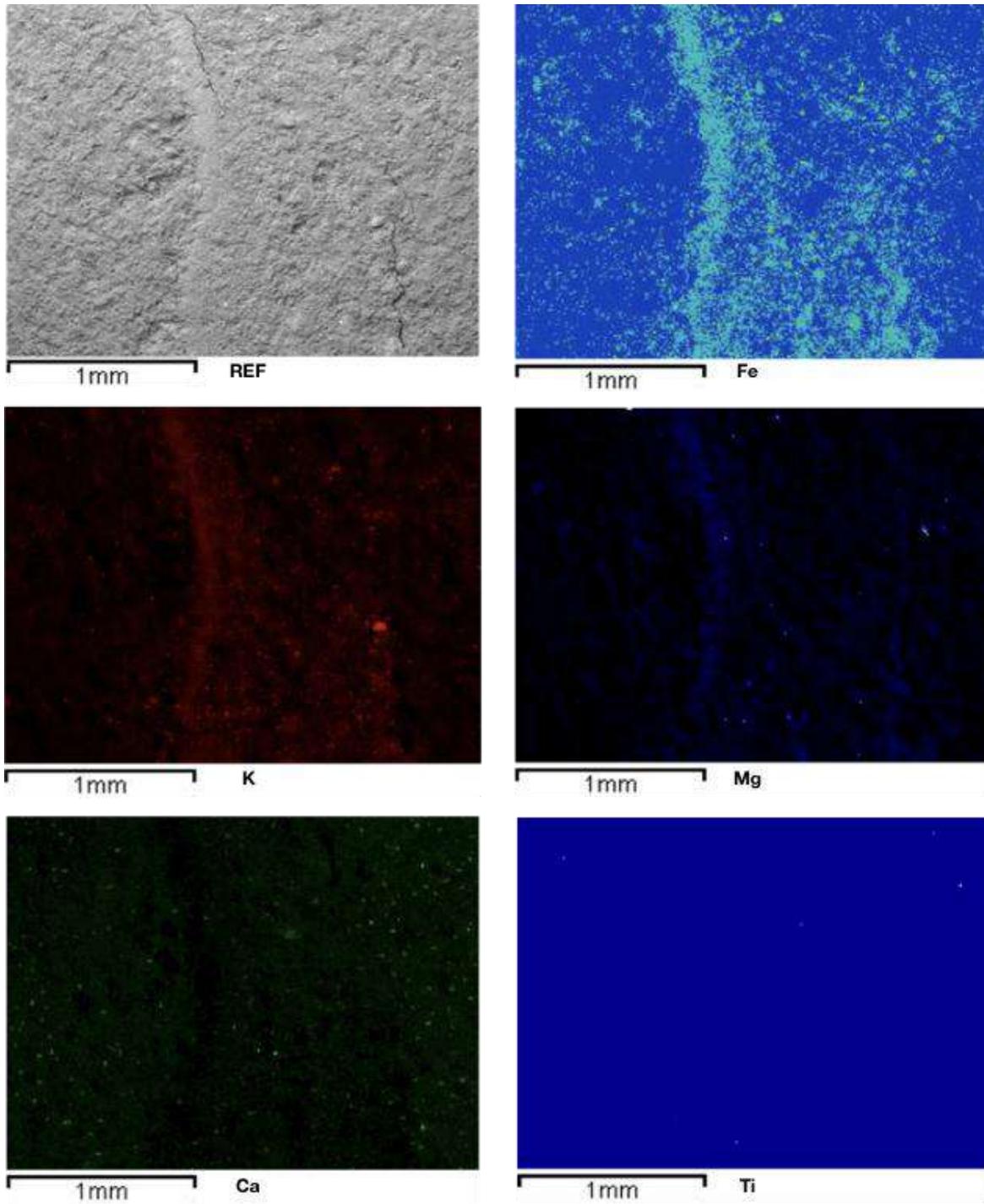


Figura 84 Localización MSEM-2.4 presentando un mapeo por elementos. Donde existe mayor intensidad de color es donde se encuentra la mayor concentración.

Microscopio Electrónico de Transmisión (TEM)

Zeolita A4

Muestra 1

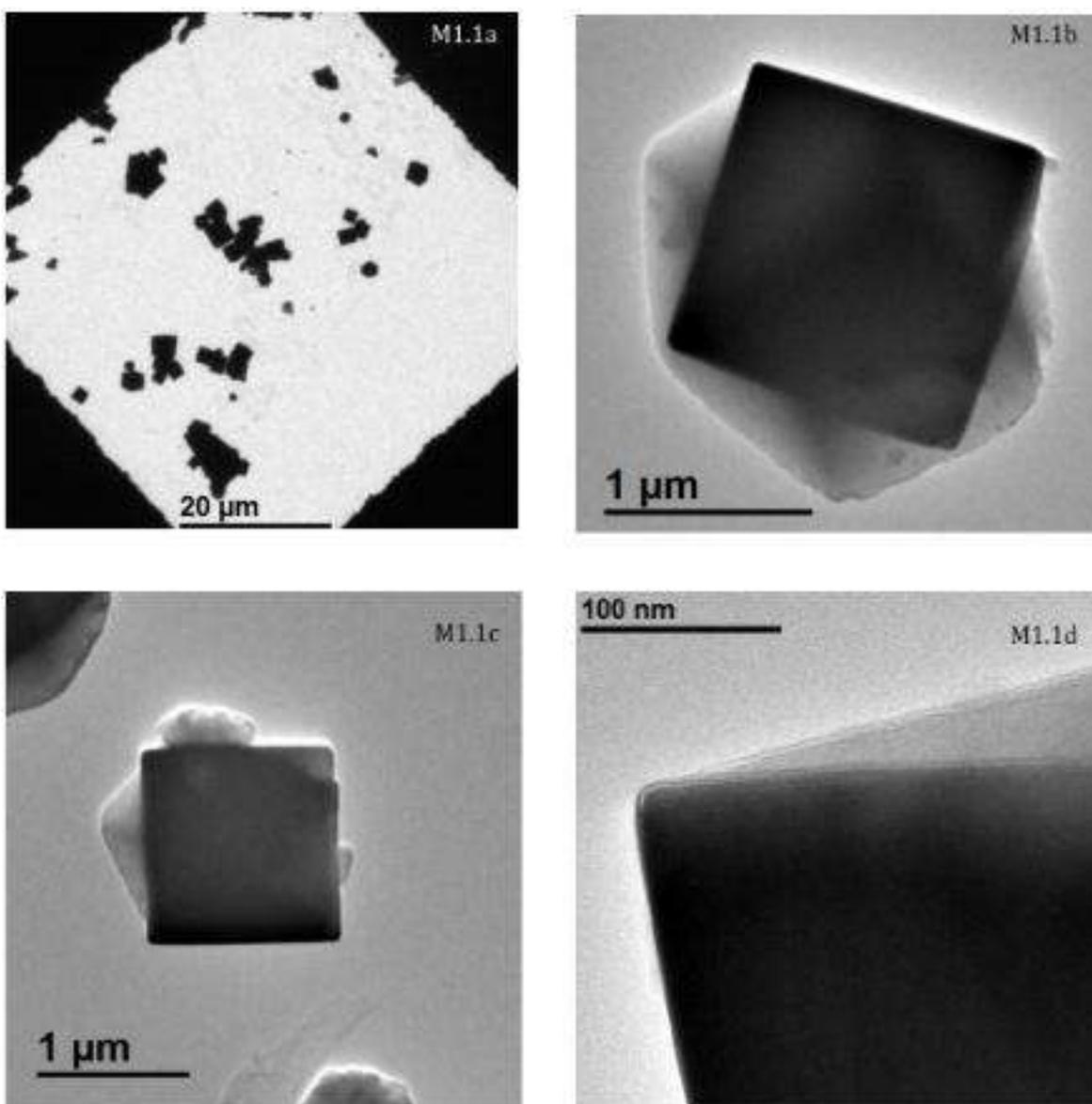


Figura 85 M1.1a) acomodo de partículas de Zeolita dentro de un cuadro de la rejilla, dispersión del material. M1.1b y c) morfología cúbica de los cristales de Zeolita A4 con un tamaño por lado de 1.5 micrómetros. M1.1d) superficie lisa de los cubos.

La presencia inusual del Ni y C se debe a la rejilla donde se encuentra montada las muestras EDS 1 y 2. La composición se conserva prácticamente igual entre ambos ejemplares, ya que la muestra consiste en una composición de zeolita sintética del tipo A4 sin tener algún tipo de modificación o alteración. Es notable que la intensidad emitida por el EDS 1 es de mayor magnitud que el EDS 2, pero la composición como indica la figura 85 y la tabla 25 es la misma. Estos datos son los que se toman de referencia, sirviendo de comparación con las muestras modificadas de A4 y saber con mayor certeza la intensidad de la variación.

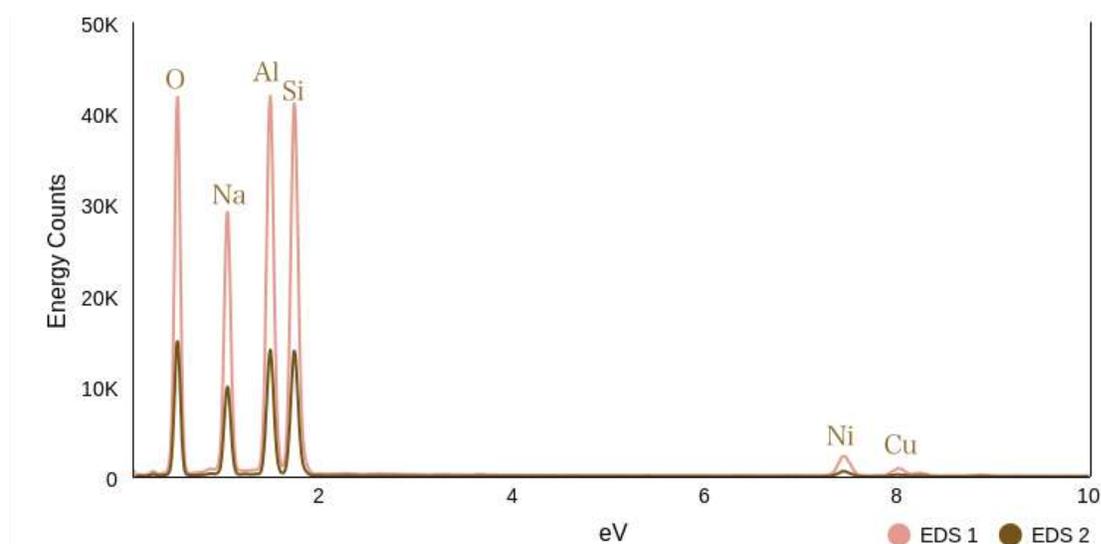
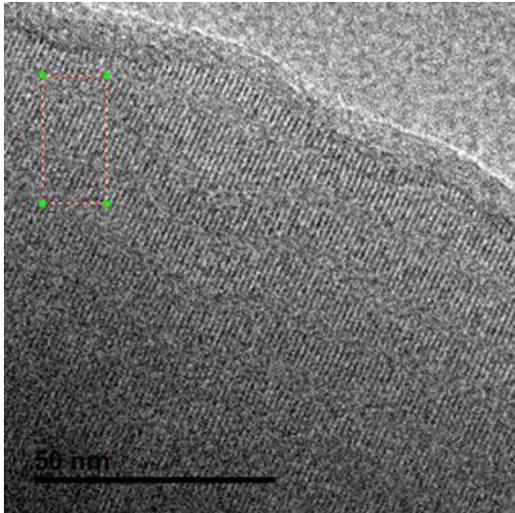


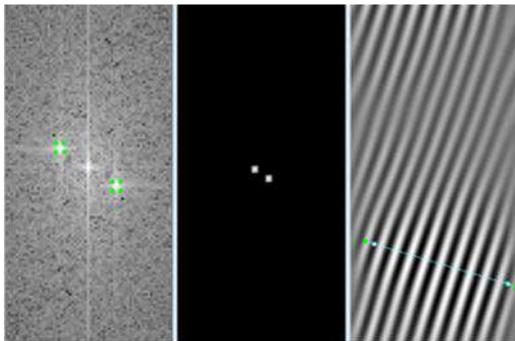
Figura 86 Gráfica de composición EDS/TEM de la muestra 3, en protuberancias de la muestra.

Tabla 25
M1Composición por EDS/TEM

Elemento	EDS 1		EDS 2	
	Peso % (Norm.)	Atómico %	Peso % (Norm.)	Atómico %
O	35.97	48.39	37.93	50.38
Si	24.56	18.82	24.01	18.16
Al	23.77	18.95	22.81	17.96
Na	14.27	13.36	14.23	13.15
Cu	1.43	0.49	1.02	0.34



La imagen representa la zona donde se aprecian los planos atómicos estructurales dentro de la zeolita A4, las secciones donde se vislumbran las foliaciones atómicas acunadas se debe a la superficie irregular. Los bordes irregulares y ondulados se deben a que el material es maleable al impacto del haz de luz emitido por el TEM.



El análisis para el cálculo de la distancia interplanar se hace en diferentes partes de la muestra para corroborar los resultados, y posee un valor de 11.091 nm equivalente a $1.1091 \text{ \AA} \pm 0.03$.

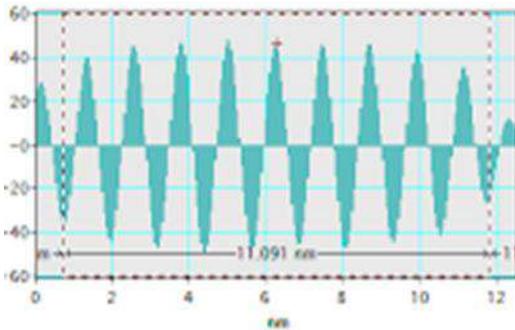


Figura 87 Representa los pasos para el cálculo de la distancia interplanar: primera, imagen a alta resolución, segunda, transformada de Fourier donde se ven los puntos focales que se constriñen en la segunda e IFT. Y la última diagrama de la distancia interplanar.

Muestra 3

El ejemplar se distingue por poseer tratamiento térmico a 400°C y estar dopado con 0.001 Mol de $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$.

En la muestra existe una pequeña cantidad de cristales que poseen partículas y rugosidades propicias del europio, siendo estos cristales los más dominantes del espécimen. El redondeamiento del cristal se adjudica como consecuencia del tratamiento térmico.

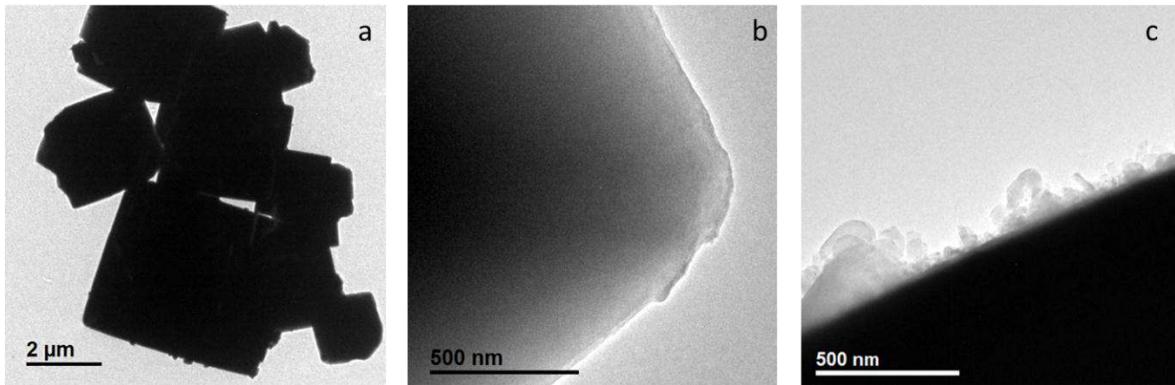


Figura 88 a) cumulo de cristales de A4 que presentan ligeras irregularidades; b) redondeamiento del cristal; c) irregularidades que se le adjudican a la incorporación de nuevos elementos.

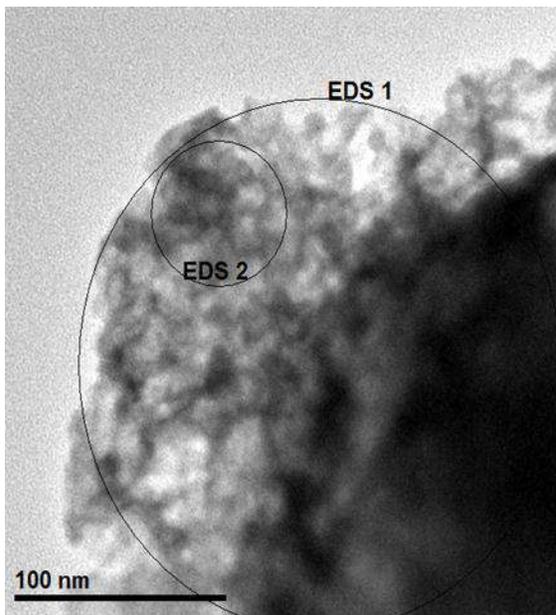


Figura 89 Toma de datos de EDS en una protuberancia que se le atribuye a la adquisición de elementos en la estructura de la zeolita.

El EDS 2 representa un resultado más puntual que el EDS 1, en el área de las irregularidades ocasionadas por depósito de europio en la muestra. La principal diferencia entre los resultados es la cantidad de peso porcentual de europio contenido, la tierra rara aumenta 3 veces su proporción en el segundo análisis, por lo cual se puede decir que las protuberancias de la muestra son depósitos de europio. La cantidad de elementos de los tetraedros (Al, Si y O) disminuye la cantidad de peso porcentual de manera radical en el EDS 2.

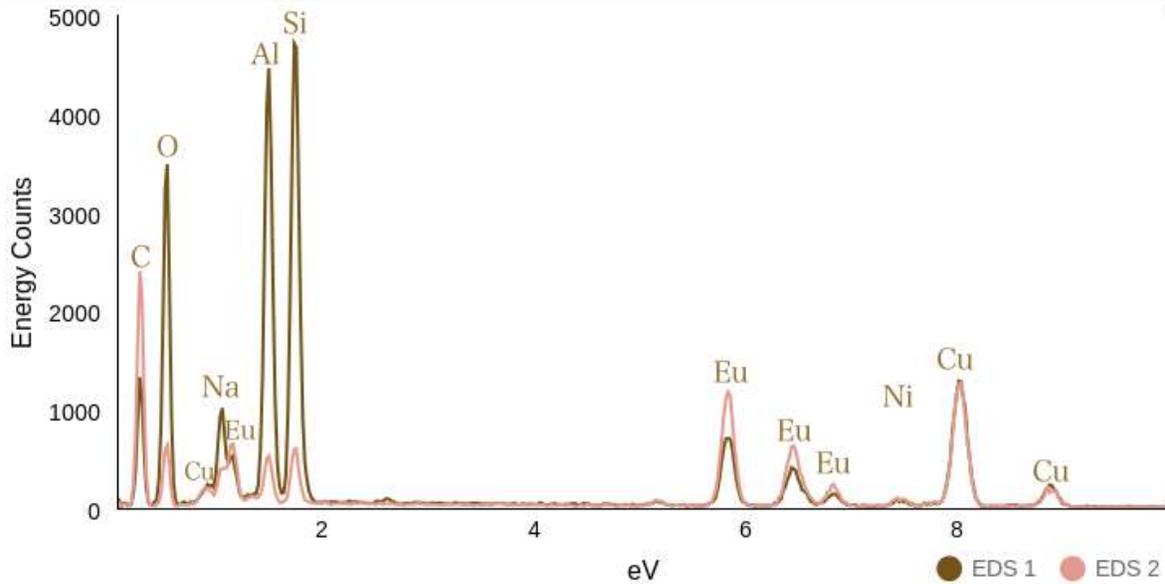


Figura 90 Gráfica de composición EDS/TEM de la muestra 3.

Tabla 26

Muestra 3 análisis de EDS/TEM

Elemento	EDS 1		EDS 2	
	Peso % (Norm.)	Atómico %	Peso % (Norm.)	Atómico %
O	25.12	33.46	6.70	8.04
C	14.79	26.25	50.13	80.11
Si	24.34	18.47	4.75	3.24
Al	21.30	16.83	3.68	2.62
Na	3.77	3.50	2.26	1.89
Eu	10.68	1.50	32.48	4.10

El EDS 3 está ubicado en una pared de A4 aparentemente inalterada, contiene una protuberancia visible en la parte superior del cristal, el análisis demuestra que no contiene Eu además cuenta con un pequeño porcentaje de Mg. En el EDS 4 existe un porcentaje de peso mayor de Eu que de Na, resulta interesante por el hecho de que el Na se encuentra en la estructura química de la zeolita A4, por lo cual se considera que el Eu se deposita en las protuberancias. La presencia del C se debe a la composición de la rejilla.

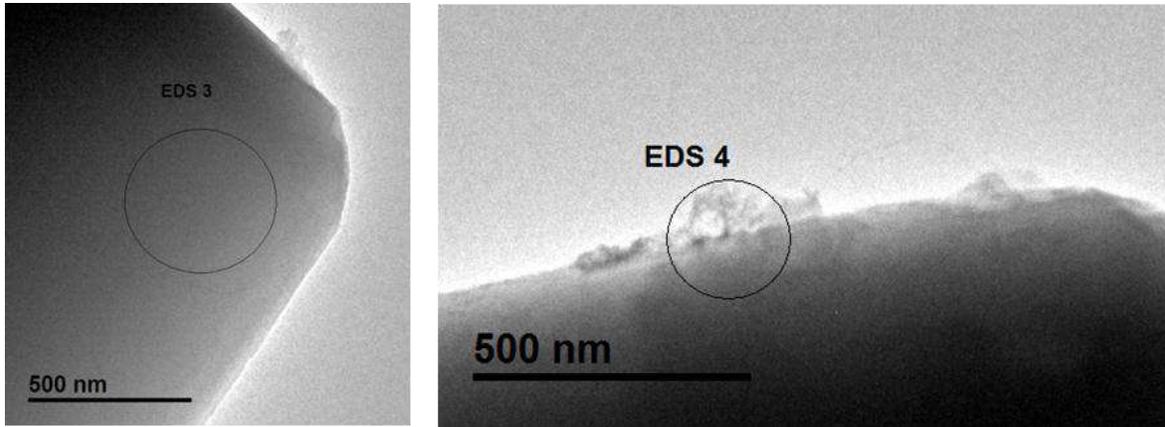


Figura 91 Muestra 3, zonas de toma de datos de EDS/TEM.

Tabla 27

Muestra 3 análisis de EDS/TEM, donde se aprecia la presencia de Eu.

Elemento	EDS 3		EDS 4	
	Peso % (Norm.)	Atómico %	Peso % (Norm.)	Atómico %
C	-	-	31.97	47.81
O	36.98	48.64	23.00	25.82
Si	24.25	18.17	20.25	12.95
Al	23.35	18.21	16.19	10.78
Na	14.25	13.04	2.45	1.92
Eu	-	-	6.14	0.73
Mg	0.13	0.11	-	-

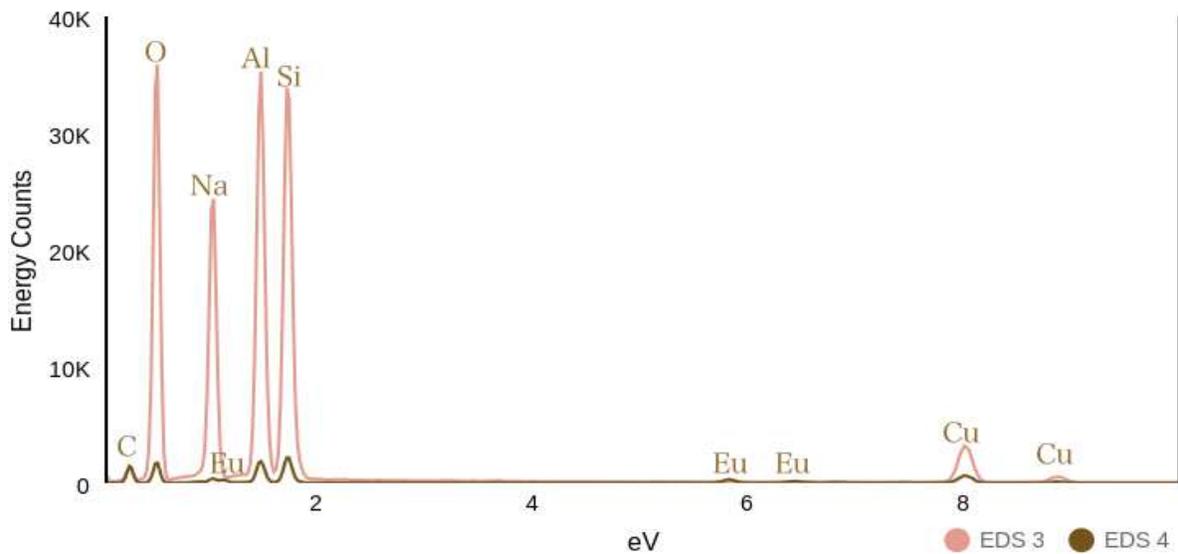


Figura 92 Composición EDS/TEM de la muestra 3 con presencia de europio.

Muestra 5

Cuenta con tratamiento térmico a 400°C, a 0.005 Mol de $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$.

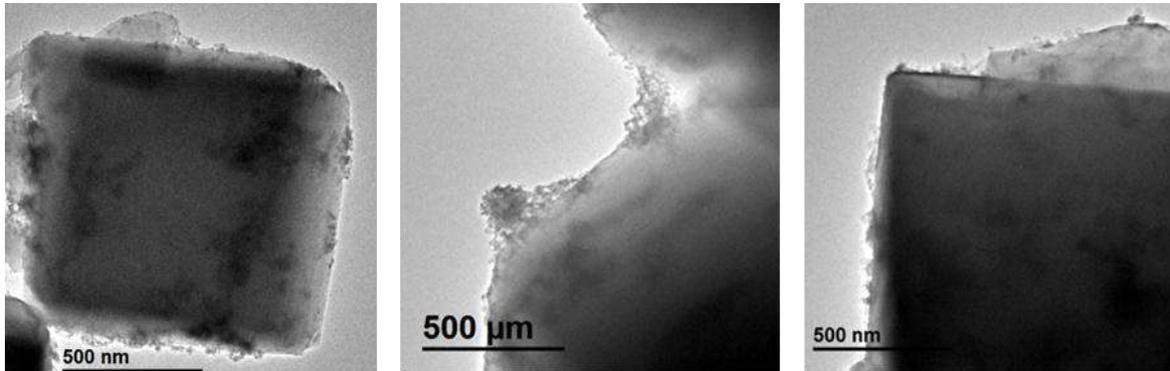


Figura 93 *Cristales con irregularidades superficiales con tendencia al redondeamiento.*

Se observa diferentes partículas con cantidades diversas de europio adherido, desde concentraciones ínfimas hasta cristales completamente cubiertas. Se observan diferentes partículas de Europio adheridas a la superficie de la zeolita, poseen formas redondeadas, en la parte superficial del cristal de zeolita y se encuentran agrupadas, visibles en figura 93. Por lo general el arreglo de los átomos de europio no se encuentra planos (figura 94), sino que parecen tener una estructura circular como si estuvieran aislados unos de otros.

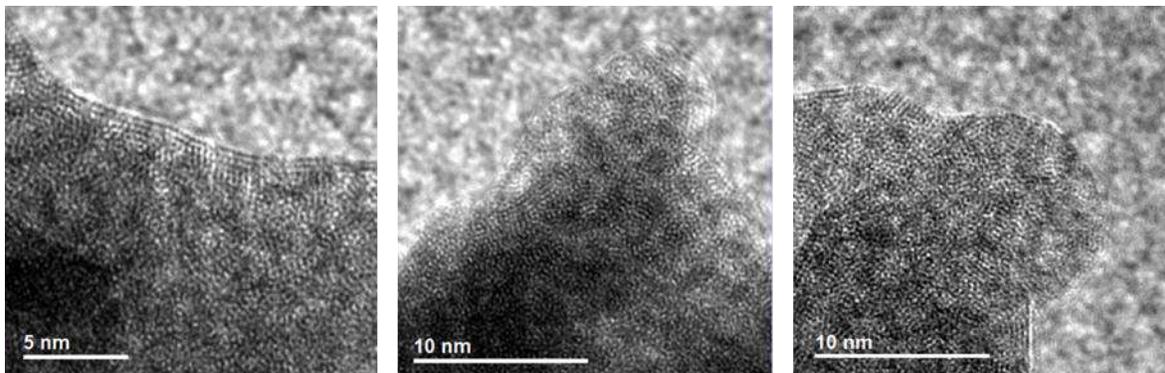


Figura 94 *Cristales con irregularidades superficiales con tendencia al redondeamiento.*

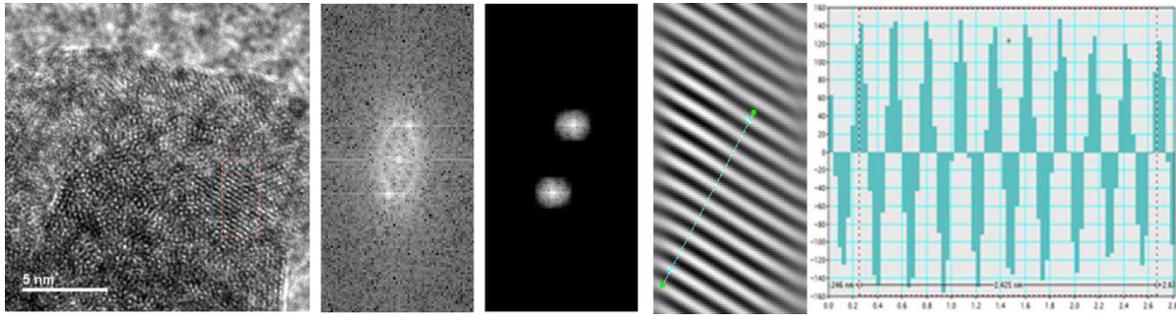


Figura 95 *Calculo de la distancia interplanar.*

En la figura 95 se observan estructuras planares las cuales poseen una distancia interplanar de 2.425 nm o 0.24 Å, coincidente a la distancia de 2.28 (h=0, k=0 & l=2; pico no. 2, en $2\theta = 39.339$) del Europio del grupo espacial $Im\bar{3}m$ (N° 229) de cristalización cúbica (código de referencia 98-004-4720).

En los resultados se encuentran depósitos de Eu donde el primer análisis posee una concentración de Eu menor debido a la magnitud del área ya que abarca partes donde no se observan protuberancias. En el EDS 2 se encuentra mayor concentración del C por ubicarse en el canto del cristal, de igual manera la cantidad de Eu es aumentada mientras que el Al, Si y Na disminuyen, los primeros tres en una considerada proporción.

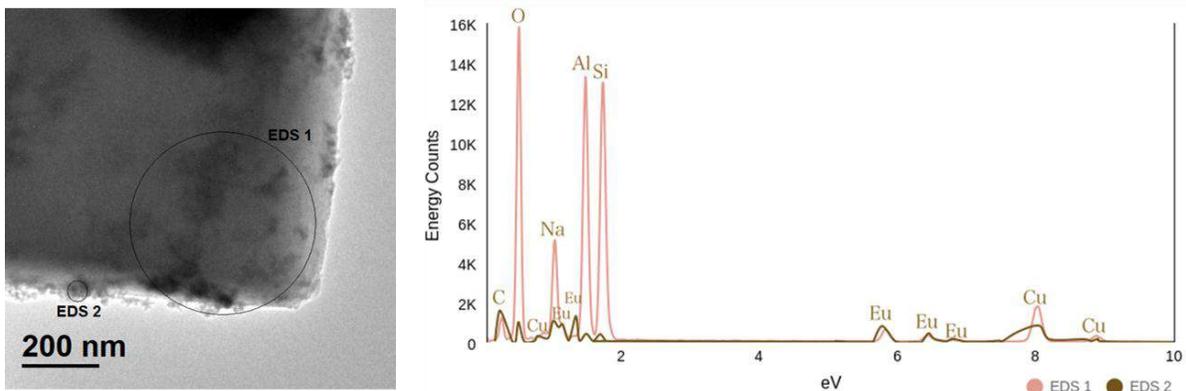


Figura 96 *Composición por EDS/TEM de la parte seleccionada en la imagen. Existen 3 picos de Eu.*

Tabla 28

Muestra 5, se presentan altas cantidades porcentuales de europio.

Elemento	EDS 1		EDS 2	
	Peso % (Norm.)	Atómico %	Peso % (Norm.)	Atómico %
O	40.51	51.79	16.03	17.84
C	4.49	7.65	45.45	67.37
Si	23.34	17.00	4.38	2.77
Al	22.10	16.75	3.91	2.58
Na	7.32	6.52	8.97	6.94
Eu	2.23	0.30	21.27	2.49

El EDS 5 contiene una impresionante cantidad de europio superando el Al y Si, en la figura 97 el espectro del lactanido esta manifestado de la forma más evidente.

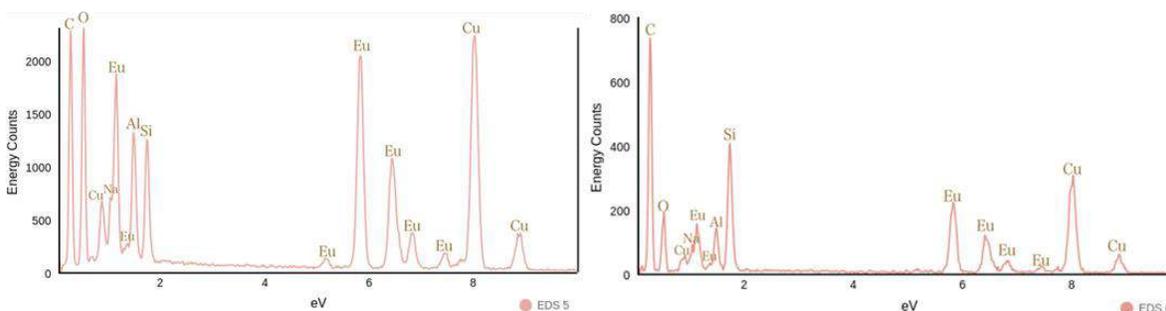


Figura 97 Composición EDS/TEM de la muestra 5 con presencia de altas concentraciones de europio.

El EDS 6 se ubica dentro de la formación redondeada de la figura 98, siendo además el área de estudio de la distancia interplanar.

Los resultados demuestran existe concentración de la tierra rara en la zona, teniendo un peso porcentual normativo del 45.80%; por lo cual es una evidencia clara del depósito de Europio en la zeolita. Las formaciones del lantánido parecen salirse de la estructura cristalina del mineral zeolítico. Su morfología de comportamiento redondeado propicia la visualización aislada de las partículas, su acomodo atómico dificulta la apreciación de planos.

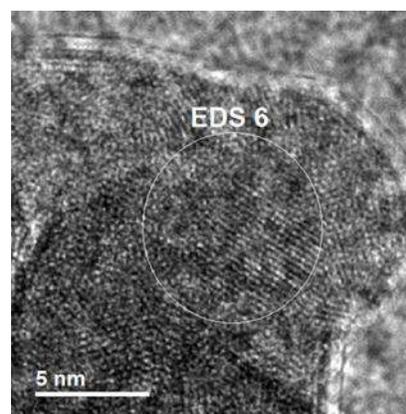


Figura 98 Imagen de alta resolución de la partícula alta cantidad de europio.

Muestra 7

Muestras de Zeolita A4 dopadas con 0.5 MOL de Nitrato de Europio y con tratamiento térmico de 400°C por 4 horas.

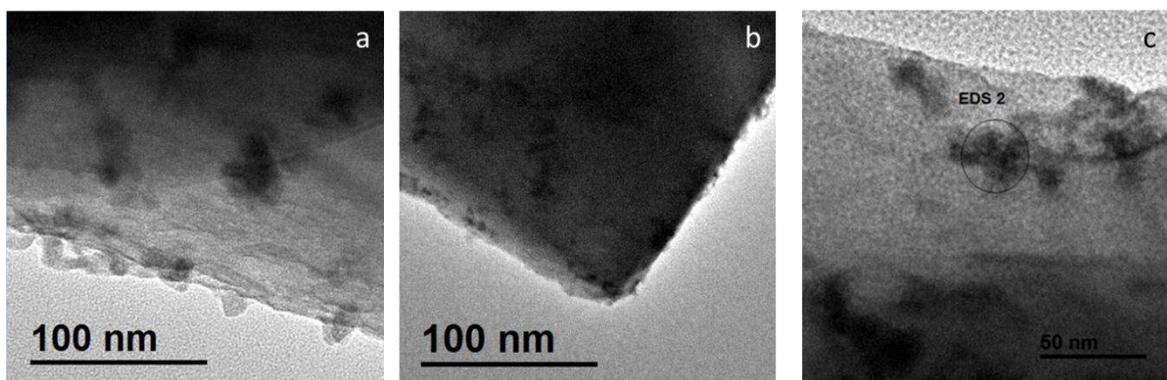


Figura 99 a) cristal de zeolita con deformaciones con longitud de 17 nm b) cristal de zeolita c) acercamiento a la deformación a la cual se le realizo análisis de EDS/TEM.

En la figura 99 se vislumbran cúmulos que aparecen en la superficie de la zeolita estos poseen una longitud aproximada a los 17 nm en ciertas áreas se contemplan como manchas que cubren la superficie, las cuales no se encontraban en la muestra 1. El EDS 2 es un análisis directo a un cúmulo oscuro (15 nm de radio) presente en la muestra, podría este comportamiento sugerir que se trata de un cúmulo que alberga Eu, cubierto por una capa ligera de la zeolita. Las cantidades que disminuyeron en el EDS 2, comparados al EDS 1, son Al, O, Si y Na (componentes principales de la zeolita), mientras que el elemento en aumento es el Eu.

Tabla 29

Muestra 7, datos de EDS/TEM, con presencia de Europio

Elemento	EDS 1		EDS 2	
	Peso % (Norm.)	Atómico %	Peso % (Norm.)	Atómico %
O	27.53	38.11	10.59	9.63
C	2.54	4.68	66.66	80.77
Si	26.78	21.20	8.71	4.52
Al	25.83	21.20	7.24	3.90
Na	15.12	14.57	0.99	0.62
Eu	2.19	0.32	5.81	0.56

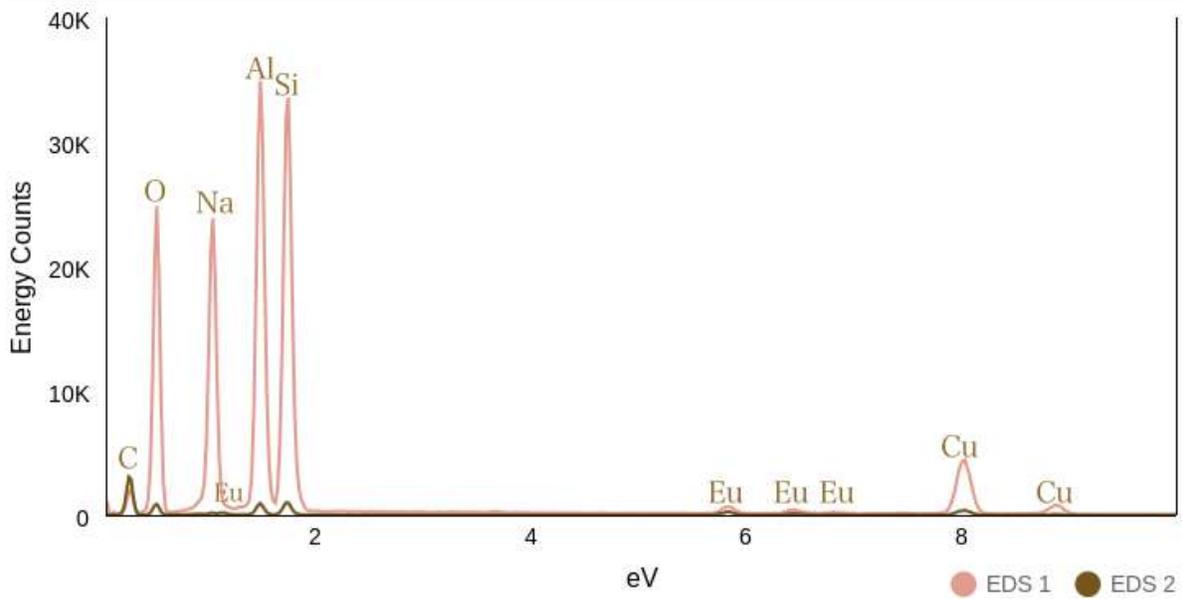


Figura 100 Composición EDS/TEM de la muestra 7 con presencia de bajas concentraciones de europio.

Chabazita

Muestra 8B

Muestra compuesta de Chabazita activada por 30 minutos con temperatura de 80°C, posee tratamiento térmico de 400°C (por 4 horas, administrado de una manera gradual).

En la figura 101 se observa el acomodo de las partículas de chabazita dentro de un cuadro de la rejilla de níquel, se contempla que las partículas poseen diversos tamaños por el contrario de la zeolita sintética. La muestra fue diluida en alcohol etílico para evitar la conglomeración de las partículas en una sola sección del cuadro.

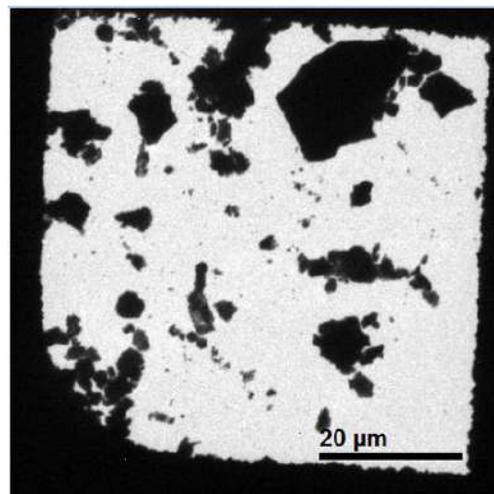


Figura 101 Acomodo de las partículas dentro de un cuadro de la rejilla.

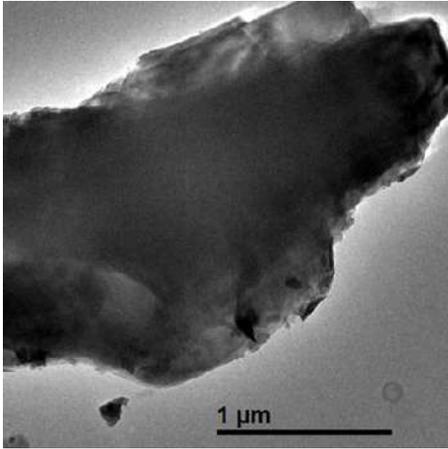


Figura 102 *Partícula de CHA.*

El fragmento más grande mide aproximadamente 20 micrómetros. En la figura 102 se observa la morfología de una partícula de chabazita, es un fragmento alargado con una longitud de su eje mayor cerca de 3 micrómetros, no posee una estructura definida, siendo amorfo, es un grano subangular.

Lugar de ubicación del primer resultado por EDS (figura 103), se observa la composición de la zeolita chabazita. Contiene varios iones de distintos elementos como Mg, Cu, Fe, Cl, Ti (que son diferentes a los cationes relacionados con su composición tales como Ca, K y Na), estos iones se relacionan por el origen natural de la zeolita. Con pequeños picos de Ni debido a la composición de la rejilla donde es portada la muestra. Los porcentajes de cantidad por la muestra se ilustran en la tabla 30.

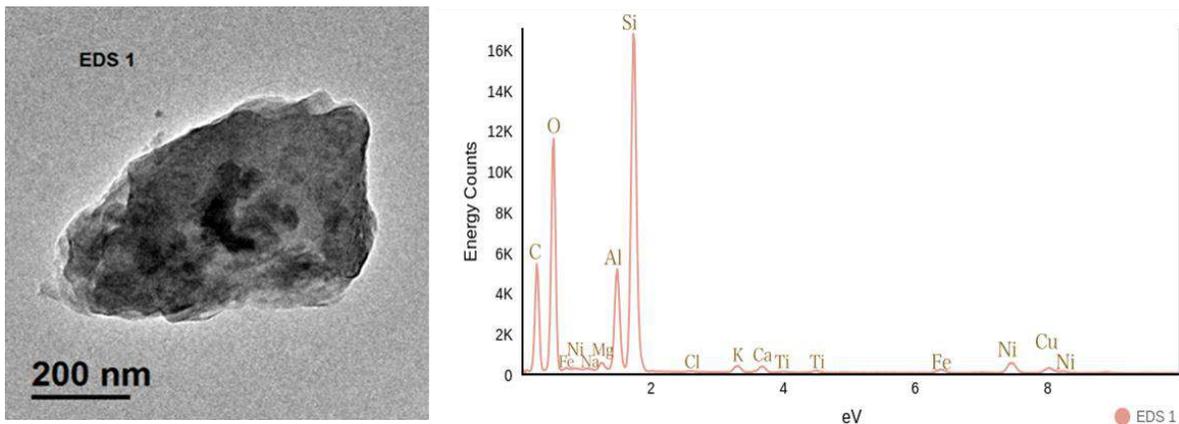


Figura 103 *Partícula de chabazita donde se tomó el análisis de EDS/TEM y su respectiva gráfica.*

Tabla 30
Muestra 8B análisis por EDS/TEM.

Elemento	EDS 1		EDS 2	
	Peso % (Norm.)	Atómico %	Peso % (Norm)	Atómico
O	41.19	55.78	33.49	47.49
Si	41.13	31.73	48.89	39.49
Al	11.68	9.38	11.84	9.96
Mg	0.83	0.74	0.77	0.72
Cu	1.71	0.58	2.25	0.80
K	1.03	0.57	0.92	0.54
Ca	1.01	0.55	1.18	0.67
Fe	0.85	0.33	0.41	0.17
Ti	0.33	0.15	0.15	0.07
Na	0.13	0.12	0.09	0.09
Cl	0.13	0.08	-	-

Comparando los resultado de EDS 1 y EDS 2, la cantidad de Cu y la presencia de Mg, O, Si, Mg, Fe y Ti disminuyó en el segundo. Los elementos que mantienen constantes en ambos son Al, Ca y Na. En esta partícula figura 104) no se encuentra Cl.

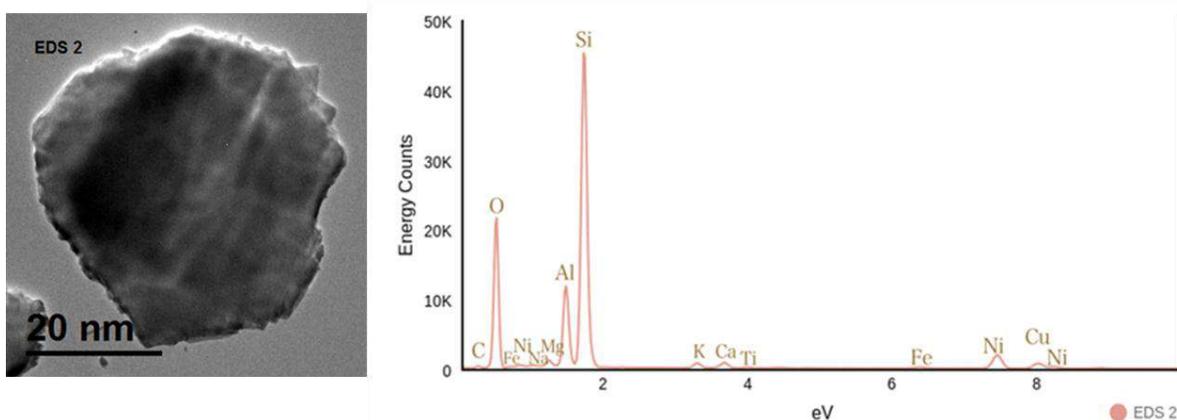


Figura 104 Partícula de chabazita donde se tomó el análisis de EDS/TEM y su respectiva gráfica.

Visualización de planos atómicos de la chabazita (figura 105), usando la transformada de Fourier se calcularon las distancias interplanares con un valor de 9.266 Å en el área que se muestra en el recuadro amarillo a la izquierda de la imagen (él de mayor tamaño) mientras que la distancia interplanar del recuadro rojo (recuadro más pequeño) es de 9.982 Å. El primer valor

concuenda de una manera bastante exacta al pico número uno con un valor de 9.28654 Å en 2 theta (°) 9.516 y con valor h, k, l (1, 0, 1), de la chabazita con fórmula química de $H_{20.5} Al_{3.41} Ca_{1.51} Na_{0.47} O_{34.25} Si_{8.59}$, de la carta cristalográfica con código de referencia 98-018-0468 que posee una densidad de 2 g/cm³ y un volumen de celda (10⁶ pm³) de 2428.35; folio ZC-Cu-1mM.

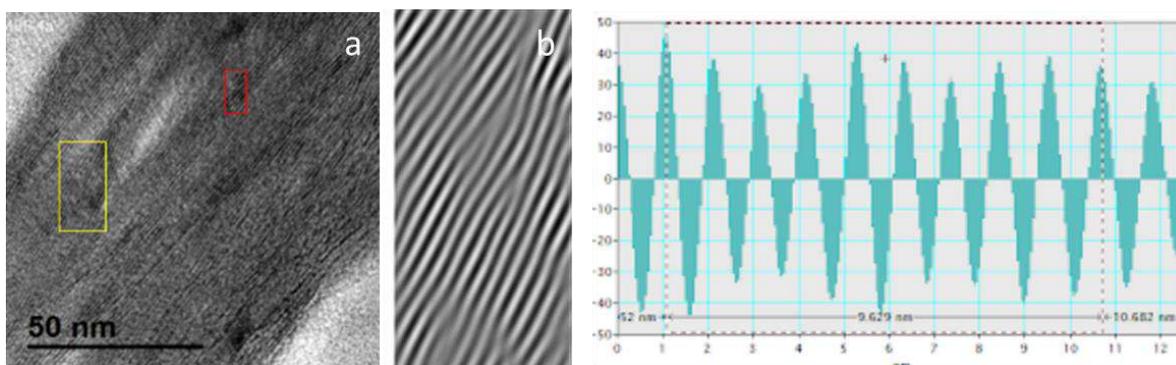


Figura 105 a) imagen a alta resolución del mineral donde se vislumbran sus planos atómicos; b) distancia interplanar vista por ITF. Y su respectiva grafica de la distancia interplanar de 9.266 Å.

La figura 106 posee una distancia interplanar menor a las anteriores, 5.308 Å, pero de igual manera que la imagen previa se ubica en la punta del fragmento de chabazita, pero concuerda con la misma carta cristalográfica en el pico número 4 de valor 5.52295 Å con h, k, l (0, 2, 1) en 2 theta de 16.035° e I de 38.3%.

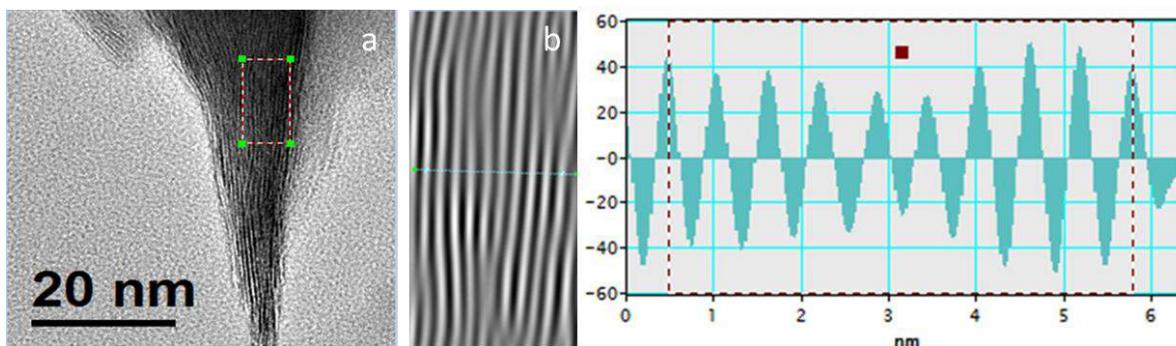


Figura 106 a) imagen a alta resolución del mineral donde se vislumbran sus planos atómicos; b) distancia interplanar vista por ITF. Y su respectiva grafica de la distancia interplanar de 5.308 Å.

Muestra 14

Morfología de las partículas de chabazita activada y dopada con nitrato de europio (0.5 Mol de $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$) y con un tratamiento térmico de 400°C . Estas muestras cambiaron su apariencia comparándolas con la muestra 7, visualizándose más conglomerados de consistencia grumosa.

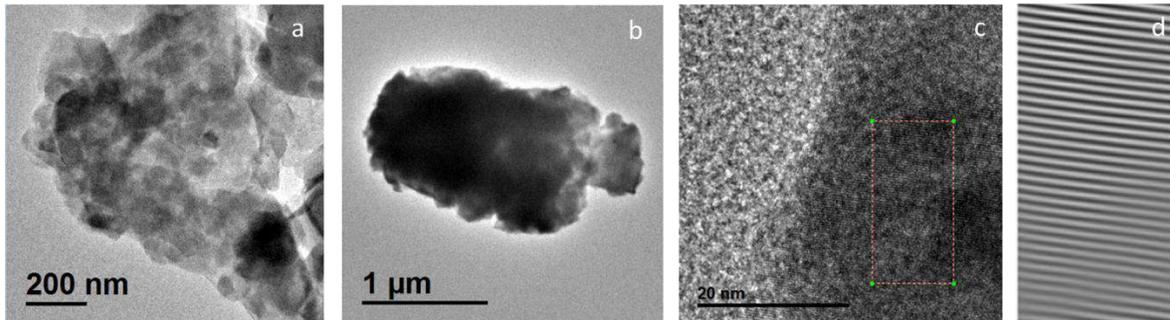


Figura 107 a) partícula de chabazita altamente deformada; b) cristal de chabazita de $2\mu\text{m}$ deformado; c) zona de planos atómicos donde se realizaron las mediciones; d) imagen resultante de las distancias interplanares por medio de la inversa de la transformada de Fourier.

El recuadro dentro de la figura 107-c corresponde al área analizada para obtener la distancia interplanar de la chabazita. La longitud medida con la inversa de la transformada de Fourier posee un valor de 10.925 nm de distancia interplanar, mientras que en otra sección del mismo mineral donde se visualizan cúmulos de lo que se cree que pertenece al material con europio da una distancia interplanar de 3.046 Å; la cual corresponde al pico número 16 con (h, k, l) de (3, 1, 2) con un valor de longitud entre planos atómicos de 3.04886 Å en la sección 2 theta de 29.269° e $I=0.4\%$, de la carta cristalográfica de la chabazita con código de referencia 98-003-4655, su fórmula química es $\text{H}_{26}\text{Al}_4\text{Ca}_2\text{O}_{37}\text{Si}_8$ con una densidad de 2.05 g/cm^3 y un volumen de celda de $2505.09 \times 10^6\text{ pm}^3$, del folio ZC-Cu-1mM.

En el primer análisis por EDS/TEM (Tabla 31) no se obtienen mediciones de Eu dentro de la composición, es común encontrar zonas donde no hay

presencia de la tierra rara. La falta de la tierra rara se estima a que los cúmulos, donde se encuentra la tierra rara, están cubierto por capas de zeolita por lo cual los datos de EDS/TEM se toman solo en la superficie sin lograr penetrar en el cúmulo, entonces la composición es similar a la muestra 8B.

Tabla 31

Muestra 14. Resultado de EDS 1 y 2. Sin presencia de Europio.

Elemento	EDS 1		EDS 2	
	Peso % (Norm.)	Atómico %	Peso % (Norm.)	Atómico %
O	33.31	43.31	34.20	41.56
Si	41.48	30.73	34.06	23.58
C	7.94	13.75	15.10	24.44
Al	12.42	9.58	10.07	7.25
Mg	0.98	0.84	1.45	1.16
K	0.86	0.46	0.83	0.42
Ca	1.39	0.72	0.78	0.38
Fe	1.40	0.52	3.51	1.22
Ti	0.23	0.10	0.00	0.00
Eu	0.00	0.00	0.00	0.00

Sin embargo, existen valores de Eu menores que los presentados en la zeolita sintética que esta acondicionada bajo los mismos parámetros (muestra 7), comparando los valores mayores encontrados 5.81 peso% en A4 que representa el doble de la chabazita (2.86 peso%). El valor de Cu no entra en el conteo ya que la rejilla de esta muestra es del mismo elemento.

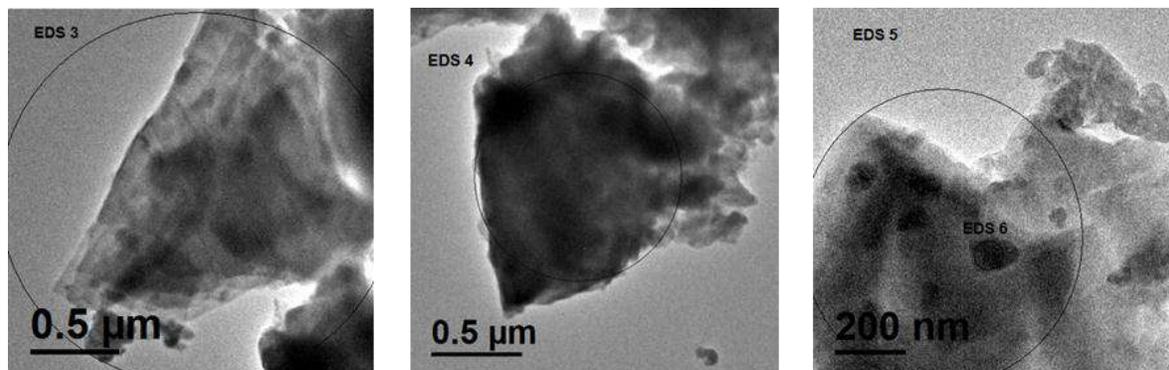


Figura 108 Representación de zonas más considerables de muestreo de EDS.

Tabla 32

Muestra 14, tercer y cuarto análisis considerable del mineral

Elemento	EDS 3		EDS 4		EDS 5		EDS 6	
	Peso % (Norm.)	Atómico %						
O	31.76	39.74	35.44	46.69	32.10	42.54	35.44	45.25
Si	37.28	26.57	39.26	29.46	41.66	31.45	44.08	32.06
Al	9.35	6.94	11.73	9.16	12.20	9.58	10.07	7.62
Mg	1.70	1.40	1.25	1.09	0.53	0.46	0.60	0.50
K	1.14	0.58	1.70	0.92	1.05	0.57	0.25	0.13
Ca	0.69	0.35	1.26	0.66	1.17	0.62	0.64	0.33
Fe	2.36	0.85	1.25	0.47	0.37	0.14	0.45	0.16
Ti	0.20	0.09	0.17	0.07	-	-	-	-
C	13.97	23.28	6.40	11.23	8.07	14.24	8.17	13.90
Eu	1.54	0.20	1.48	0.21	2.86	0.40	0.30	0.04

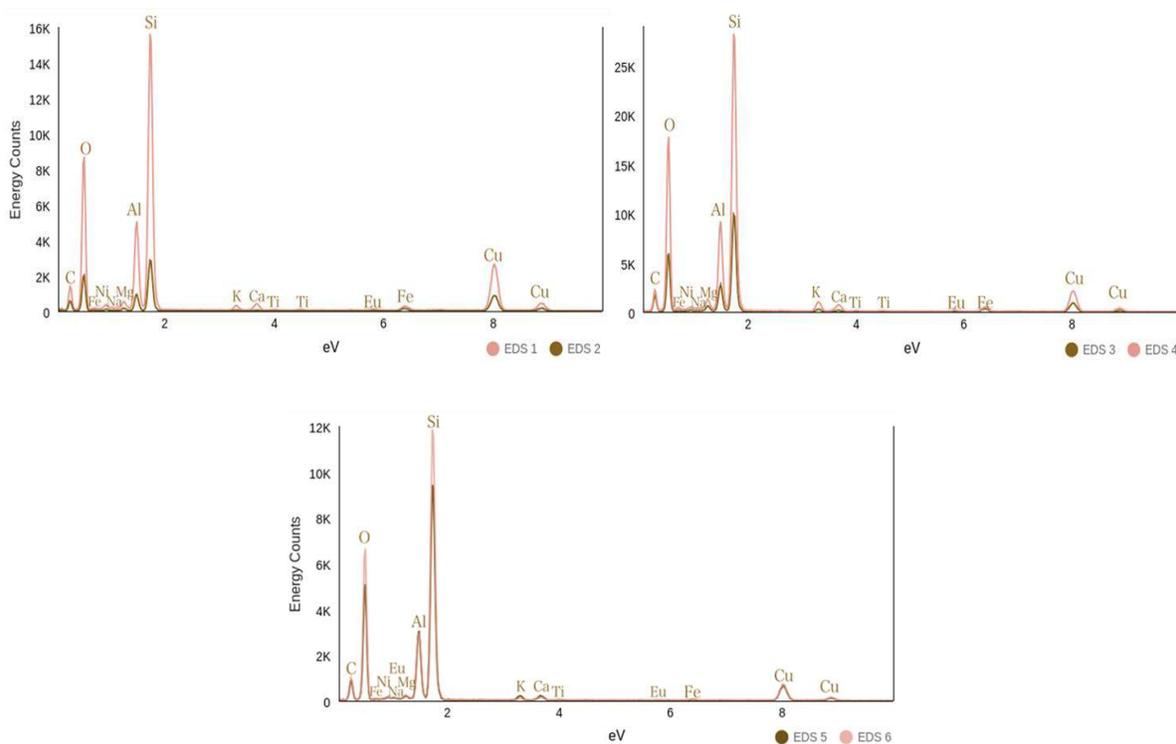


Figura 109 Composición EDS/TEM de la muestra 14 con presencia de bajas concentraciones de europio.

Conclusión

Los cuerpos zeolíticos del depósito La Palma del municipio de Divisaderos, en Sonora Central se relacionan con el evento tectónico Basin & Range (Cenozoico), se ubican en una cuenca tipo graben delimitada por fallas normales. Las zeolitas se encuentran depositadas sobre una secuencia lagunar conformada de lutitas, lodolitas y limolitas, en dos capas blancas opacas intercaladas con tobas, se observan dos estratos de zeolitas el superior de 70 cm y el inferior de aproximadamente 30 cm; son producto de alteración de vidrios volcánicos, poseen un echado de 10° SW.

Los resultados del microscopio electrónico de barrido incorporado con un EDS demuestra que el tipo de zeolita predominante es Chabazita, adicionalmente los resultados de la difracción de rayos X indican los porcentajes de composición (chabazita al 73% y Clinoptilolita al 27%), además de exhibir al Ca como el catión más abundante. La zeolita de La Palma muestra una ligera contaminación por Ti, Cu y Cl, en concentraciones menores al 3%. La muestra MSEM-1 y Z, las que poseen el más alto grado de cristalización, siendo preferibles para realizar estudios.

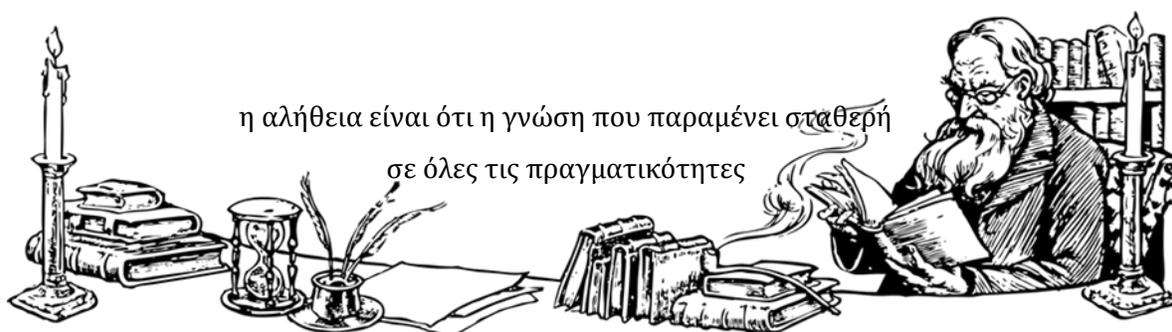
Los resultados del análisis de PL reflejan que las muestras sintéticas tratadas con una temperatura menor (50°C) exhiben una mayor intensidad de emisión en la mayoría de los picos característicos del Eu mientras que en las muestras naturales se obtienen picos de intensidad mayor con las de tratamiento térmico de 400°C (confirmado por el estudio de XRD, donde se observa de manera similar que las muestras de zeolitas sintéticas con que poseen picos con mayores intensidades son las de tratamiento térmico menor y en las zeolitas naturales son las de 400°C). En ambas, los picos más definidos pertenecen al europio trivalente. La chabazita posee intensidades de

luminiscencia mayores a la A4, pero se pierden picos que representan saltos de niveles de energía debido a su origen natural (falta de cristalización o por las impurezas contenidas). Los picos observados en la zeolita tipo LTA son más estrechos que indican que el europio trivalente es más puro.

En imágenes de SEM de los cristales de zeolita A4 se presentan en forma cúbica, aglomerados entre ellos, todos con un hábito euhedral, solamente algunos presentan un ligero redondeamiento en las aristas. Los resultados de SEM/EDS indican que la chabazita presenta vetillas donde se exhibe una mayor concentración de Mg, Fe y K, son de formas variadas (subhedrales y euhedrales) destaca el aspecto físil continuando los prismáticos además de contar con zonas donde se visualizan partículas euhedrales cúbicas.

Los análisis por espectroscopia de Raman confirman que es una chabazita cálcica que posee cristales incoloros romboédricos, correspondiente a la formula química de $(Ca_{0.58}K_{0.23}Na_{0.03})_{\Sigma=0.84} (Si_{4.58}Al_{1.42})_{\Sigma=6} O_{12} \cdot 4.74H_2O$ con el láser de 532 nm sin orientación, a su vez revelan la presencia de minerales artefactos que reflejan las impurezas de su naturaleza sedimentaria.

Los resultados del análisis micro-estructural con TEM demuestra la presencia de europio en todas las muestras dopadas con Europio, en algunos casos los congregados de Eu se visualizan cubiertos por una ligera capa de zeolita, por lo cual se puede decir que la tierra rara se encuentra adherida a la estructura de la zeolita. Las zeolitas sintéticas presentan una mayor cantidad de depósitos de europio que la zeolita natural.



Bibliografía y Referencias



- Alfa Aesar** (2016). *CAS EFl (Código de advertencia a la salud CAS del fluoruro de Europio)*, ficha de datos de seguridad. Extraído el 15 de Julio, 2017. Página web: <https://www.alfa.com/es/content/msds/spanish/88181.pdf>
- Aysan, H., Edeballi, S., Ozdemir, C., Karakaya, M. & Karakaya, N.** (2016). *Use of chabazite, a naturally abundant zeolite, for the investigation of the adsorption kinetics and mechanism of methylene blue dye*. *Microporous and Mesoporous Materials*, 235, 78-86.
- Baerlocher, C., McCusker, L. , & Olson, D.** (2007). *Atlas of zeolite framework types*: Elsevier.
- Belandria, M.** (2009). *Zeolitas*. Consultado en Julio 31, 2017. Página electrónica: <http://slideplayer.es/slide/3793685/>
- Bosch, P., & Schifter, I.** (1997). *Zeolita, una piedra que hierve. Síntesis De Una Zeolita*. Consultado en Agosto 7, 2017. Extraído de la página electrónica con dirección: http://bibliotecadigital.ilce.edu.mx/sites/ciencia/volumen1/ciencia2/55/htm/sec_4.html
- Castellar, G., Angulo, E., & Cardozo, B.** (2014). *"Transesterification vegetable oils using Heterogeneous catalysts"*, *Prospect*, Vol 12, N° 2, 90-104, 2014.
- Cuevas, R.** (2009). *Catalizadores Clasificación*. Extraído el 15 de Julio, 2017. Página web: http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/clasificacioncatalizadores_6456.pdf
- Corma, A.** (2003). *State of the art and future challenges of zeolites as catalysts*. *Journal of catalysis* Vol. 216, páginas 298–312. Elsevier Science (USA).
- De La O-Villanueva, M.,** (1993). *Sedimentología y petrografía de la Formación Báucarit (Mioceno) en la cuenca de Tonichi-La Dura, Sonora, México*. Tesis Maestría, Facultad de Ciencias de la Tierra, Universidad Autónoma de Nuevo León, Linares, N.L., 64 p.
- Duan, T., Nakano, T., & Nozue, Y.** (2007). *Magnetic and optical properties of Rb and Cs clusters incorporated into zeolite A*. *e-Journal of Surface Science and Nanotechnology*, 5, 6-11.

- Dumble, E.** (1900). *Notes on the Geology of Sonora, México*: Am.Inst. mine.eng.tr.kgl.ar.
- Dyer, A., & Zubair, M.** (1998). *Ion-exchange in chabazite. Microporous and Mesoporous Materials*, 22(1), 135-150.
- Felisa, S.A. DE C.V.** (2014). *Instructivo de Operación para Muflas*. Extraído el 15 de Julio, 2017. Página web: <http://www.felisa.com.mx/2014/instructivos/mufla.pdf>
- Florencia, M.** (2012). *Estudio de zeolitas procedentes de depósitos argentinos. Aspectos tecnológicos que posibiliten su aplicación en agroindustria y contralor ambiental*, tesis doctoral. Universidad Nacional de la Plata, Facultad de Ciencias Exactas, Departamento de Química. Directora: Dra. Irma Lia Botto.
- Flores, M., Pérez, R., Aceves, R., Sotelo, M., & Ramírez, R.** (2005). *Structural and photoluminescent properties of EuF 3 nanoparticles in zeolite A*. Solid state communications, 136(11), 567-571.
- Garcés, I. & Vergara, V.** (2010). *Zeolita. Materiales Industriales, Todo lo que mires está compuesto de ello*. Pág. 3. Consultado en agosto, 2017. Extraído de la página web: www.scielo.cl/fbpe/img/bscq/v47n2/186.f3a.gif
- GeoDracky** (2005). *Neontología*. Consultado en Agosto 9, 2017. Página web: <http://geodracky.blogspot.mx/2005/08/>
- González, C., Valencia, V., López, M., Bellon, H., Valencia, M. y Calmus, T.** (2010). *Arizpe sub-basin: A sedimentary and volcanic record of Basin and Range extension in north-central Sonora, Mexico*: Revista Mexicana de Ciencias Geológicas, V. 27, No.2, p. 292-312.
- Goursot, A., Coq, B., & Fajula, F.** (2003). *Toward a molecular description of heterogeneous catalysis: transition metal ions in zeolites*. Journal of Catalysis, 216(1), 324-332.



Grijalva, F. y Roldán, J. (1998). *An overview of the Cenozoic tectonic and magmatic evolution of northern Sonora, northwestern Mexico*: Revista Mexicana de Ciencias Geológicas, V.15, No.2, p. 145-156.

Gschneidner, K. Jr. (2011). *The Rare Earth Crisis— The Supply/Demand Situation for 2010–2015*. Consultado en Agosto 11, 2017. Página

electrónica: <http://www.sigmaaldrich.com/technical-documents/articles/materials-science/rare-earth-crisis.html>

Iglesias, J. (2014). *CHABASITA, CHABAZITA o CABASITA*. Consultado en Julio 31, 2017. Página electrónica: <http://presentacionespp.blogspot.mx/2014/12/chabasita-chabazita-ocabasita.html>

Inafed (2010). *Divisaderos*. Consultado en febrero de 2018. Recuperado de la página web: <http://www.inafed.gob.mx/work/enciclopedia/EMM26sonora/municipios/26024a.html>

INEGI (2011). *Mapa de Regiones Hidrológicas*. Consultado en junio de 2018. Extraído de: <https://web.archive.org/web/20120308152356/http://mapserver.inegi.org.mx/geografia/espanol/estados/son/rh.cfm?c=444&e=24>

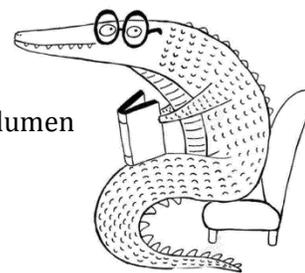
Instituto de Tecnologías Educativas (2017). *Procesos petrogenéticos y alteración de las rocas superficiales, Ambiente metamórfico, tipos de metamorfismo*. Consultado en Agosto 16, 2017. Consultado en la página electrónica (ciberpágina, página web): <http://recursos.cnice.mec.es/biosfera/alumno/1bachillerato/petrogeneticos/contenido4.htm>

Jv Stem (2016). *Aplicaciones agrícolas de las zeolitas. Minerales y rocas industriales*. Consultado el 5 de Agosto del 2017. Extraído de la página electrónica de dirección: <https://www.slideshare.net/MartnBlzquez/aplicaciones-agricolas-de-las-zeolitas>

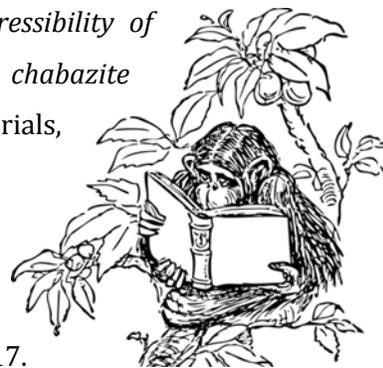
Kazansky, V. (2003). *Localization of bivalent transition metal ions in high-silica zeolites with the very broad range of Si/Al ratios in the framework probed by low-temperature H₂ adsorption*. *Journal of Catalysis*, 216(1), 192-202.

King, R. (1939). *Geolical Reconnaissance in Northern Sierra Madre Occidental of Mexico*. *Geol. Of America*. Vol 50. No. 11. R. 1625-1723.

La Iglesia, A. (1989). *Diagrama de estabilidad de zeolitas. I. Zeolitas en ambientes confinados alcalinos*. *Estudios geológicos*, Volumen 45, páginas: 267-277.



Leardini, L., Quartieri, S., & Vezzalini, G. (2010). *Compressibility of microporous materials with CHA topology: 1. Natural chabazite and SAPO-34*. *Microporous and Mesoporous Materials*, 127(3), 219-227.



Lenntech B. (2017). *Propiedades químicas del Europio - Efectos del Europio sobre la salud - Efectos ambientales del Europio*. Consultado el 15 de Julio, 2017.

Página web: <http://www.lenntech.es/periodica/elementos/eu.htm#ixzz4oA3PSOMk>

Loaiza, J. (2014). *Microscopia Electronica de Barrido - SEM (EDS / EDX)*. Consultado en noviembre 2017, recuperado de: https://prezi.com/gn3pbslivnv_/microscopia-electronica-de-barrido-sem-eds-edx/

Mandarino, J. y Williams, S. (1961). *Five new minerals from Moctezuma, Sonora, Mexico*: *Science*, v. 133, p. 2017.

Martínez, Andrés. (2015). *Relieve de México: Regiones o Provincias Fisiográficas*. Para Todo México. Consultado en febrero del 2018. Extraído de la página electrónica: <http://www.paratodomexico.com/geografia-de-mexico/relieve-de-mexico/provincia-sierra-madre-occidental.html>

McDowell, F., y Clabaugh, S., (1979), *Ignimbrites of the Sierra Madre Occidental and their relation to the tectonic history of western Mexico*, in Chapin, C.E., and Elston, W.E., eds., *Ash-flow tuffs: Geological Society of America Special Paper 180*, p. 113–124.

McDowell, F. y Keizer, R. (1977). *Timing of mid-Tertiary volcanism in the Sierra Madre Occidental between Durango City and Mazatlán, Mexico*: *Geological Society of America Bulletin*, 88, 1479-1487.

McDowell, F., Roldán, Q., Amaya, M. y González, C. (1994). *The Tarahumara Formation a neglected component of the Laramide magmatic arc in Sonora*: *GEOS, Boletín de la Unión Geofísica Mexicana*, Epoca II, 12(5), 76.

Monreal, R. y Longoria, J. (1999). *A revision of the Upper Jurassic and Lower Cretaceous stratigraphic nomenclature for the Chihuahua trough, north-central Mexico: implications for lithocorrelations*. In: Bartolini, C., Wilson, J., and Lawton T. (eds.),

Mesozoic Sedimentary and Tectonic History of North-Central Mexico: Boulder, Colorado, Geological Society of America Special Paper 340, 69-92.

Montenegro, T., & Vattuone, M. (2008). *Asociaciones minerales de muy bajo grado metamórfico vinculadas a alteración hidrotermal, sudoeste de Trevelin, Chubut, Argentina*. *Revista mexicana de ciencias geológicas*, 25(2), 302-313.

Ortega, G., Mercado, E. R. A., & Arrieta, B. (2014). *Transesterificación de aceites vegetales empleando catalizadores heterogéneos*. *Prospectiva*, 12(2), 90-104.



Paz, F. (1987). *Geología de los campos basálticos de Moctezuma y Huépari, Moctezuma, Sonora*: Hermosillo, Universidad de Sonora, Departamento de Geología, tesis profesional, 57 p. (inérita).

Pino, F. (2017). *Características del europio*. Consultado el 7 de Julio, 2017. Página web: <http://www.vix.com/es/btg/curiosidades/4913/caracteristicas-del-europio>

PCE Deutschland GmbH (2017). *Agitador magnético*. Consultado en Agosto 9, 2017. Página web: https://www.pce-instruments.com/espanol/laboratorio/instrumento-de-laboratorio/agitador-magnetico-kat_150333_1.htm

Rengifo, J. (2009). *Guía para la Redacción de un Informe de Laboratorios*. Universidad Simón Bolívar, Departamento de Conversión y Transporte de Energía, Laboratorio de Conversión de Energía. Sartenejas, Municipio Baruta, Estado Miranda, Venezuela. Consultado el 15 de Julio, 2017. Extraído de la página electrónica de dirección: <http://prof.usb.ve/bueno/Laboratorio/Informe%20de%20laboratorio.pdf>

Rodas, M. (2011). *Zeolitas. Tectosilicatos-6 Zeolitas*. Páginas 27.

Robles, Y. (2006). *Ing. De Ejecución en Minas. SEPARACION POR GRAVEDAD*. Consultado en Julio 30, 2017.

Robson, R., y Petter, K. (2001). *Verified Syntheses of Zeolitic Materials* (segunda edición). Syntheses Commission of the International Zeolite Association. Amsterdam, London, N.Y., Oxford, Paris, Shannon y Tokyo: Elsevier.

Roldán, J., y McDowell, F. (1992). *The Báucarit Formation in the Rio Yaqui area, municipality of Onavas, Sonora*, in Clark, K. F., Roldán-Quintana, J., and Schmidt, R. H., eds., *Geology and mineral resources of the northern Sierra Madre Occidental, México: El Paso Geological Society 1992 Field Conference Guidebook*, p. 223–228.

Sanchez, T. (2011). *Petrografía y petrología metamórfica*. Páginas 28.

Sigma-Aldrich Co. LLC (2017). *207918 ALDRICH - Europium (III) nitrate pentahydrate*. Consultado el primero de Agosto del 2017. Extraído de la página electrónica: <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/207918?lang=es®ion=MX>

Teruggi, M. & Andreis, T. (1963) *Revisión de las zeolitas con especial referencia a su importancia sedimentológica*. Revista de asociación geológica Argentina. División de Mineralogía y Petrografía, Museo de la Plata. Tomo XVIII, No. 1-2 (Enero-junio), págs. 73-95.

Torracca, E., Galli, P., Pansini, M., & Colella, C. (1998). *Cation exchange reactions of a sedimentary chabazite. Microporous and Mesoporous Materials*, 20(1), 119-127.

TP - Laboratorio Químico (2017). *Agitador Magnético*. Consultado en Agosto 9, 2017. Página web: <https://www.tplaboratorioquimico.com/laboratorio-quimico/materiales-e-instrumentos-de-un-laboratorio-quimico/agitador-magnetico.html>

Travkina¹, O. S., Kutepov B. I. & Pavlov, M. L. (2013). *Studies of the Solid - Liquid Phase Mass Transfer during the LTA type Zeolite Crystallization from Metakaolin*. Institute of Petrochemistry and Catalysis of RAS, Ufa, Russia. Science and Education Publishing Co. Ltd. Consultado el 10 de Agosto del 2017. Extraído de la página electrónica: <http://pubs.sciepub.com/jmpc/1/1/1/index.html>

Universidad Andrés Bello (2015). *Microscopia Electrónica de Barrido con detector EDS (SEM-EDS)*. Consultado enero 2018, recuperado de: <http://quimica.unab.cl/laboratorio-de-analisis-de-solidos-las/informacion/fundamentos-teoricos/microscopia-electronica-de-barrido-con-detector-eds-sem-eds/>

Universitat politecnica de Valencia (2012). *Microscopía electrónica de transmisión*. Consultado en octubre 2017. Extraído de:



Valencia, M., (2007). *Los Batolitos de Sonora: Investigación y Ciencia*, Diciembre 2007, p. 42-49.

Valencia, M., Ruiz, J., Barton, M., Patchett, P., Zürcher, L., Hodkinson, D. y Roldán, J., (2001). *A Chemical and Isotopic Study of the Laramide Granite Belt of Northwestern Mexico: Identification of the Southern Edge of the North American Precambrian Basement: Geol. Soc. Am. Bull.*, V. 113, p. 1409-1422.

Vattune, M., Leal, P., Crosta, S., Berbeglia, Y., Gallegos, E., y Martínez, C. (2008). *Paragénesis de zeolitas alcalinas en un afloramiento de basaltos olivínicos amigdaloides de Junín de Los Andes, Nauquén, Patagonia, Argentina*. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, v. 25, núm. 3, p. 483-493.

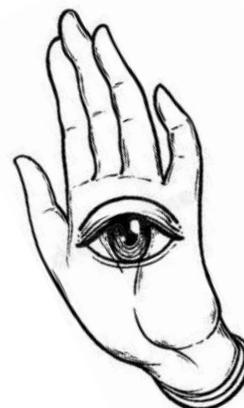
Xiao, F.S. & Meng, X. (2016). *Zeolite in sustainable chemistry, synthesis, characterization and catalytic applications*. Heidelberg, N.Y., Dordrecht, London: Springer.

Yang, X., Zhao, X., Xiao, J., Fan, Q., Yang, R., & Yu, L. (2017). *High silica zeolite Phi, a CHA type zeolite with ABC-D6R stacking faults*. *Microporous and Mesoporous Materials*, 248, 129-138.

Yareth Químicos Ltda (2015). *MODELOS CIMAREC-THERMO SCIENTIFIC*. Bogotá, Colombia. Consultado en Agosto 4, 2017. Extraído de la página electrónica de dirección: http://yarethquimicos.com/Agitador_magnetico_con_calentamiento_Serie_CIMAREC_THERMO_SCIENTIFIC_Yareth_Quimicos_Ltda.html



Ευχαριστώ
Χάρηκα που τα είπαμε
Τα λέμε αργότερα



Anexo: Tablas de Muestras

Muestras de Síntesis

Tabla 33

Claves de la Serie 1 (A4)

Clave	Nombre	Descripción
1	YP - Z	<i>Referencia</i>
2	YP - Z1 A	<i>Con 0.00848 gr Eu (NO₃)₃ o bien 0.001 mol Eu (NO₃)₃ con tratamiento térmico a 50°C.</i>
3	YP - Z1 B	<i>Con 0.00848 gr Eu (NO₃)₃ o bien 0.001 mol Eu (NO₃)₃ con tratamiento térmico a 400°C.</i>
4	YP - Z2 A	<i>Con 0.0428 gr Eu (NO₃)₃ o bien 0.05 mol Eu (NO₃)₃ con tratamiento térmico a 50°C.</i>
5	YP - Z2 B	<i>Con 0.0428 gr Eu (NO₃)₃ o bien 0.05 mol Eu (NO₃)₃ con tratamiento térmico a 400°C.</i>
6	YP - Z3 A	<i>Con 0.848 gr Eu (NO₃)₃ o bien 0.1 mol Eu (NO₃)₃ con tratamiento térmico a 50°C.</i>
7	YP - Z3 B	<i>Con 0.848 gr Eu (NO₃)₃ o bien 0.1 mol Eu (NO₃)₃ con tratamiento térmico a 400°C.</i>

Tabla 34

Claves de la serie 2 (CHA).

Clave	Nombre	Descripción
8	YP - C	<i>Referencia, chabazita natural sin activar.</i>
8.A	YP- Ca	<i>Referencia, chabazita activada sin tratamiento térmico.</i>
8.B	YP - Cat	<i>Referencia, chabazita activada con tratamiento térmico de 400°C para secado.</i>
9	YP - C1 A	<i>Con 0.00848 gr Eu (NO₃)₃ o bien 0.001 mol Eu (NO₃)₃ con tratamiento térmico a 50°C.</i>
10	YP - C1 B	<i>Con 0.00848 gr Eu (NO₃)₃ o bien 0.001 mol Eu (NO₃)₃ con tratamiento térmico a 400°C.</i>
11	YP - C2 A	<i>Con 0.0428 gr Eu (NO₃)₃ o bien 0.05 mol Eu (NO₃)₃ con tratamiento térmico a 50°C.</i>
12	YP - C2 B	<i>Con 0.0428 gr Eu (NO₃)₃ o bien 0.05 mol Eu (NO₃)₃ con tratamiento térmico a 400°C.</i>
13	YP - C3 A	<i>Con 0.848 gr Eu (NO₃)₃ o bien 0.1 mol Eu (NO₃)₃ con tratamiento térmico a 50°C.</i>
14	YP - C3 B	<i>Con 0.848 gr Eu (NO₃)₃ o bien 0.1 mol Eu (NO₃)₃ con tratamiento térmico a 400°C.</i>

Muestras de Campo

Tabla 35

Claves de la serie 2 (CHA).

Clave	Análisis	Descripción
C	-	<i>Muestra de la porción sur del afloramiento.</i>
D	-	<i>Muestra de la porción sur del afloramiento.</i>
M	XRD	<i>Muestra de la porción nordeste del afloramiento.</i>
N	XRD	<i>Muestra de la porción nordeste del afloramiento.</i>
Z	XRD	<i>Muestra de la porción nordeste del afloramiento.</i>
MSEM-1	XRD, SEM, E. RMN.	<i>Muestra de chabazita fresca, homogénea.</i>
MSEM-2	SEM	<i>Muestra de chabazita fresca con vetillas (heterogénea).</i>