



Universidad Michoacana de
San Nicolás de Hidalgo

Instituto de Investigaciones Metalúrgicas

“Caracterización y posibles Aplicaciones de los
yacimientos de Diatomitas de la Región de Cuitzeo
Michoacán, México”

Tesis

Para obtener el grado de Maestro en Ciencias
Con especialidad en Metalurgia y Ciencias de los Materiales

Presenta

Inq, Químico Nefalí Razo Pérez

Asesora

Dra. Isabel Israde Alcantara

Coasesor

Dr. Víctor H. Garduño Monroy

Morelia, Mich. Marzo 2007



Dedicatoria:

Este trabajo se lo dedico a mis padres que me han apoyado incondicionalmente en mis grandes tropiezos . . .

Gracias
(Ex todo Corde)

Agradecimientos:

Creo que no hay las suficientes palabras para agradecer a las personas que han colaborado en esta tesis.

Un agradecimiento especial a la Dra. Isabel Israde Alcantara por apoyarme en el desarrollo de este trabajo, además de permitirme ser su alumno y amigo.

Agradezco a los Doctores:

Víctor Hugo Garduño Monroy

Jasinto Robles Camacho

Mikhail Ostrooumov Fink

Juan Zárate Medina

Ma. Eugenia Contreras García

Gerardo Rosas Trejo

Y al M. en C. Enrique Contreras López

Por su gran aporte de conocimientos y comentarios a esta tesis.

También agradezco extensamente a los técnicos:

Sra. Victoria Luque Valdivia

Ing. Francisco Solorio González

M. en C. Olivia Aguilar Yépez

Sin ellos muchos de los análisis no hubieran sido posibles

Finalmente a mis compañeros que me han dado todo su apoyo en este trabajo:

Rigoberto, Pepe, Gabriel, Yobanny, Rodrigo, Omar y Joel.

INDICE GENERAL

INDICE GENERAL	I
INDICE DE FIGURAS	IV
INDICE DE TABLAS	VII
RESUMEN	I
INTRODUCCION	3
OBJETIVOS	4
JUSTIFICACION	4
<u>CAPITULO 1</u> ANTECEDENTES	5
1.1 Naturaleza de las tierras diatomáceas	5
1.2 Usos de las tierras diatomáceas	6
1.3 Estudios realizados de diatomitas	7
1.4 Producciones mundiales	8
1.5 Metodología de estudio	9
<u>CAPITULO 2</u> DESCRIPCION DEL AREA DE ESTUDIO	11
2.1 Geología Regional	11
2.2 Geología Local	13
2.3 Localización del área de estudio	15
2.4 Descripción litológica de las columnas, espesores y volúmenes de yacimientos	18
<u>CAPITULO 3</u> DESARROLLO EXPERIMENTAL	22
3.1 Preparación de muestras y condiciones de análisis para DRX.	22
3.2 Preparación de muestras para espectroscopia de infrarrojo	22
3.3 Preparación de muestras para análisis térmico.	23
3.4 Preparación de muestras para FRX	23
3.5 Preparación de muestras para coulometría	23
3.6 Preparación de muestras para densidad y porosidad efectiva	23
3.7 Preparación de muestras para área superficial específica.	24
3.8 Preparación de muestras para determinación de tamaño de partícula.	24
3.9 Preparación de muestras para MEB.	25

<u>CAPITULO 4</u>	ANALISIS Y DISCUSION DE RESULTADOS	26
4.1	Estructura	26
4.1.1	Resultados de la descripción litológica de las columnas, espesores y volúmenes de yacimientos	26
4.1.2	Difracción de rayos X	29
4.1.3	Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier	33
4.1.4	Análisis térmico	42
4.2	Análisis químicos	48
4.2.1	Análisis químico elemental	48
4.2.2	Análisis de carbono orgánico e inorgánico	49
4.3	Propiedades fisicoquímicas	51
4.3.1	Densidad	51
4.3.2	Porosidad	53
4.3.3	Area superficial específica.	53
4.4	Análisis granulométrico y morfológico	55
4.4.1	Determinación de tamaño de partícula	55
4.4.2	Morfología	59
<u>CAPITULO 5</u>	ANALISIS SEMICUANTITATIVOS	62
5.1	Análisis semicuantitativo por difracción de rayos x (estándar interno)	62
5.2	Análisis semicuantitativo por estequiometría.	66
5.3	Análisis semicuantitativo por imágenes	69
5.4	Resultados de análisis semicuantitativos	72
<u>CAPITULO 6</u>	PROPUESTAS DE EXPLOTACION Y LIMPIEZA DE DIATOMITAS	74
6.1	Métodos de explotación y limpieza de diatomitas	74
6.2	Propuestas de separación de arcillas del material diatomáceo	76
6.3	Análisis de evolución térmica de las diatomitas de la región de Charo y cavas	77
<u>CAPITULO 7</u>	CONCLUSIONES	80
7.1	Caracterización de yacimientos	80
7.2	Aplicaciones para las diatomitas de la región	81
7.3	Propuesta de explotación y limpieza de diatomitas	82

<u>BIBLIOGRAFIA</u>	83
<u>ANEXO.</u>	87
A.1 Principios teóricos en las técnicas de caracterización utilizadas	88
A.1.1 Estructura	88
A.1.2 Difracción de rayos X (DRX).	91
A.1.3 Espectroscopia de infrarrojo (EIR).	94
A.1.4 Análisis termogravimétrico (ATG) y térmico diferencial (ATD).	97
A.1.5 Análisis de carbono orgánico e inorgánico	98
A.2 Propiedades fisicoquímicas	99
A.2.1 Fundamentos teóricos de densidad y picnómetros	99
A.2.2 Porosidad efectiva	102
A.2.3 Area superficial específica	103
A.2.4 Determinación de tamaño de partícula.	106
A.2.5 Morfología del material.	107

INDICE DE FIGURAS.

CAPITULO 1

Figura 1. Diatomea Central. 5
 Figura 2. Diatomea Penal 5
 Figura 3. Estructuras de poros en diatomeas. 6
 Figura 4. Parte de los usos de las tierras diatomáceas. 7

CAPITULO 2

Figura 5. Esquema donde se observan las grandes provincias tectónicas del Estado de Michoacán 11
 Figura 6. Mapa Geológico y Estructural del Estado de Michoacán. 12
 Figura 7. Distribución de Paleolagos de Michoacán 12
 Figura 8. Sistema de Fallas en el lago de Cuitzeo 13
 Figura 9. Localización de la cuenca de Charo 14
 Figura 10. Distribución del paleolago de Cuitzeo 14
 Figura 11. Localización de las estaciones de muestreo en los yacimientos de diatomita al noreste de Morelia 17
 Figura 12. Estación 1 “La Goleta” 18
 Figura 13. Estación 2 “Charo” 19
 Figura 14. Estación 3 “Basurero Charo” 19
 Figura 15. Estación 4 “El Pino” 19
 Figura 16. Estación 5 “Las Lomas” 21
 Figura 17. Estación “Cavas” 21

CAPITULO 3

Figura 18. Diatomita cubierta de cera de abeja. a) Método de Arquímedes modificado. 24

CAPITULO 4

Figura 19. Relaciones estratigráficas de las zonas muestreadas. 26
 Figura 20. Secciones para el cálculo de los volúmenes de yacimiento 28
 Figura 21. Difractograma de estación 1 medio 29
 Figura 22. Difractograma de estación 1 en la base del afloramiento 30
 Figura 23. Difractograma de estación 3 30
 Figura 24. Difractograma de estación 5 parte media 31
 Figura 25. Difractograma de estación 5 parte superior 31
 Figura 26. Difractograma de estación cavas 31
 Figura 27. Difractograma de material de referencia A 32
 Figura 28. Difractograma de la estación Zacoalco, Jal 32
 Figura 29. Espectro de Absorción para la estación 1 superior 36
 Figura 30. Espectro de Absorción para la estación 1 base 37
 Figura 31. Espectro de Absorción para la estación 5 media 37
 Figura 32. Espectro de Absorción para la estación 5 superior 38
 Figura 33. Espectro de Absorción para la estación Cavas 40
 Figura 34. Espectro de Absorción para la estación Zacoalco 40
 Figura 35. Espectro de Absorción para la muestra referencia “A” 41

Figura 36. Resultados de ATG y ATD para la estación 1	42
Figura 37. Desorción de agua superficial y de grupos silanoles	43
Figura 38. Relaciones de estabilidad de la sílica a una atmósfera de presión	43
Figura 39. Resultados de ATG y ADT para la estación 5	44
Figura 40. Resultados de ATG y ADT para la estación Cavas	45
Figura 41. Resultados de ATG y ADT para la estación Zacoalco	46
Figura 42. Resultados de ATG y ADT para las muestras de referencia A	47
Figura 43. Distribuciones de tamaños de partícula medido por el equipo Horiba Capa 300	56
Figura 44. Distribuciones de tamaños de partículas de la estación 5 y Cavas por el equipo Coulter LS-100.	58
Figura 45. Micrografías de MEB para a)estación 1, b)estación 5, c)referencia A, d)Cavas, e)Zacoalco	59

CAPITULO 5

Figura 46. Difractogramas de mezclas por el método semicuantitativo de estándar interno en la estación 1 base	64
Figura 47. Pico característico de la montmorillonita para las mezclas y muestra problema de la estación 1 base.	64
Figura 48. Difractogramas de mezclas para método semicuantitativo de estándar interno para la estación 5 superior.	65
Figura 49. Pico característico de montmorillonita para las mezclas y muestra problema de la estación 5 superior	66
Figura 50. Fotografía núm. 2ª -1 de microscopio óptico en la estación 1	70
Figura 51. Ampliación de la zona superior izquierda de la Figura 50	70
Figura 52. Análisis de ampliación 2ª -1-1 mediante Sigma Scan Pro	70
Figura 53. Resultados de análisis semicuantitativos de las estaciones de estudio	73

CAPITULO 6

Figura 54. Esquema de explotación con tren de separadores ciclónicos	74
Figura 55. Esquema de explotación con tren de mallas vibratorias	75
Figura 56. Diagrama a bloques para separación de arcillas por glicerina y alcohol	76
Figura 57. Esquema general de una columna de flotación	77
Figura 58. Evolución térmica de las diatomitas de la estación 1.	78
Figura 59. Evolución térmica de las diatomitas de la estación 5.	78
Figura 60. Evolución térmica de la diatomita de la estación cavas	79

ANEXO

Figura 61. Desplazamiento traslacional en dos dimensiones de una celda unitaria	88
Figura 62. Estructura fractal en dos dimensiones, estructuras Sierpinski	88
Figura 63. a) Estructura de largo alcance en cristales como cuarzo, b) Estructura de corto alcance en amorfos	89
Figura 64. Sistemas Cristalinos y Redes de Bravais	90
Figura 65. Procesos de excitación de átomos y emisión de energías indicados por flechas	91
Figura 66. Sección transversal de un tubo de filamento sellado para la generación de rayos-X.	92

Figura 67. Tarjeta con patrón de intensidades de difracción para el cuarzo	93
Figura 68. a) Dispersión de rayos-X por un átomo, b) Difracción por un cristal, c) Comparación de dispersión de rayos X para sólidos cristalinos, sólidos amorfos, líquidos y gases monoatómicos	93
Figura 69. Movimientos vibracionales en moléculas lineales (a, b y c) y no lineales (d, e, f, g, h e i), del tipo tracción-compresión (ν), de deformación (δ), simétricos (s), asimétricos (as)	95
Figura 70. Ejemplo de espectro de transmisión para la diatomita de la estación 1 para la región media del IR	96
Figura 71. Espectrofotómetro de Infrarrojo por Transformada de Fourier	96
Figura 72. Esquema de interferómetro con Transformada de Fourier	96
Figura 73. Equipo termogravimétrico TA Instruments Q600	97
Figura 74. Crisoles de alúmina en termobalanza del equipo	97
Figura 75. Esquema del arreglo para análisis termogravimétrico (ATG)	98
Figura 76. Esquema de arreglo para análisis térmico diferencial (ATD)	98
Figura 77. Coulómetro UIC 5014	99
Figura 78. Picnómetro Micromeritics Accupyc 1330.	100
Figura 79. a) Picnómetro de gas del Instituto de Investigaciones Eléctricas. b) Celdas de diferente capacidad del picnómetro	101
Figura 80. Esquema de la adsorción de una monocapa de nitrógeno en una superficie irregular	103
Figura 81. Isotermas de adsorción	104
Figura 82. Esquema de adsorción en multicapas de nitrógeno	104
Figura 83. Equipo de adsorción Quantachrome modelo Quantasorb Jr	105
Figura 84. Equipo determinador de tamaño de partícula Horiba Capa 300	106
Figura 85. Equipo Coulter LS-100	107
Figura 85a Principio de funcionamiento de dispersión de láser	107
Figura 86. Patrón de electrones sobre un material	107
Figura 86a. Microscopio Electrónico de Barrido JEOL 6400	107

INDICE DE TABLAS.

CAPITULO 1

Tabla 1.	Producciones mundiales de diatomita	8
----------	---	---

CAPITULO 2

Tabla 2.	Coordenadas proyección Universal Transversa Mercator (UTM) de los sitios de muestreo	16
----------	--	----

CAPITULO 4

Tabla 3.	Volúmenes y áreas aproximados de los yacimientos.	22
Tabla 4.	Longitudes y no. de onda en enlaces vibracionales de EIR.	34
Tabla 5.	Bandas características de especies minerales	35
Tabla 6.	Bandas características para compuestos de la estación 1 superior	35
Tabla 7.	Bandas características de compuestos para la estación 1 base	37
Tabla 8.	Bandas características de los compuestos para la estación 5 media	38
Tabla 9.	Bandas características de los compuestos para la estación 5 superior.	38
Tabla 10.	Bandas características de los compuestos de la estación Cavas	39
Tabla 11.	Bandas características de los compuestos de la estación Zacoalco	40
Tabla 12.	Bandas características de las especies minerales de la referencia "A"	41
Tabla 13.	Resultados del análisis de FRX para las estaciones de estudio	48
Tabla 14.	Análisis químicos de diatomitas de varios países	48
Tabla 15.	Contenidos de carbono orgánico en estaciones de estudio.	49
Tabla 16.	Densidad real de las estaciones con el picnómetro Accupyc 1330	51
Tabla 17.	Densidad real de las estaciones con el picnómetro de gas del IIE	51
Tabla 18.	Densidades aparentes por el método de Arquímedes modificado	52
Tabla 19.	Porosidad efectiva de las estaciones en caracterización	53
Tabla 20.	Area superficial específica para las tierras diatomáceas	53
Tabla 21.	Distribución de tamaño de partículas en el equipo Horiba Capa 300 para las estaciones en caracterización	55
Tabla 22.	Distribución de tamaño de partículas en el equipo Coulter LS-100	58

CAPITULO 5

Tabla 23.	Intensidades características de las mezclas de montmorillonita y de la estación 1 base.	64
Tabla 24.	Intensidades características de las mezclas de montmorillonita y de la estación 5 superior	65
Tabla 25.	Porcentajes en peso de los elementos químicos en la montmorillonita	67
Tabla 26.	Porcentajes en peso de los elementos sodio y silicio	67
Tabla 27.	Distribución de porcentajes de silicio para las estaciones en estudio	68
Tabla 28.	Resultados del análisis de imágenes para la fotografía 2 ^a -1 en la estación 1	70
Tabla 29.	Resultados del análisis de imágenes para fotografías de la estación 1	71
Tabla 30.	Promedios para análisis de imágenes en estaciones de estudio	71

ANEXO

Tabla 31.	División del espectro infrarrojo	94
-----------	--	----

RESUMEN

Se caracterizaron los yacimientos de tierras diatomáceas de la región de Charo, en el Estado de Michoacán, por medio de técnicas como: difracción de rayos X, fluorescencia de rayos X, espectroscopia de infrarrojo, microscopía electrónica de barrido, análisis térmico, picnómetros de gases, determinación de tamaño de partícula, determinación del área superficial específica y coulometría, para determinar la factibilidad y posibles aplicaciones de las diatomitas por industrias de la región o nacionales. Los resultados obtenidos muestran que al menos dos yacimientos de la zona, los denominados “estación 1 y estación 5” son viables para explotación, debido a que contienen porcentajes de diatomeas mayores al 70% en peso; en consecuencia, las aplicaciones de este material pueden ser múltiples y por ende, redundaría en un beneficio a la economía de los pobladores en las zonas involucradas. La principal impureza de estos yacimientos es la arcilla del tipo montmorillonita $[\text{Na}_{0.3}(\text{Al}, \text{Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$, y en menor cantidad fases cristalinas de la sílica $[\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}]$ (cristobalita, tridimita y ópalo-CT), que alcanzan en promedio un 25% en peso. Aún con lo anterior las diatomitas son aptas para varios procesos industriales.

Dentro de las propiedades fisicoquímicas determinadas para el material se encontró que algunas de ellas se hallan dentro de los valores reportados en literatura para diatomitas puras. Ejemplos de esto es la densidad real que se determinó para las estaciones analizadas en promedio con un valor de 2.27 g/cm^3 , mientras que en literatura se reportan valores de 2.0 a 2.4 g/cm^3 para diatomitas puras. Otra de estas propiedades es la porosidad efectiva que se determinó con valor de 74.5% en promedio, entre tanto para las diatomitas puras se reportan valores de 65 a 85%. En otras propiedades como el área superficial específica hubo mejoras debido a la presencia de arcilla que llega a incrementar hasta un valor de $133\text{ m}^2/\text{g}$, a comparación de 10 a $20\text{ m}^2/\text{g}$ de las diatomitas puras (incremento de 10 veces). La morfología determinada en la caracterización mostró que generalmente las estaciones de la zona de Charo tienen diatomeas del tipo penal, entre tanto las estaciones *Cavas*, *Zacoalco* y la muestra de referencia A, son del tipo central. Al comparar el material de estudio con diatomitas comerciales de otros países se encontró que las diatomitas analizadas están dentro o por encima de los estándares requeridos para algunos de los procesos donde se utilizan estas diatomitas comercialmente, con excepción del uso en medicinas o en alimento humano, lo cual podría cambiar si se lleva a cabo con una remoción de las arcillas. Las aplicaciones inmediatas de este material *in situ* (sin procesamiento) son: 1) la fabricación de filtros de agua, 2) agregado de pinturas y de cementos de alta resistencia a la corrosión, 3) en la fabricación de agregados ligeros para aislamiento. Al procesar el material para purificación podrían obtenerse cualidades específicas para usos más finos como la fabricación de medicamentos o la de alimentos humanos (como la industria harinera).

Una vez determinados las propiedades fisicoquímicas se realizaron unos análisis semicuantitativos para determinar las cantidades aproximadas de arcillas y diatomeas. Los resultados arrojan valores de las diatomeas de un 71 a un 88 %, y de un 12 a un 29% para la arcilla. Estos intervalos le confieren al material una de pureza media-alta para estándares industriales. Adicionalmente, se presentan dos esquemas sencillos para la explotación del material en la región. Estos contienen etapas de molienda, secado y separación por tamaños de partículas. Estas propuestas deberán ser analizadas y adecuadas, dependiendo de la expectativa de utilización del material. Finalmente, se proponen tres métodos para la separación de arcillas de las diatomeas: 1) el primero se basa en el tratamiento de la diatomita con glicerol, 2) un segundo utilizaría columnas de flotación para la separación, y 3) utilizaría la calcinación a 900°C por un periodo corto de tiempo. Estas propuestas deberán ser evaluadas técnica y económicamente para su implementación en los procesos de explotación propuestos. La calidad de las tierras diatomáceas presentes juega un papel importante en la decisión del método de limpieza a utilizar, así como los procesos donde serán aplicados.

INTRODUCCION

En la actualidad las industrias invierten grandes cantidades de dinero en materias primas para sus procesos. La mayoría de estas son sintetizadas, lo cual se traduce en altos costos de producción y por ende el encarecimiento del producto terminado. Por esta razón, las industrias tratando de bajar sus costos buscan materiales naturales que sean más baratos y que no requieran procesamientos costosos. Uno de estos materiales son las tierras diatomáceas, las cuales pueden encontrarse en varias regiones del país; la mayoría de estas se localizan en los estados de México, Jalisco, Tlaxcala, Guanajuato, Hidalgo, Tamaulipas, Coahuila, Chihuahua, Puebla y Michoacán. En la actualidad, sólo se explota comercialmente el yacimiento de Zacoalco en el estado de Jalisco; sin embargo en Michoacán existen yacimientos como los de la región de Zacapu, Queréndaro, Charo y Pátzcuaro que podrían comercializarse, particularmente los depósitos diatomáceos de la zona Queréndaro-Charo-Morelia al noreste de la ciudad de Morelia son de gran potencial al ser producto de la acumulación en un gran cuerpo de agua que existió hace aproximadamente ocho millones de años. Este abarcaba las zonas antes mencionadas hasta lo que actualmente comprende el lago de Cuitzeo.

Como una forma de contribución al mejor conocimiento de este tipo de material el presente estudio se enfoca a la caracterización del yacimiento de la zona de Charo desde el punto de vista de los materiales, y su comparación con dos muestras comerciales: 1) la primera perteneciente al yacimiento de Zacoalco en el estado de Jalisco, y 2) perteneciente a dos diatomitas importadas que son utilizadas comercialmente en procesos de bebidas embotelladas. Adicionalmente se incluyó en el estudio muestra de un yacimiento en la zona cercana al lago de Pátzcuaro para comparación en virtud que no ha sido evaluado aún.

Para la caracterización del yacimiento en la zona de Charo se llevará a cabo la determinación de las propiedades fisicoquímicas, mineralógicas, estructurales, etc. del material diatomáceo. La estructura y composición se realizaran por medio de técnicas de fluorescencia de rayos X y coulometría en lo referente a la composición química elemental, así como difracción de rayos X, análisis térmico y espectroscopia de infrarrojo para la determinación de la estructura y las especies minerales presentes.

La determinación de propiedades fisicoquímicas se realizará en equipos especializados como el picnómetro de gases (densidad del material), porosímetro de gases (porosidad efectiva), microscopio electrónico de barrido (morfología de las diatomeas), equipo con principio BET (área superficial específica), determinador de tamaño de partícula (diámetro de la diatomea).

Además de la caracterización se pretende dar propuestas de explotación y limpieza de este material, además de determinar los usos más adecuados para las industrias de la región. Asimismo el estudio pretende también tener un efecto social, principalmente en las comunidades ejidales cercanas a los sitios elegidos para la explotación, para que sean estas las que exploten este material y lo comercialicen, obteniéndose así el beneficio únicamente para la comunidad sin la intervención de terceros.

OBJETIVOS

Los objetivos planteados para el presente estudio son:

1. Caracterizar fisicoquímica y mineralógicamente los yacimientos de “Diatomitas” en la región norte del estado de Michoacán.
2. Realizar una comparación entre las diatomitas de la región y las comercializadas.
3. Determinar de los posibles usos de las tierras diatomáceas para la industria de la región.
4. Proponer métodos para la explotación del material.

JUSTIFICACION

1. Estudios realizados por la Secretaría de Economía calculan una reserva estimada de dos billones de toneladas de “Tierras Diatomáceas” en México.
2. Actualmente sólo se explota comercialmente un yacimiento de diatomita en el estado de Jalisco.
3. No existe alguna caracterización de los yacimientos de diatomitas de la región.
4. La importación de diatomita en México en el 2002 fue cercano al millón de dólares.
5. Dentro de la región norte del Estado de Michoacán existen altas posibilidades de comercializar el material en las industrias del estado o en los estados colindantes como por ejemplo: la industria cerámica, la vidriera, la de pinturas, la cementera, etc.

CAPITULO 1

ANTECEDENTES

1.1 Naturaleza de las tierras diatomáceas

Las tierras diatomáceas o diatomitas son un material sedimentario silíceo formado por algas unicelulares llamadas diatomeas (clase *Bacillariophyceae*) que habitan cuerpos de agua; alcanzando su mayor desarrollo en zonas lacustres o marinas. Estas tienen la capacidad de extraer la sílice disuelta en el ambiente para formar ópalo ó sílica amorfa hidratada ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) para formar dos valvas o caparazones. Las diatomeas se clasifican principalmente por su simetría en: radial (diatomeas centrales) o axial (diatomeas penales) (Figuras 1 y 2 respectivamente).

Al morir estos organismos sus valvas precipitan al fondo de lagos y mares, de tal forma que con el transcurso del tiempo estas precipitaciones pueden llegar a construir espesores de hasta cientos de metros, a los cuales se les conoce como “Tierras diatomáceas o diatomitas”.

Las valvas son de tamaño micrométrico, y se estima que en 1 cm^3 de diatomita se encuentran aproximadamente 24 000 000 de estos caparazones. Otra característica particular es la alta permeabilidad que le confieren los poros arreglados en una estructura con forma de red. Los poros presentan tamaños menores a $1 \text{ micra } (\mu\text{m})$ y en ocasiones algunas especies de diatomeas contienen una subred de poros de tamaño submicrónico como se muestran en la Figura 3.

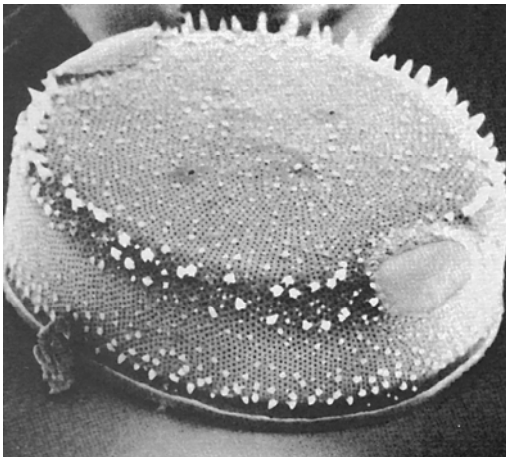


Figura 1. Diatomea Central (modificado de Round et al., 2000).

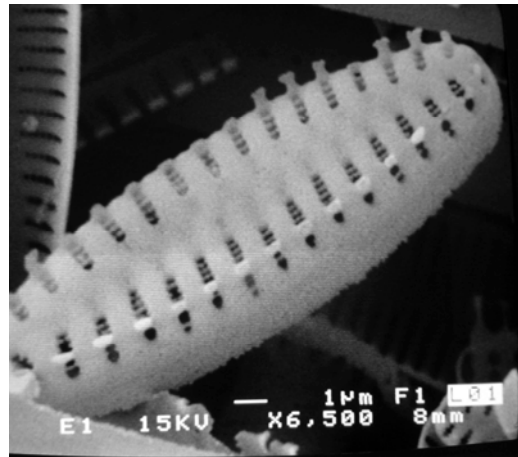


Figura 2. Diatomea penal.

Químicamente las tierras diatomáceas son inertes a la mayoría de las sustancias corrosivas a excepción del ácido fluorhídrico debido a la gran cantidad de sílice que forma la valva. Otros elementos constitutivos de las diatomitas en orden de importancia son: aluminio (Al), fierro (Fe), calcio (Ca), magnesio (Mg), manganeso (Mn), sodio (Na), potasio (K), así como algunos elementos traza.

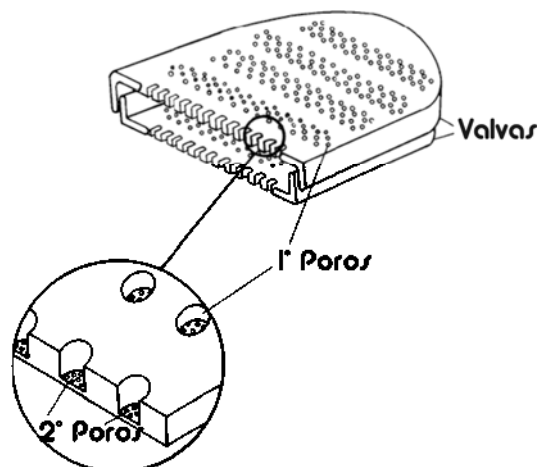


Figura 3. Estructura de poros en diatomeas (modificada de Anderson, 1990).

El material puro típicamente presenta un color blanco o en ocasiones un rosa pálido cuando está húmedo; si la diatomita contiene impurezas estas le dan una tonalidad desde beige hasta gris oscuro dependiendo del material que constituye la impureza.

1.2 Usos de las tierras diatomáceas

Las diatomitas han sido utilizadas desde hace varios miles de años. Un ejemplo de esto son los animales y aves que instintivamente se dan baños de tierras para desparasitarse. En lo concerniente a la utilización por el ser humano se tienen las primeras referencias hace aproximadamente 4000 años; los chinos las han usado como insecticida para los cultivos de bambú y arroz. Posteriormente en el siglo III, el emperador Justiniano I construyó el domo de la iglesia de Hagia Sofía en Constantinopla con bloques de material diatomáceo y para el siglo IV se utilizó en la construcción de ladrillos ligeros en una catedral de Estambul (Calvert, 1930). Mas allá de lo anterior, no se tienen referencias del su uso hasta finales del siglo XIX, en la adsorción de nitroglicerina para la fabricación de dinamita. A principios del siglo XX, la diatomita fue utilizada como material filtrante en la industria de las bebidas como la cervecera y la de concentrados de frutas. Subsecuentemente, el uso del material se ha extendido y en la actualidad se han determinado entre trescientas y quinientas aplicaciones las cuales están divididas en varias categorías, destacando las siguientes: 1) filtros, 2) carga mineral, 3) material aislante, 4) finos abrasivos, 5) adsorbentes, 6) catalizadores, 7) fuentes de sílica reactiva, 8) materiales estructurales (principalmente agregados ligeros), 9) puzolanas, 10) acondicionadores o agentes antiapelmazantes, 11) insecticidas naturales.

En México, se reporta el uso de tierras diatomáceas desde la época precolombina (Hernández, 1954), denominándose al material con el nombre de Tizatl, Tizate ó Tizar y aún en la actualidad es conocido por algunas comunidades indígenas con estos nombres. La diatomita fue utilizada para la construcción de losetas para un templo por un emperador Tlaxcalteca, sin embargo, su uso más común se enfocó al deshidratado de carnes y frutas.



Figura 4. Parte de los usos para las tierras diatomáceas a y b) Material filtrante, c) Pesticida, d) Carga mineral.

1.3 Estudios realizados de diatomitas

En varios países se ha tomado conciencia de la importancia de los materiales no metálicos para la industria, lo cual ha llevado a que se realicen estudios enfocados a la caracterización de los mismos. Algunos ejemplos de explotación y procesamiento de diatomitas se enlistan a continuación:

- En Perú, en el año 1992 se realizaron estudios preliminares en la región de Bayovar, Ocucaje y Ayacucho, estimándose que las reservas de diatomitas ascienden a mil millones de toneladas (Verdeja et al. 1990). En la actualidad el yacimiento de Ayacucho es explotado para su utilización en productos farmacéuticos; mientras que los yacimientos de Bayovar y Ocucaje se explotan pero se les da otro tipo de usos debido a que se encuentran impuros.
- En China se han estudiado yacimientos desde los años 1970 destacando por su volumen aquellos de Zhejiang, Jiling y Buchang que han sido utilizados como material filtrante, además de realizarse en ellos estudios de caracterización de materiales muy detallados (Zhaolun et al., 2005). En la actualidad es el 3er país exportador en el mundo debido a la calidad de su producto.
- Estudios a nivel de materiales se han realizado desde la década de 1930 en Estados Unidos. Estos fueron suspendidos durante la Segunda Guerra Mundial y retomados al término de ésta. En la actualidad Estados Unidos es el primer productor de diatomita en el mundo con una producción promedio de 700 000

toneladas anuales, además de que es el mayor importador mundial de este material. Los principales yacimientos explotados son los de Clermont (Florida), Lompoc (California), Yakima (Washington), Carlin (Nevada), etc. (Barron 2003)

- El registro histórico de los estudios de diatomitas en México es escaso. La utilización de este material ha sido empírica y sólo hasta principios del siglo XX (1917), el Maestro Enrique Díaz Lozano publicó su investigación de “Las Diatomitas Mexicanas desde el punto de vista geológico”. Para 1954, el Ing. J. Ariel Hernández Velasco caracterizó los yacimientos del Estado de México de forma más extensa con el propósito de darle aplicaciones a estos materiales. Posterior a este trabajo no se ha publicado algún otro de este tipo, no obstante en la actualidad se ha investigado la taxonomía de las diatomeas en yacimientos para la región de Cuitzeo, Pátzcuaro, Guanajuato, Jalisco, Edo de México (Israde et al., 2006) y Tlaxcala (Vilaclara et al, 1997), en donde han detectado varios yacimientos de tierras diatomáceas que podrían ser explotados. En México sólo una empresa explota comercialmente la diatomita y se estima que ésta realizó sus estudios de caracterización del material sólo en el yacimiento de Zacoalco, Jal.

1.4 Producciones mundiales

En países desarrollados y en vías de desarrollo, la diatomita como material no metálico ha tomado un gran auge como materia prima de diversos procesos químicos, por lo que en la actualidad las cantidades explotadas mundialmente son del orden de millones de toneladas, siendo Estados Unidos el mayor productor y consumidor del material. Posterior a este existen varios productores entre ellos México que se encuentra en la séptima posición como lo muestra la Tabla 1. Cabe aclarar que la producción de México es debida en un 97% al único yacimiento que está en explotación comercialmente en la región de Zacoalco Jalisco, mientras que el otro 3% lo conforman pequeñas minas que se explotan empíricamente.

Tabla 1. Producciones Mundiales de Diatomitas. (Fuente: USGS, 2005)

Principales Países Productores	
País	Producción x 10³ (toneladas)
E.U.A.	653
China	410
Dinamarca	234
Japón	130
Ex. Unión Soviética	80
Francia	75
México	62
Alemania	55

De lo anteriormente descrito se puede deducir que México cuenta con un gran potencial de explotación de este material y que los usos que se le pueden asignar son múltiples, no obstante debido a la falta de caracterización de los yacimientos en el país se tiene el estancamiento de la producción de este material tan cotizado en la actualidad. Otra consecuencia de lo anterior es el incremento de la importación del material principalmente de Estados Unidos, lo que ocasiona una pérdida considerable de capital para nuestro país.

Particularmente la zona considerada en el presente estudio no cuenta con algún tipo de estudio de caracterización, por lo tanto, este trabajo se considera pionero en su tipo para Michoacán y se espera que impacte grandemente en el aspecto social y económico a las comunidades aledañas a los yacimientos. Existe la gran ventaja en el caso de la explotación del yacimiento de diatomita de la zona debido a que el estado de Michoacán colinda con estados altamente industrializados como lo es el Estado de México, Jalisco y Querétaro. Además de existir vías de comunicación a estos estados que facilitarían el transporte del material hasta las industrias.

1.5 Metodología de estudio

Las actividades que se han llevado a cabo para la caracterización fisicoquímica y mineralógica de los yacimientos en la zona de estudio se presentan a continuación:

- 1) establecimiento de un marco geológico de referencia. Este ilustra el entorno tectónico-estructural, las unidades litológicas y distribución espacial de los depósitos de diatomitas en la zona de Charo. Para la descripción del área de estudio se inició con la recopilación de información estructural, tanto regional como local de la zona. Una vez teniendo el marco geológico ha sido posible determinar la mejor localización de los posibles yacimientos de estudio, tomando en cuenta variables que pudieran impedir su explotación. Finalmente, se visitaron los sitios seleccionados para la toma de muestra, así como para realizar la descripción de las columnas litológicas y determinación de los espesores existentes, datos necesarios para el cálculo de los volúmenes de los yacimientos.
- 2) definición de las técnicas analíticas que serían aplicadas. Esta es la parte medular del trabajo y se detalla a continuación. La mayor parte de las técnicas fueron realizadas en laboratorio con el objetivo de determinar las propiedades estructurales, mineralógicas y fisicoquímicas del material. Para determinar sus especies y fases minerales presentes en la diatomita, se utilizaron las técnicas: 1) Difracción de rayos X (DRX), en un difractor D5000 de la marca Siemens, 2) espectrometría de Infrarrojo (EIR) con un equipo Tensor 27 de Bruker y 3) análisis térmico tanto diferencial (ATD) como gravimétrico (ATG) en un equipo Q600 de la marca TA instruments. Una vez realizada la determinación estructural y mineralógica, se llevaría a cabo el análisis químico elemental para determinar los porcentajes en peso de los elementos en el material, por medio de la fluorescencia de rayos X (FRX) en un equipo SRS 3000 de la marca Siemens. Los análisis de carbono orgánico e inorgánico para determinar carbonatos o

compuestos orgánicos en las diatomitas se realizaron en un coulómetro modelo 5014 de la compañía UIC.

Las propiedades fisicoquímicas por analizar darían la pauta de los potenciales usos industriales del material, estas propiedades son:

- *densidad real del material*, que proporciona un indicador de la contaminación del material, ésta será determinada con el uso de dos picnómetros de gases:
 - a) un Accupyc 1330 de Micrometric.
 - b) un picnómetro fabricado en el Instituto de Investigaciones Eléctricas (IIE).
- *porosimetría efectiva*, una de las propiedades más importantes del material diatomáceo para usos filtrantes. Esta propiedad se determinó por medio de los resultados de densidad y del principio de Arquímedes.
- *área superficial específica*, que provee información del área en superficie disponible para una potencial adsorción de materiales. La determinación se realizó en un equipo Quantasorb Jr. de la compañía Quantachrome.

La última parte de la caracterización en laboratorio abarcó la determinación morfológica y granulométrica del material. Esto con la finalidad de identificar los potenciales usos de la diatomita. La determinación de la morfología se realizó con un microscopio electrónico de barrido modelo 6400 de la marca JEOL; mientras que la granulometría se determinó por medio de dos equipos que registran estadísticamente el tamaño de partícula, un equipo capa 300 de la compañía Horiba y un LS-100 de la marca Coulter.

- 3) Una vez realizados los análisis estructurales, mineralógicos y fisicoquímicos se pretende cuantificar las arcillas y diatomitas que existen en el material. Debido a que no existe ningún método estandarizado para esto, se han aplicado métodos semicuantitativos para una determinación aproximada de los porcentajes. Los métodos son mencionados a continuación.

Análisis semicuantitativo

- Difracción de rayos X (estándar interno).
- Estequiométrico.
- Análisis de imágenes.

El objetivo de estos análisis es obtener la proporción aproximada en peso de las impurezas que contenga el material en estudio, como lo muestran los detalles de la investigación desglosada a continuación.

Finalmente, como apoyo al trabajo analítico y experimental se incluye precisiones sobre las técnicas más importantes en el ANEXO de esta tesis.

CAPITULO 2

DESCRIPCION DEL AREA DE ESTUDIO

2.1 Geología Regional

El estado de Michoacán se encuentra en el centro occidente de la República Mexicana, la configuración de la geología del estado ha evolucionado a través de varios eventos que iniciaron en el Triásico con el denominado sistema Cordillerano (Garduño, 1999) generado por los mecanismos de subducción de la placa del Pacífico en la corteza continental y formando arcos volcánicos con magmatismo distribuido a través del margen Cordillerano.

Michoacán se encuentra dentro de 2 provincias geológicas importantes: La primera constituida por un basamento Mesozoico (Bloque Guerrero), el cual está cubierto por vulcanitas y cuerpos plutónicos del Terciario inferior; éstos últimos al oriente se interdigitan con rocas terrígenas (Campa y Coney, 1983). La segunda incluye todos los paquetes volcánicos y lacustres del Cinturón Volcánico Mexicano (CVM) de edad Plio-Cuaternarios que coronan el basamento (Figuras 5 y 6).

El fallamiento presente en el estado es consecuencia de la tectónica antes descrita y se orienta en tres principales direcciones (Figura 6): 1) el Corredor Tarasco con distribución NE-SO; 2) fallamiento con orientación NO-SE en la parte poniente del estado que se alinea con la Trinchera del Pacífico; y 3) en la región oriente y centro del estado se presentan fallas E-O conformando el sistema Tula-Chapala. Esta dinámica ha proporcionado condiciones favorables para la formación de depresiones lacustres en las que destacan los lagos de Cuitzeo, Pátzcuaro, Zirahuén, Zacapu y Chapala.

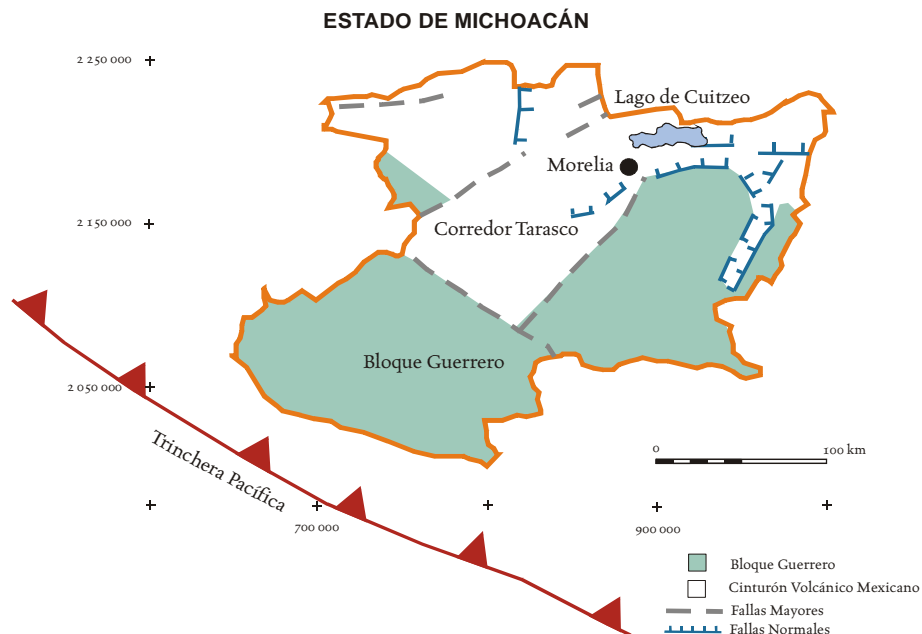


Figura 5. Esquema donde se observan las grandes provincias tectónicas del Estado de Michoacán (modificada de Garduño, 1999).

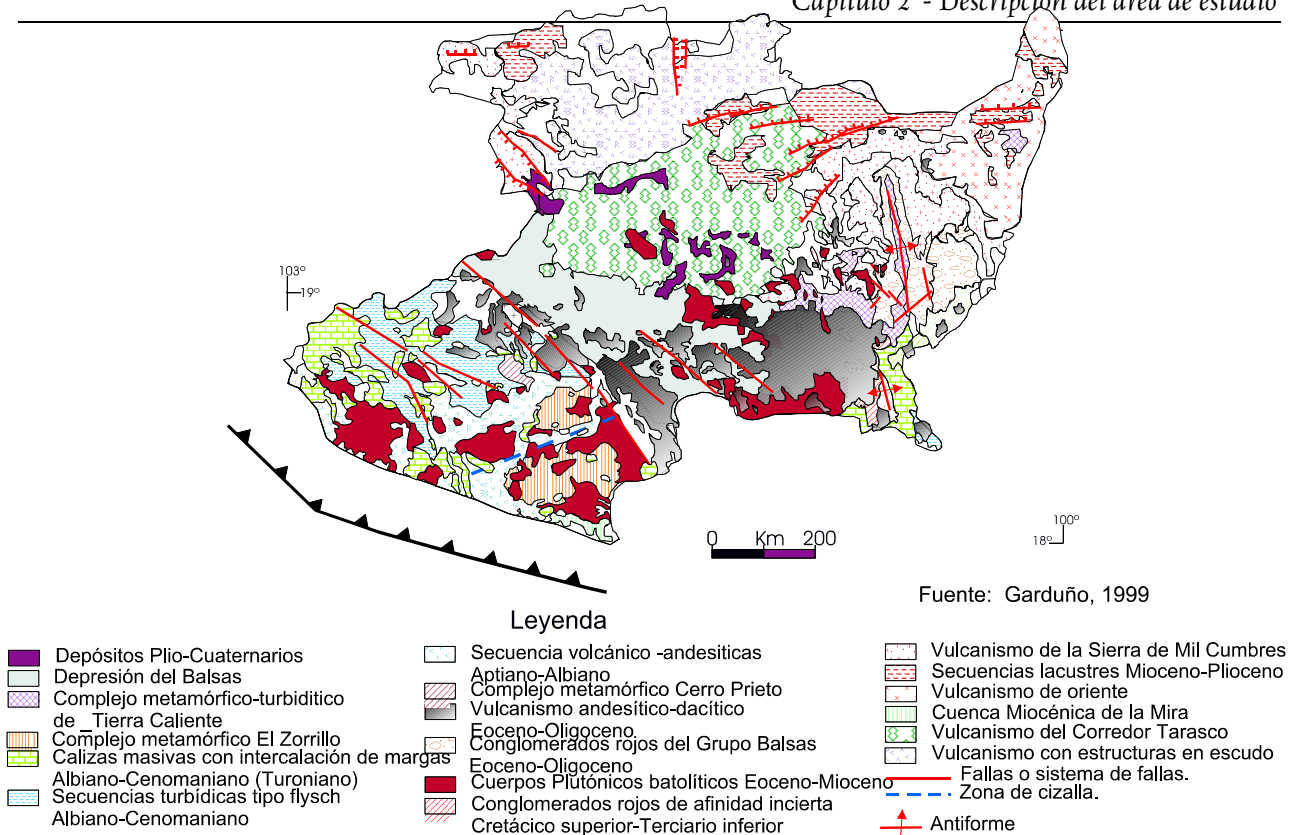


Figura 6. Mapa geológico y estructural del estado de Michoacán (Garduño 1999).

Estudios realizados sobre los lagos localizados en Michoacán y estados colindantes (Israde-Garduño, 1999), han proporcionado datos para formular hipótesis sobre la interconexión que pudieron haber tenido algunos de ellos por efecto de los sistemas de fallas presentes. A través de estos estudios se estima que en algún momento del desarrollo geológico el estado tuvo cuerpos de agua con dimensiones mayores a las actuales, ejemplo de estos son los mostrados en la Figura 7 (lago de Chapala, Zacapu y Cuitzeo), dando una idea de la magnitud de los recursos hidráulicos que existieron en el estado.

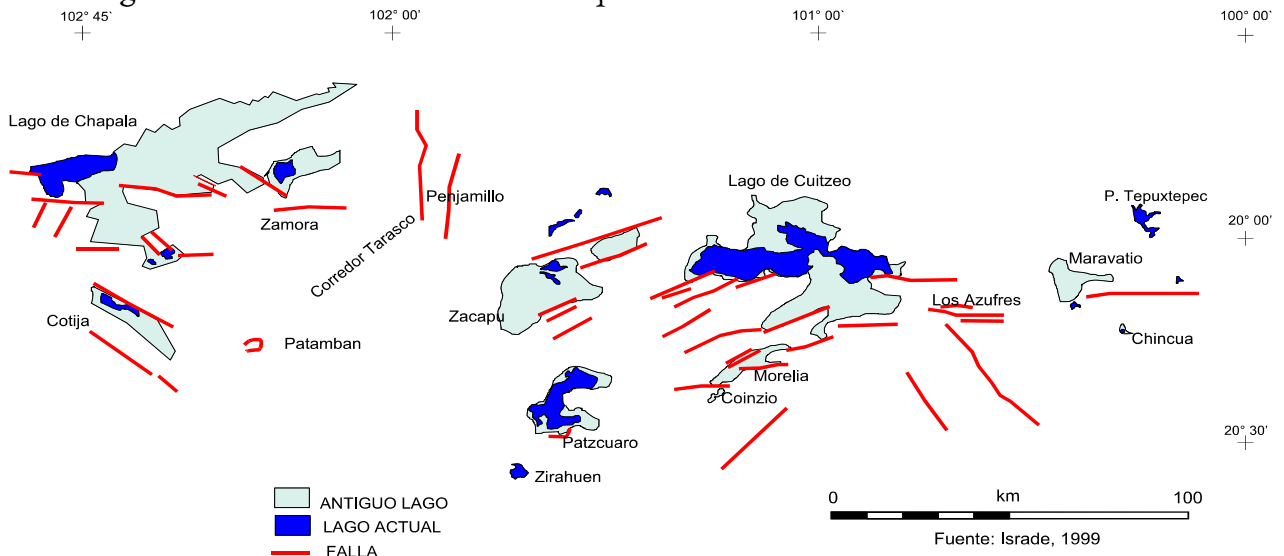


Figura 7. Distribución de Paleolagos en Michoacán (modificado de Israde et al., 1999).

2.2 Geología Local

Dentro de la región noreste del estado se encuentra actualmente el lago de Cuitzeo con una extensión aproximada de 420 km². Estudios realizados por Israde (1999) han determinado que el lago se encuentra dentro de una fosa tectónica producto del sistema de fallas E-O y NE-SO (Figura 8). Los límites del cuerpo de agua lo conforman fallas y semigrabens constituidos por rocas volcánicas, lo que ha favorecido el ingreso de material detrítico y epiclástico, además de material autigénico (formado dentro del mismo lago). Asimismo, el lago es alimentado por manantiales, sin embargo su profundidad máxima no alcanza los 2.25 m (Bernal Brooks 1998), lo que favorece a la rápida evaporación. Por las anteriores características es un lago del tipo salino.

La formación de la fosa del lago se llevó a cabo en tres etapas (Israde- Garduño, 1999): 1) la más antigua, que corresponde al Mioceno medio-superior y se caracterizó por fallas con rumbos de desplazamiento E-O y NE-SO (Figura 8). 2) una etapa intermedia aproximadamente del Plioceno reciente en donde esfuerzos extensivos en orientación NO-SE provocaron una reactivación de las fallas NE-SO, 3) la etapa más reciente debida a esfuerzos de extensión con rumbo N-S reactivando las fallas E-O y formando los basamentos del CVM.

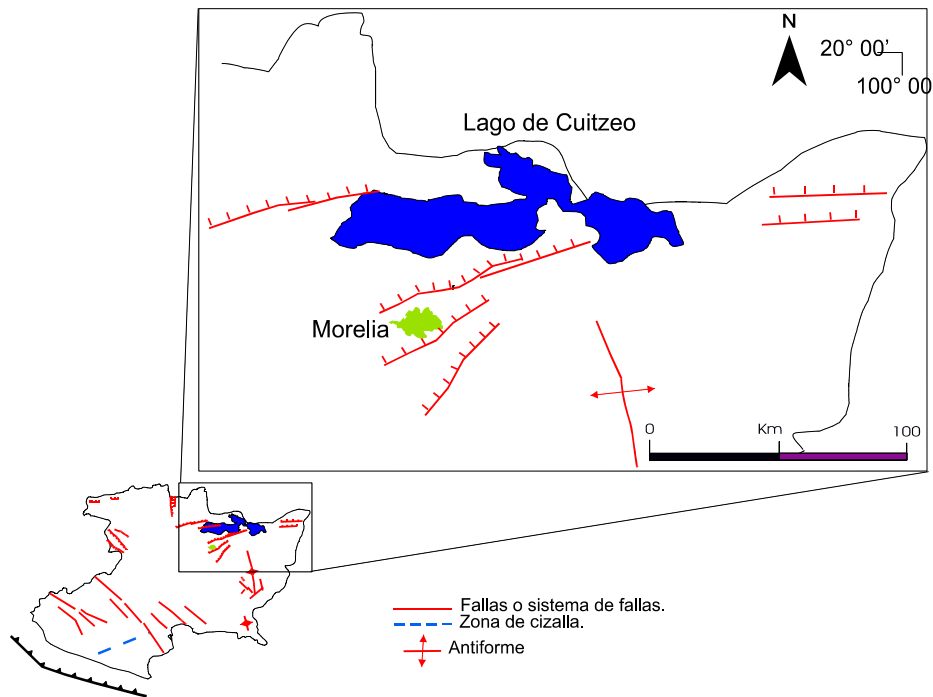


Figura 8. Sistema de fallas en el lago de Cuitzeo.

El sistema de semigrabens que conforman Cuitzeo también se extiende hacia la cuenca de Charo (Israde, 1999) localizada al sur del actual lago, a una altitud de 1880 m.s.n.m. (Figura 9). Esta subcuenca se formó por la activación del sistema de fallas Morelia-Acambay que provocaron sucesivamente el basculamiento de los bloques hacia el sur y el posterior levantamiento. Gracias a los procesos tectónicos iniciados hace aproximadamente 8 millones de años (Ma.) se formó un solo cuerpo de agua, extendiéndose sus límites varios kilómetros como se muestran en la Figura 10.

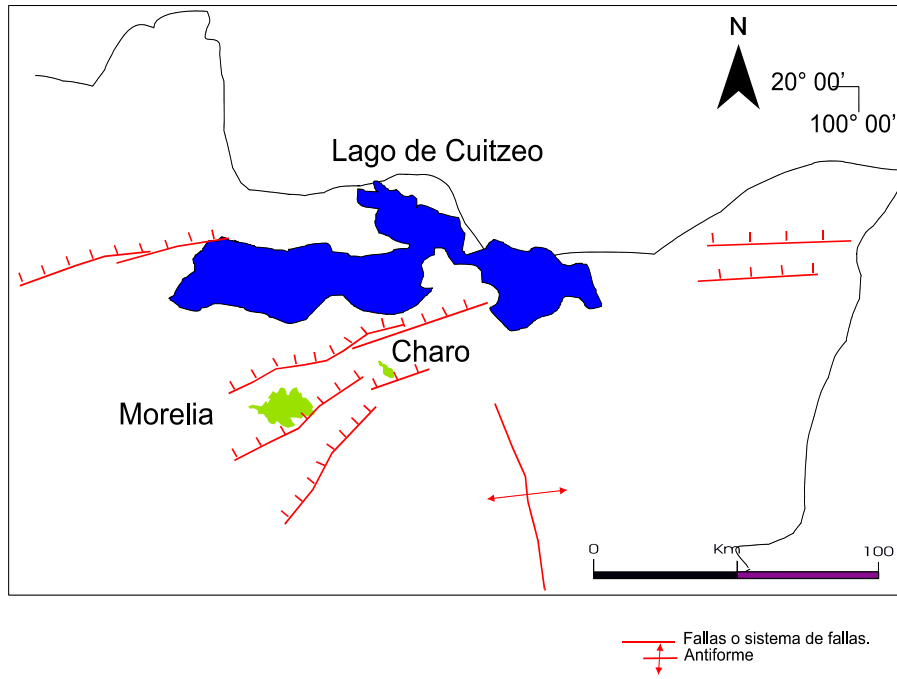


Figura 9. Localización la cuenca de Charo.

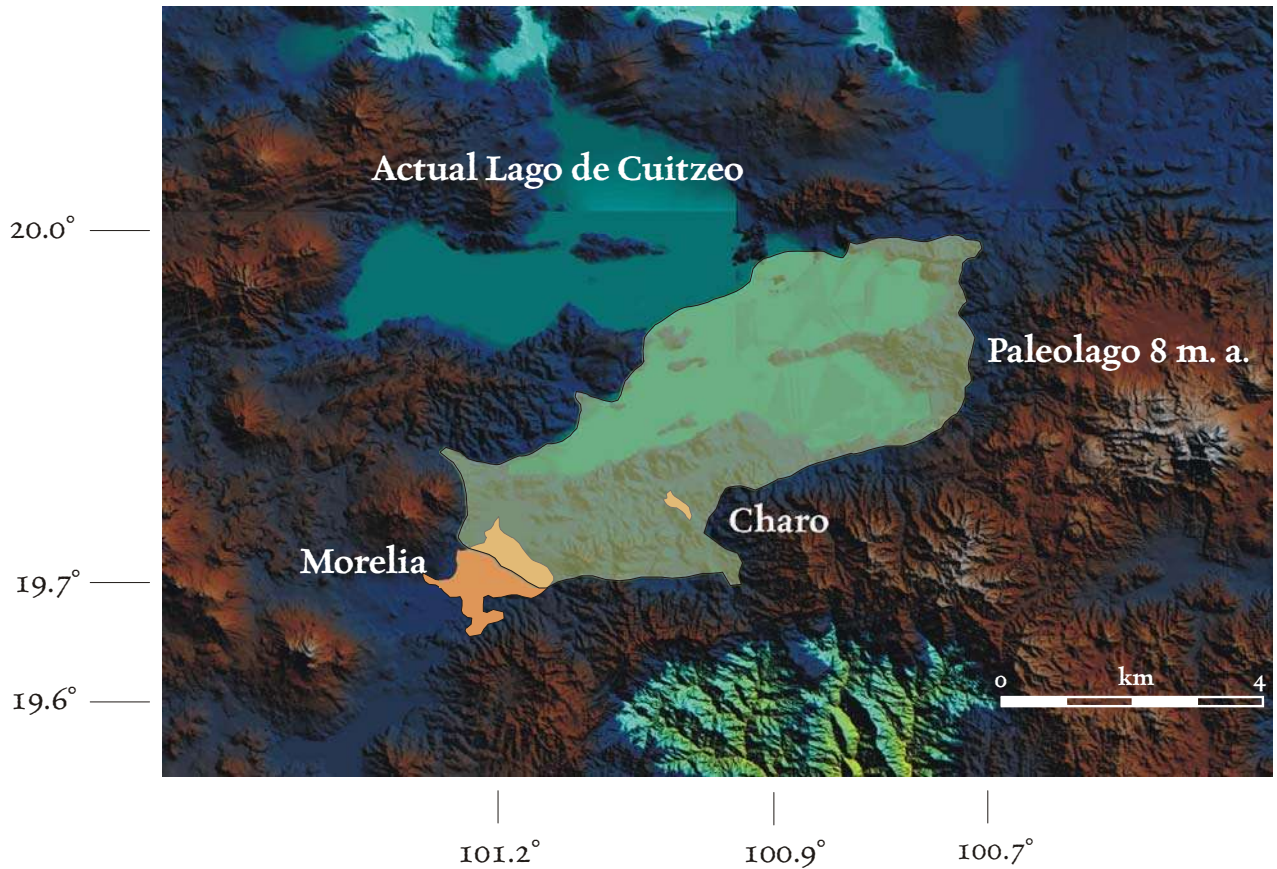


Figura 10. Distribución del paleolago de Cuitzeo.

2.3 Localización del área de estudio

En el estado de Michoacán se encuentran varios yacimientos de diatomitas que pueden ser aprovechados, la mayoría de estos se localizan dentro de las cuencas de los antiguos paleolagos como el de Chapala, Páztcuaro, Cuitzeo, etc. Particularmente la zona noreste del estado de Michoacán tuvo gran actividad tectónica que provocó la formación de la cuenca de Cuitzeo donde se encuentran algunos de los yacimientos de tierra diatomacea. Este representa la zona que cubre el estudio (Figura 10).

Los registros locales indican que en el Mioceno el paleolago tuvo una gran actividad biótica en un escenario climático húmedo; lo cual es testificado por los abundantes restos fósiles encontrados en la zona. Estas condiciones fueron propicias para la reproducción de diatomeas en grandes cantidades, las que con su muerte y durante un tiempo considerable formaron los espesores de tierras diatomáceas que actualmente pueden ser ubicados en grandes extensiones de la cuenca. Cabe mencionar que las diatomitas se encuentran mezcladas con arcillas en su mayor parte, y subyaciendo a estas, se encuentran espesores de aproximadamente 4 metros de arcillas con alta pureza (Israde –Garduño, 1999). Estas arcillas se encuentran, generalmente, en contacto transicional indicando un fenómeno climático en el contexto de una actividad volcánica intermitente que permitió la abundancia de sílice para la formación de la montmorillonita y el desarrollo de las diatomeas.

El área de estudio se definió a partir de observaciones de campo, análisis cartográfico y de fotografías aéreas (Israde y Garduño, 1999) de las cuales se determinaron las secuencias sedimentarias más continuas en el tiempo y en el espacio, aunado a esto, se consideraron las zonas más profundas del paleolago así como la facilidad de acceso a los yacimientos de tierras diatomáceas para su explotación.

Las unidades litológicas más importantes se observan al noreste de la ciudad de Morelia. Entre estos se reconocen los afloramientos de grandes depósitos de tierras diatomáceas distribuidos a lo largo de la carretera Morelia-Queréndaro (Figura 11, yacimientos en verde). Al realizarse el reconocimiento de los yacimientos en campo se determinó que algunos ya no están disponibles a la explotación por haber asentamientos humanos o a causa de la accidentada topografía.

De los yacimientos potenciales se decidió abarcar toda el área comprendida entre la ciudad de Morelia y la ciudad de Queréndaro por su facilidad de acceso. Esto condujo a la selección de 5 estaciones distribuidas en 3 principales áreas (Figura 11):

- Estación 1: Localizada cercana a la comunidad de la Goleta, aproximadamente a 5 km. de Morelia.
- Estación 2: Situada cerca a la ciudad de Charo, aproximadamente a 8 km. de Morelia.
- Estación 3: Localizada a 800 m al noreste de la ciudad de Charo.
- Estación 4 y 5: Situada a 1 km. al este de la ciudad de Charo.
- Estación Cavas: situada a 3 km. al sureste de la ciudad de Erongarícuaro.

Las localizaciones de las estaciones en unidades UTM se presentan en la tabla 2.

En complemento del estudio y para efectos de comparación con otras tierras diatomáceas, se obtuvieron muestras de diatomita comercial del yacimiento de Zacoalco, Jal., del yacimiento de Cavas en el margen sur de la población de Erongarícuaro, Michoacán, así como dos muestras de diatomita importada.

Tabla 2. Coordenadas Proyección Universal Transversa de Mercator (UTM) de los sitios de muestreo.

Sitio	Coordenadas UTM		
	X	Y	Z
estación 1	281729	2182806	1926
estación 2	284984	2185163	1935
estación 3	286244	2185497	1930
estación 4	286582	2185442	1912
estación 5	286645	2185574	1915
<i>Cavas</i>	224857	2163200	2035

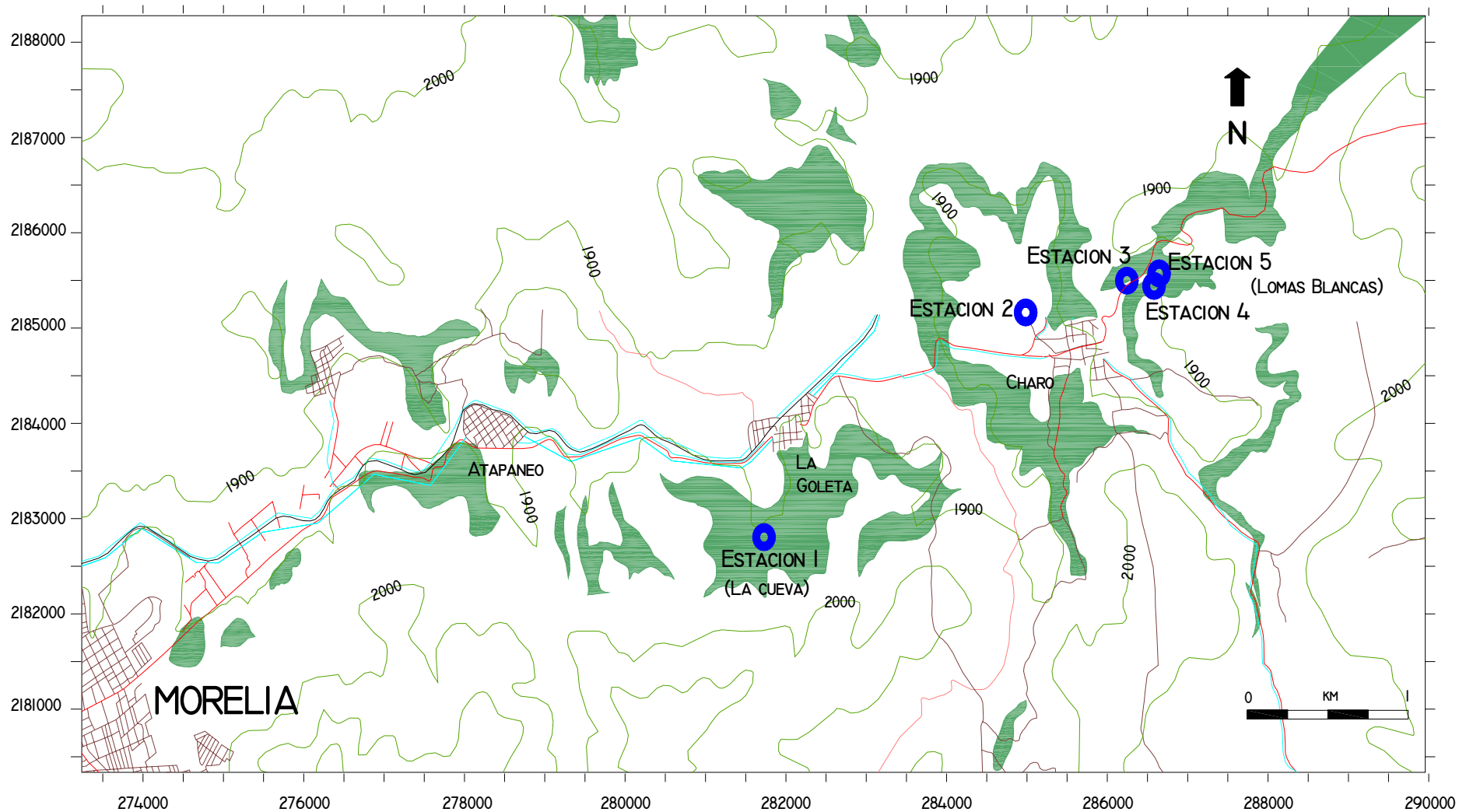


Figura 1.1 Localización de las estaciones de muestreo en los yacimientos de diatomita al noreste de Morelia (yacimientos en verde)

2.4 Descripción litológica de las columnas, espesores y volúmenes de yacimientos

Definidas las estaciones y durante la toma de las diferentes muestras se realizó el estudio de pureza mineralógica en campo. Los resultados se muestran a continuación:

Estación 1: se sitúa en las coordenadas UTM X= 281 729, Y= 2 182 806, Z= 1926, aproximadamente a 500 m del poblado La Goleta. La columna litológica del afloramiento presenta en la parte inferior un estrato de diatomita masiva y compacta de color blanco perlino con escasas impurezas arcillosas y un espesor aproximado a 4 m. Le sobreyace un contacto transicional que conforma una diatomita arcillosa laminar de 20 cm., la cual se encuentra oxidada con un color amarillo ocre. Hacia arriba se observa una diatomita con espesores cercanos a los 50 cm. en contacto erosional, Se asume se encuentra mezclada con arcilla que le proporciona una coloración beige y consistencia terrosa. Finalmente, coronando a todos los anteriores estratos, se encuentra en superficie una capa de material orgánico de aproximadamente 8 cm. de espesor (Figura 12).



Figura 12. Estación 1 "La Goleta".

Estación 2: localizada en las coordenadas UTM X=284 984, Y= 2 185 163, Z= 1935, en la parte norte del poblado de Charo. La columna sedimentaria inicia en la base con una diatomita arcillosa de coloración café clara y consistencia compacta con espesores de 5 m. Esta se encuentra intercalada con arcillas laminares, le sobreyacen en contacto discordante un material arcilloso poco compacto, color café oscuro con espesor aproximado de 3 m. Finalmente, en la cima se encuentra una capa de material orgánico de 20 cm. En esta sección no se observa oxidación en ningún nivel estratigráfico (Figura 13).



Figura 13. Estación 2 "Charo".

Estación 3: de coordenadas X=286 244, Y= 2 185 497, Z=1930, se sitúa 800 m al noreste del poblado de Charo y su columna litológica presenta en su base una arcilla color café oscuro compacta y espesor visible de 2 m. En contacto transicional sobreyaciendo se observa un estrato de 3 m de arcilla mezclada con diatomita de consistencia compacta, color café claro y de escasa evidencia de oxidación de hierro. Sucesivamente y en transición concordante se observa una diatomita de 2 m de espesor intercalada con material arcilloso de color blanco pardo y con oxidación de hierro escaso en la cima de este estrato. Continúa hacia arriba la secuencia en contacto transicional con un estrato de material arcilloso de 1.5 m de espesor de color café oscuro y consistencia compacta. Esta arcilla presenta intercalación de estratos con óxidos de hierro perceptibles que le proporciona una tonalidad amarillo ocre. La secuencia está coronada por un espesor de 30 cm. de material orgánico, (Figura 14).



Figura 14. Estación 3 "Basurero Charo".



Figura 15. Estación 4 "El Pino".

Estación 4: este afloramiento conforma paleogeográficamente una de las zonas más profundas del paleolago con coordenadas UTM: X= 286 582, Y= 2 185 442, Z= 1912. El yacimiento se localiza aproximadamente a 1 km al noreste del poblado de Charo, sobre la carretera Morelia-Queréndaro. La columna local consta de un estrato de 2 m de espesor formado por arcilla pura color café oscuro, consistencia compacta y presenta niveles de oxidación de hierro en fracturas. Sobreyaciendo a la arcilla y en contacto transicional se encuentra una diatomita arcillosa de color café claro con espesores de 2.5 m, su consistencia es compacta y presenta al igual que el anterior afloramiento, zonas de oxidación de hierro dentro de fracturas, con lo cual la diatomita arcillosa presenta en estos sectores color amarillo ocre. A continuación y en contacto transicional se encuentra una diatomita compacta de 2 m de espesor, poco densa (en comparación a cenizas volcánicas), de coloración blanco pardo y sin evidencias de oxidación. Hacia la cima y coronando a los estratos inferiores se encuentra una capa de material orgánico de 15 cm (Figura 15).

Estación 5: es un yacimiento localizado en la zona central del paleolago en las coordenadas UTM: X= 286 645, Y= 2 185 574, Z= 1915; aproximadamente a 1 km al noreste del poblado de Charo sobre la carretera Morelia-Queréndaro. La columna litológica inicia en la base con arcillas puras de 2.3 m que presenta una consistencia compacta, relativamente poco densa y de color café oscuro. Esta se encuentra dividida por un nivel oxidado a los 1.30 m de altura. Sobreyaciendo este estrato y en contacto concordante erosivo se presenta una secuencia de 4.5 m de diatomita arcillosa, color café claro con consistencia compacta, y densidad baja. En este estrato se observan tres niveles de oxidación de hierro a diferentes profundidades: en la base formando un contacto concordante erosivo con el anterior nivel, el segundo nivel se observa a 2.5 m en un contacto transicional y el último nivel oxidado se observa a los 2 m de la base con aproximadamente 5 cm de espesor — Es posible que estos niveles oxidados representen fases de disminución del tirante de agua en donde está sujeto el substrato del lago a condiciones de emersión—. Hacia la cima y en contacto transicional se observa una diatomita con espesor medido de 3.5 m, con color blanco pardo, consistencia compacta y baja densidad relativa, con escasa oxidación. Coronando a los estratos inferiores se observa un nivel de material orgánico de 9 cm de espesor. (Figura 16).

Estación Cavas: este yacimiento se ubica en el límite sur del antiguo lago de Pátzcuaro y conforma parte de un basamento que por tectonismo se encuentra levantado, además de estar en contacto con una unidad volcánica (Israde y Garduño, 1999). Las coordenadas del yacimiento en UTM son: X= 224 857, Y= 2 163 200, Z= 2035, y físicamente localizada a 3 km al sureste del poblado de Erongarícuaro. En la base de la columna se observa una unidad de escoria volcánica con espesores de 10 m. Este cuerpo presenta color negro pardo de consistencia compacta y sus clastos son de tamaño regular constituidos de lapillis y con un porcentaje menor de brechas volcánicas, todo englobado en una matriz arenosa de granulometría fina a media. El material no presenta signos de alteración importante. Sobreyaciendo y en contacto discordante se aprecia una unidad de tierra diatomácea-arcillosa con espesores de 4.5 m, color blanco-pardo, de consistencia disgregada y sin alteración.

Complementando la columna en la cima se encuentra un nivel de material orgánico de aproximadamente 8 cm de espesor (Figura 17).



Figura 16. Estación 5 "Lomas blancas".



Figura 17. Estación Cavas.

CAPITULO 3

DESARROLLO EXPERIMENTAL

En este capítulo se presenta un compilado de las técnicas utilizadas en laboratorio para la caracterización estructural, morfológica, física y química de los yacimientos estudiados.

El desarrollo experimental de las muestras se inicia con la determinación de la estructura y composición mineralógica con Difracción de Rayos X (DRX) y Espectrometría de Infrarrojo por transformada de Fourier (EIR) posteriormente se determinará la composición química elemental por medio de técnicas como Fluorescencia de Rayos X (FRX) y Coulometría. Las propiedades fisicoquímicas a ser determinadas para el material son: 1) densidad, 2) porosidad efectiva y 3) área superficial específica, las cuales son obtenidas con equipos especializados como picnómetros y equipos tipo Brunnauer-Emmett-Teller (BET). Finalmente, se determinan características físicas como morfología y el tamaño de partícula del material por medio de Microscopía electrónica de barrido (MEB) y un equipo determinador de tamaño de partícula respectivamente. Los principios y teoría de funcionamiento de estos equipos se pueden hallar en el ANEXO de este trabajo.

3.1 Preparación de las muestras y condiciones de análisis para DRX

Los análisis de DRX en las estaciones se realizaron por medio de un difractómetro de la marca Siemens modelo D5000 con una sensibilidad de hasta un 5 % en peso.

Las condiciones a las que fueron corridos los análisis son las siguientes:

- Voltaje de 30 KV
- Corriente de 20 mAmperes
- Intervalo de 2θ ángulo de 3-70°

Las muestras se prepararon mediante molienda en un mortero de ágata, hasta obtener partículas aproximadas a 50 micras. Se utilizó un porta muestras de vidrio del tipo cilíndrico. Una vez obtenido los difractogramas se les eliminó la interferencia debida al porta muestras, así como el ruido de fondo producido por el equipo. Finalmente, se compararon los difractogramas con una base de datos para obtener las posibles especies minerales y estructuras que constituyen la muestra.

3.2 Preparación de muestras para Espectroscopia de Infrarrojo

Para los análisis de EIR se prepararon pastillas de la muestra con KBr (bromuro de potasio) de grado espectrométrico, utilizando una relación muestra:KBr de 1:100, de esta forma, con un peso de muestra de 3 mg se utilizaron 300 mg de KBr; estos fueron mezclados perfectamente y prensados en un dado a una carga de 10 tonf. Con lo anterior se obtuvieron las pastillas para el análisis de espectrometría de infrarrojo por transmisión. El fundamento por el que se utiliza el KBr es el de evitar bandas características del sustrato en el intervalo de IR medio.

3.3 Preparación de muestras para análisis térmico

Para los análisis térmicos no se requirió ninguna preparación previa de la muestra debido a que el equipo trabaja con sólidos en pequeñas cantidades. El peso de muestra requerida fue de entre 4 y 10 miligramos, que se colocaron sobre el crisol de alúmina como lo muestra la Figura 74 (véase anexo). Posteriormente, se realizó la programación del horno para definir la rampa de calentamiento de 10°C /min hasta una temperatura de 1000°C.

3.4 Preparación de muestras para FRX

Las muestras se pulverizó hasta un tamaño de grano no mayor a 50 micras (> malla 270), posteriormente se pesaron 0.5 gr de muestra previamente secada a 110°C las cuales se fundieron con 10 gr de metaborato de litio y tetraborato de litio en relación 1:1 para formar una perla. Esta fue analizada por un sistema secuencial de FRX en un equipo Siemens SRS 3000.

3.5 Preparación de las muestras para Coulometría

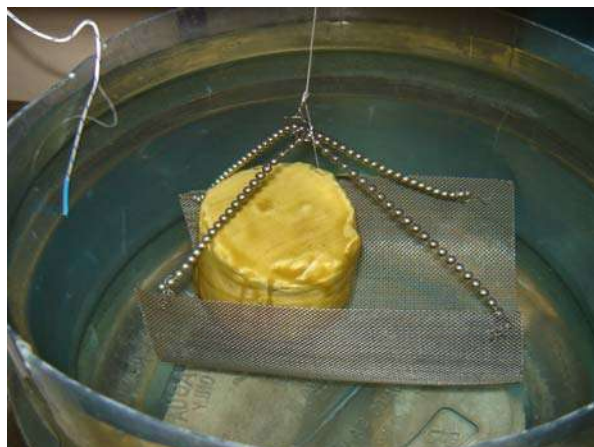
La preparación de muestras se llevó a cabo pulverizando el material hasta un tamaño de grano no mayor a 50 micras (> malla 270), posteriormente se secó la muestra a 80°C por 24 hrs. Como último paso, fueron pesados 20 mg de la muestra la cuál dependiendo del método fue colocada en un horno a 900°C para su calcinación ó mezclada con agua para colocarla en un digestor ácido. Los análisis se realizaron en un coulómetro de la marca UIC modelo 5014 (Figura 77, véase anexo).

3.6 Preparación de muestras para densidad y porosidad efectiva

No se requiere preparación especial para los picnómetros de gas, únicamente se necesita secar la muestra a 80°C por 24 hrs y suficiente cantidad del material para llenar a un mínimo $\frac{3}{4}$ del volumen de la celda. Para el picnómetro del IIE se prepararon cilindros de diatomita de un volumen aproximado a los 300 cm³, en virtud que la celda del picnómetro tiene un volumen de 300 cm³. Para la determinación de la densidad aparente se tomó el procedimiento de Arquímedes para la obtención del volumen aparente. Este método lleva en alguno de los pasos a sumergir la muestra en agua; en este contexto y debido a que las muestras problemas son diatomitas altamente deleznable al estar en contacto con el agua y presentarse adsorción por parte de las arcillas que la acompañan, se modificó ligeramente el procedimiento para poder aplicarlo. Por lo tanto, antes de sumergir en agua la diatomita se cubrió con una capa de cera de abeja (Figura 18 y 18a) evitándose de esta forma la disgregación y la adsorción. Es obvio que se deberá realizar el cálculo del volumen de la cera para descartarlo del volumen calculado.



Figura 18. Diatomita cubierta de cera de abeja.



a) Método de Arquímedes modificado.

3.7 Preparación de la muestra para área superficial específica

La muestra problema que puede estar en forma compacta o pulverizada es colocada en una celda especial de vidrio, es desgasificada a una temperatura donde no sufra cambios que afecten el área. Posteriormente se le hace pasar a la celda la mezcla de gases y se coloca dentro de nitrógeno líquido para que se lleve a cabo la condensación del nitrógeno de la mezcla de gases y este sea adsorbido en la superficie. Previo a la condensación del nitrógeno el equipo es ajustado a ceros para determinar la conductividad eléctrica en la mezcla de gases. Cuando el nitrógeno es adsorbido la relación de gases cambia provocando que la conductividad de la mezcla varíe. Esta variación es la que el equipo detecta y presenta en forma de conteos. Una vez terminada la adsorción del nitrógeno se retira la celda del nitrógeno líquido y se le deja recuperar la temperatura ambiente, lo que conlleva a que el nitrógeno adsorbido se desorba. Esta desorción provoca de nuevo un cambio en la relación de gases y por ende el cambio en la conductividad eléctrica que se manifiesta en conteos. Finalizada la adsorción-desorción del nitrógeno se requiere hacer una calibración con un volumen conocido de nitrógeno gaseoso y determinar los conteos obtenidos para ese volumen. Con lo anterior y de los conteos de adsorción-desorción, se puede obtener el volumen de nitrógeno adsorbido y el volumen de la monocapa de nitrógeno en el material por medio de la ecuación de BET. El equipo cuenta con software para la determinación del área superficial específica que toma en cuenta la ecuación (A.14) (véase anexo) y la isoterma de BET (A.13).

3.8 Preparación de muestras para determinación de tamaño de partícula

Para el análisis de las muestras en el Horiba Capa 300 se decidió utilizar como medio de suspensión al agua debido a que no forma solución y por el contrario permite la disgregación del material, así como la formación de una suspensión de las partículas de arcillas y de las tierras diatomáceas. Por lo tanto se mezcló el material con agua hasta formar una suspensión que fue vaciada a las celdas del equipo. En el caso del Coulter LS-100, la muestra tuvo que ser previamente delezada y secada a 80°C por 24 hrs para poder determinar su tamaño. Para ver el principio de funcionamiento de estos equipos ver anexo.

3.9 Preparación de muestras para MEB

La preparación de la muestra consiste en la depositación de una capa micrométrica de metal para que los electrones sean reflejados en la superficie. Primeramente a la diatomita se le eliminó el material orgánico por medio de peróxido de hidrógeno, posteriormente se seco a 80°C por 24 hrs. Una vez seca, la muestra se montó en pequeños portamuestras de acero para, posteriormente, colocarles la capa de metal por medio de en un “metalizador”, éste tiene la función de vaporizar una delgada lámina de cobre que se depositará sobre el material, este proceso dura aproximadamente 15 minutos.

CAPITULO 4

ANALISIS Y DISCUSION DE RESULTADOS

Este capítulo presenta los resultados de los análisis de la caracterización tanto en campo como en laboratorio y el orden de presentación sigue la secuencia descrita en la sección de metodología.

4.1 Resultados para caracterización de estructura

4.1.1 Descripción litológica de las columnas, espesores y volúmenes de yacimientos

De la caracterización en campo se obtuvieron las columnas litológicas de los yacimientos estudiados y se determinó en promedio espesores de entre 4 y 4.5 m de tierras diatomáceas. Un esquema de las columnas litológicas y espesores promedios se muestra en la Figura 19, estos valores hacen viables a los yacimientos para una explotación industrial del material.

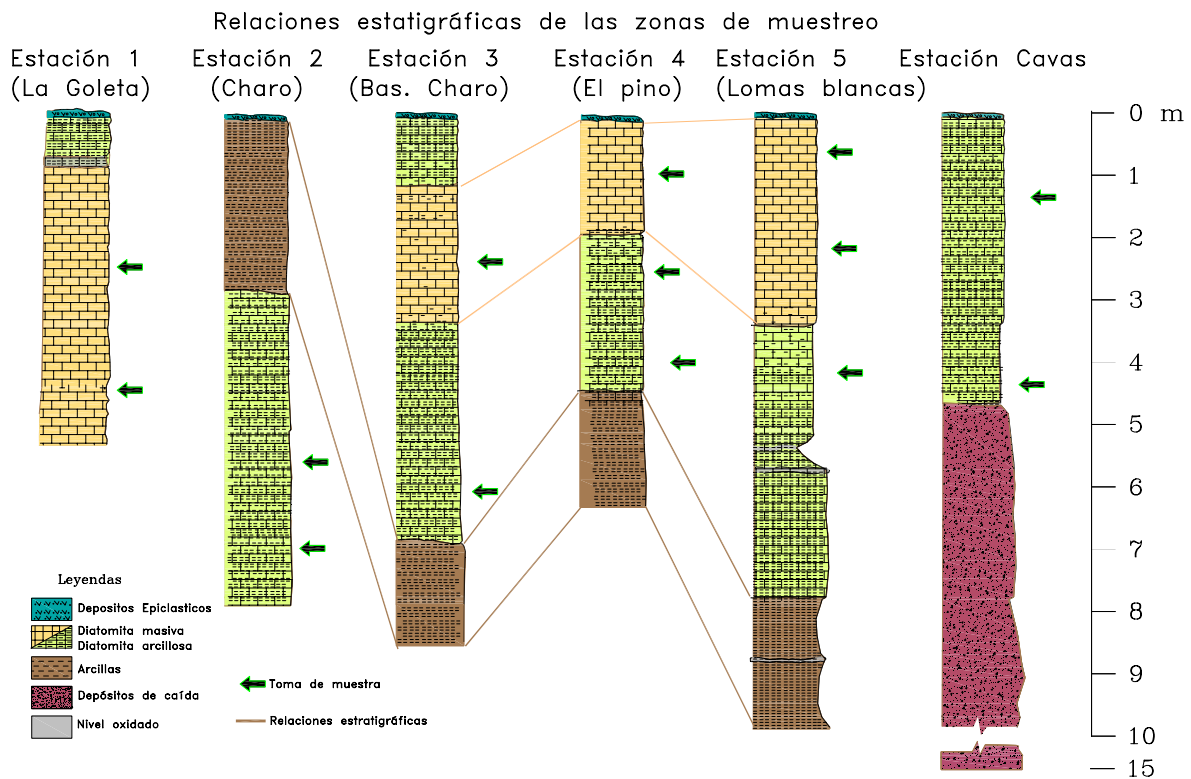


Figura 19. Relaciones estratigráficas de las zonas muestreadas.

La estratigrafía de las zonas en estudio muestra que las estaciones que deberán ser analizadas a fondo son las estaciones 1, 3, 4 y 5, en virtud que en la estación 2 se encuentran las arcillas de considerable espesor por encima de las diatomitas provocando que éstas se encuentren muy mezcladas a comparación de las otras estaciones. Aunado a lo anterior, en el lugar ya se encuentran asentamientos humanos que impedirían la explotación, mientras que en las otras estaciones se encuentran las diatomitas a poca profundidad, relativamente puras y sin asentamientos humanos demasiado cercanos para impedir la explotación.

En el cálculo de los volúmenes promedios en los yacimientos se hizo referencia al estudio realizado por Israde y Garduño (1999) donde se definen estos depósitos en un mapa cartográfico. Con lo anterior y de los espesores promedios se puede realizar la estimación de los volúmenes considerándolos como secciones cúbicas.

Para el cálculo de los volúmenes se dividió el mapa en tres secciones (Figura 20) tomando en cuenta la litología y la pureza del material en relación a la arcilla que a simple vista se observa en el afloramiento. De lo anterior se llevó a cabo la clasificación de los yacimientos de la siguiente manera:

La estación 1 corresponde a la diatomita que presenta a simple vista la mayor pureza de todos los yacimientos, teniendo el material que se someterá a explotación un espesor promedio de 4.5 metros.

La estación 3 presenta un espesor promedio de 3.5 m, consistente de diatomita arcillosa en la base, para posteriormente, presentar una más pura hacia la cima del yacimiento, ésta muestra características estratigráficas similares a las estaciones 4 y 5, pero para el cálculo se considerará un volumen individual.

Las estaciones 4 y 5 se consideran un solo yacimiento debido a la cercanía que existe entre uno y otro, aunado a que presentan las mismas características estratigráficas. El espesor promedio de este yacimiento es de 5 m, ya que en algunas zonas las diatomitas pueden contener más o menos volumen por efecto de la erosión diferencial, cambios en la topografía o al material sepultado.

Cabe hacer notar que similarmente a la estación 3 se está considerando la explotación de ambos estratos, aquellos de diatomita arcillosa y la que se observa menos impura.

Para realizar el estimado del volumen, primero se obtuvo el área del yacimiento a partir de la cartografía dividiendo la escala en unidades de un ciento de metros y contabilizando el área del yacimiento como se muestra en la Figura 20, posteriormente, se obtiene el volumen estimado multiplicando el área por el espesor promedio obtenido.

Ejemplificando el cálculo el volumen del la estación 1 tenemos:

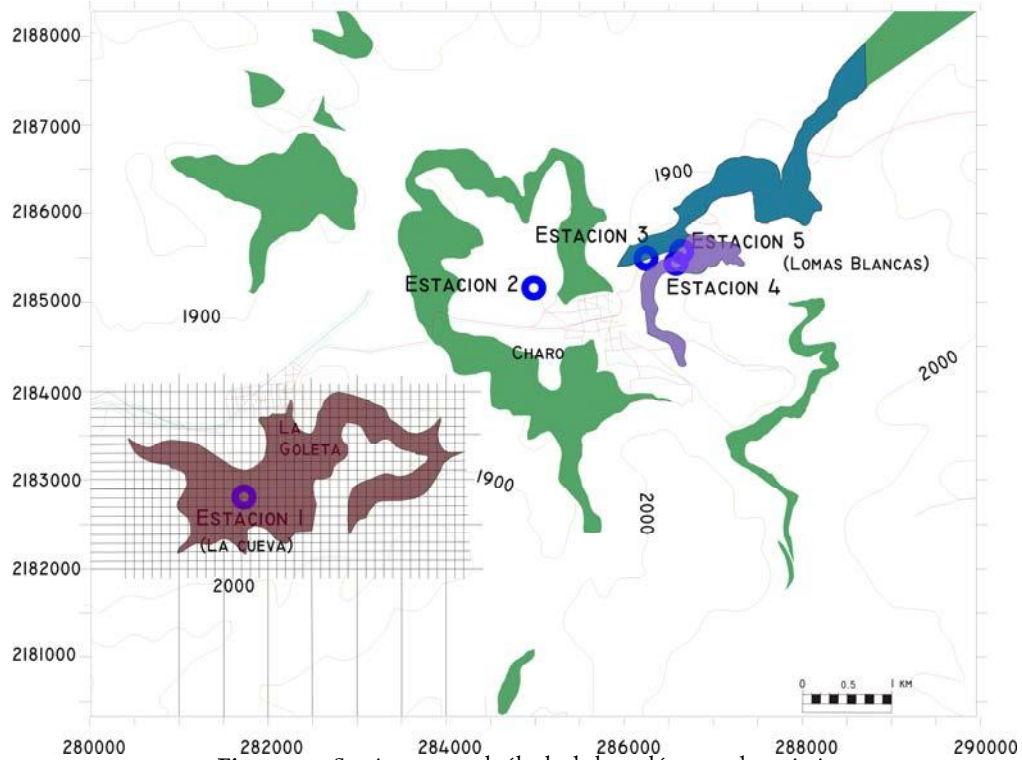


Figura 20. Secciones para el cálculo de los volúmenes de yacimiento.

Contabilizando el número de bloques del yacimiento de la estación 1 de la Figura 20 se obtuvieron 210 bloques, con lo que:

Número de bloques contados = 210 cada bloque es de 100 x 100 metros, por lo tanto

$$\text{Area de la estación 1: } \text{Area} = (210)(100^2) = 2.1 \times 10^6 \text{ m}^2$$

para el cálculo del volumen aproximado

$$\text{Volumen aprox.} = (\text{Area}) \cdot (\text{espesor promedio})$$

$$\text{Volumen aprox.} = (2.1 \times 10^6 \text{ m}^2) (4.5 \text{ m}) = 9.45 \times 10^6 \text{ m}^3$$

Similarmente se realizaron los cálculos para los demás yacimientos, los volúmenes obtenidos se muestran en la tabla 3 siguiente.

Tabla 3. Volúmenes y áreas aproximados de los yacimientos

Yacimiento	Area (m ²)	Volumen (m ³)
estación 1	2.1 x 10 ⁶	9.45 x 10 ⁶
estación 3	1.03 x 10 ⁶	3.60 x 10 ⁶
estaciones 4 y 5	0.46 x 10 ⁶	2.30 x 10 ⁶

Obteniéndose un volumen total de material para explotación potencial de 15.35 millones de metros cúbicos.

4.1.2 Difracción de Rayos X

Para la estación 1 se realizaron análisis de 2 muestras de diferentes niveles de la columna litológica, con la finalidad de obtener los principales constituyentes y estructuras cristalográficas. La primera muestra es de la parte media de la columna y la segunda de la parte más profunda del afloramiento. En la parte media (Figura 21), el difractograma presenta pequeños picos de muy baja intensidad, que juntos dan la forma de un gran pico ancho entre los ángulos 2θ y 34° . Este patrón de difracción es característico de un material diatomáceo debido a que es amorfo. Además del material amorfo se encuentran pequeños picos que al ser indexados concuerdan con pequeñas cantidades de una fase de bajo orden de periodicidad de la sílica (ópalo-A); también se encuentra una fase cristalina de la sílica (tridimita) con arreglo en la red cristalina de tipo ortorrómbico. Además de estas especies minerales no se define ningún otro componente en el difractograma

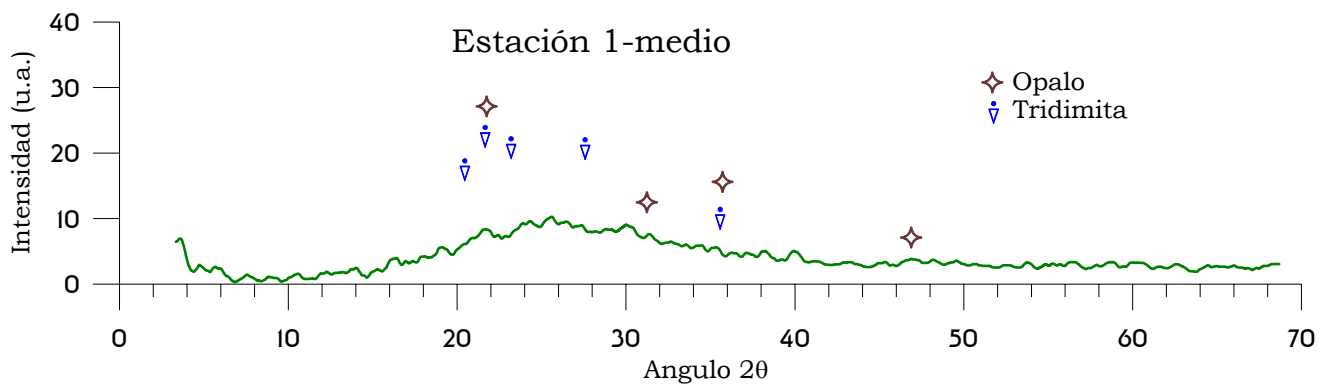


Figura 21. Difractograma de estación 1 medio.

Para la parte inferior de la estación 1 (Figura 22) se observa que el patrón es el de un material amorfo (diatomita), debido a que existen picos anchos y poco intensos que en conjunto forman un pequeño montículo que se encuentra entre los ángulos de 19 a 34° . Por lo anterior se puede deducir que la cantidad de los componentes que se encuentran en fases semi y cristalinas no es considerable.

Al Indexar el difractograma se detectaron las siguientes especies minerales acompañando al material amorfo:

- ópalo-A, sílica hidratada generalmente amorfa que en ocasiones presenta un bajo orden de periodicidad, lo que significa que existen pequeñas estructuras cristalinas; pero no lo suficiente en alcance como para formar cristales, las celdas unitarias de estas estructuras pueden ser del tipo ortorrómbico (pseudortorrómbico).
- montmorillonita, es un tipo de arcilla conformada principalmente por un silicato de magnesio, hierro y aluminio; su estructura cristalina es del tipo hexagonal.
- tridimita, con estructura cristalina del tipo ortorrómbico y conformada por sílica.

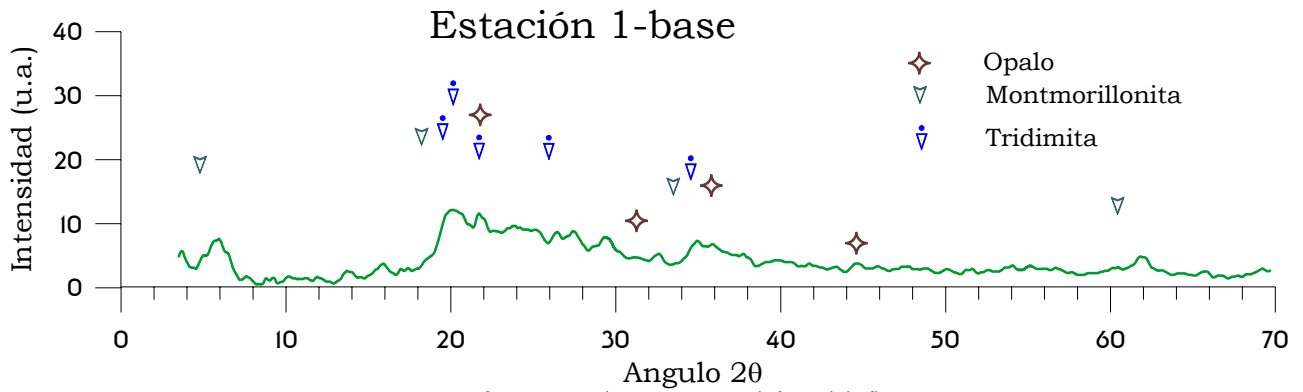


Figura 22. Diffractograma de estación 1 en la base del afloramiento.

La estación 3 fue analizada en la zona central del yacimiento donde se encuentra la mayor cantidad de diatomita menos impura. Su diffractograma se presenta en la Figura 23. En éste se muestran picos pequeños y anchos predominantemente, existe un patrón de material amorfo (diatomita), debido a que se presenta un pequeño montículo en el intervalo de los ángulos de 20 a 34° que se traslapan con los picos de los materiales cristalinos. Al identificar los picos se resuelve al ópalo con estructura pseudo-cristalina, una fase cristalina de la sílica (tridimita ortorrómbica) y arcilla (montmorillonita) con sistema hexagonal.

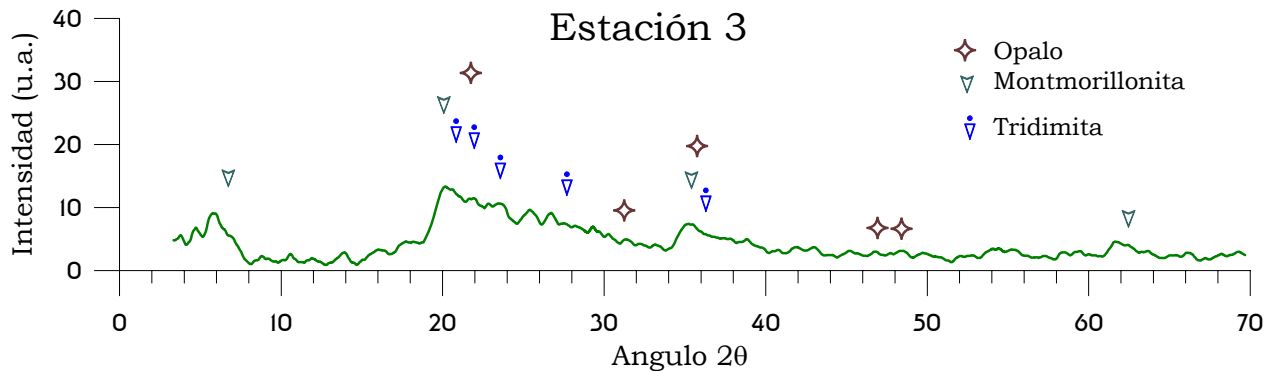


Figura 23. Diffractograma de estación 3.

En la estación 5 se procesaron 2 muestras de diferentes niveles dentro de la columna estratigráfica, la primera en la mitad de la columna donde se encuentra la diatomita impura y la segunda en la zona superior donde se localiza la diatomita con escasa impureza. Los diffractogramas se presentan en las figuras 24 y 25; en ellos se observan picos de baja intensidad que indican la presencia de material cristalino, así como de un pequeño montículo en los ángulos de 20° a 30° característico de un material amorfo que se encuentra traslapado con los picos del material cristalino. Al ser analizados los dos diffractogramas se observa que los picos coinciden con montmorillonita perteneciente al sistema cristalino hexagonal, ópalo con estructuras pseudo-cristalinas y tridimita (ortorrómbica); mientras que únicamente en la muestra de la zona superior se encuentra haloisita (silicato de aluminio) con sistema cristalino hexagonal.

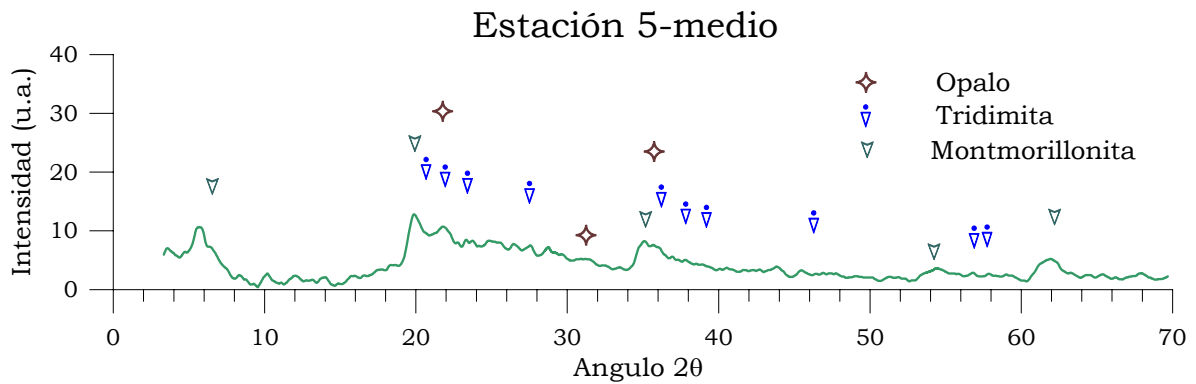


Figura 24. Difractograma de estación 5 parte media.

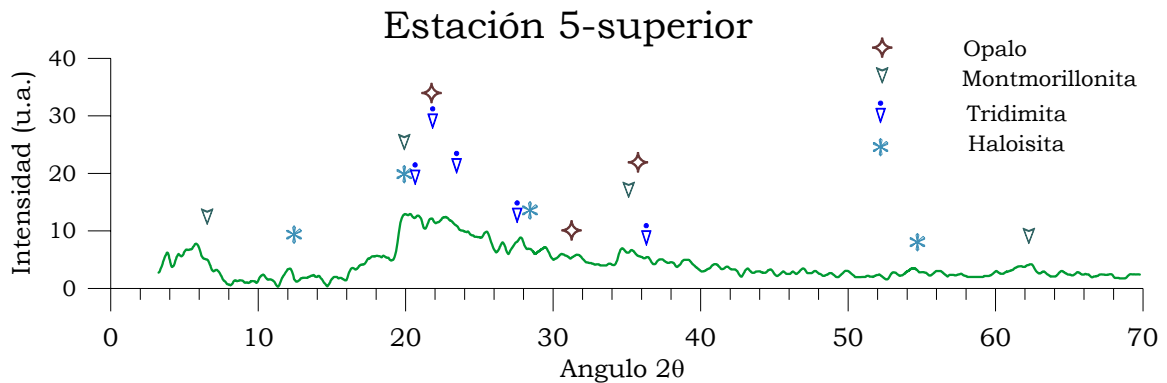


Figura 25. Difractograma de estación 5 parte superior.

Para la estación de Cavas los resultados se muestran en la Figura 26, donde se observa que al igual que los otros análisis realizados, el comportamiento general es el de un material amorfo (diatomita), además de picos de baja intensidad que se encuentran traslapados con el pico ancho del material amorfo. Al indexar los picos del difractograma se resuelve una fase semicristalina de la sílica (ópalo), fases cristalinas como tridimita (sist. crist. ortorrómbico), haloisita y montmorillonita perteneciente al sistema hexagonal. Similarmente a los anteriores análisis y debido a la poca intensidad de los picos, se considera que la cantidad de material cristalino es pequeña en comparación del material amorfo.

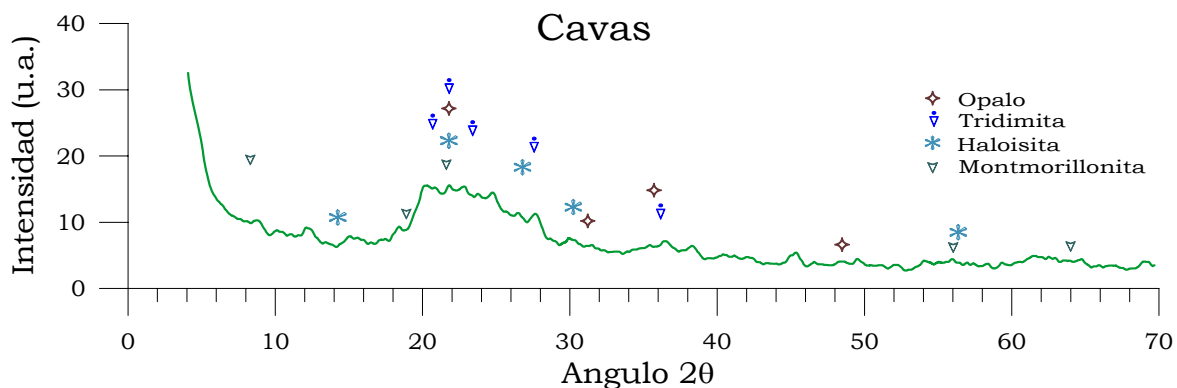


Figura 26. Difractograma de estación Cavas.

Como parte de esta investigación y con el propósito de comparar los yacimientos estudiados con muestras comerciales, una de estas llamada “Referencia A” fue también analizada para determinar su estructura cristalina, así como compuestos que se agregaron durante la preparación para su venta. El difractograma de la Figura 27 presenta picos angostos e intensos característicos de los materiales cristalinos. En este caso al indexar el patrón de picos estos concuerdan perfectamente con la fase semicristalina ópalo y parcialmente con la fase cristobalita de sistema cristalino tetragonal. No se observa el patrón característico de los materiales amorfos, por lo que se infiere que el material pudo haber sido calcinado durante su preparación, así la mayoría de la muestra cambió de fase amorfa a cristalina.

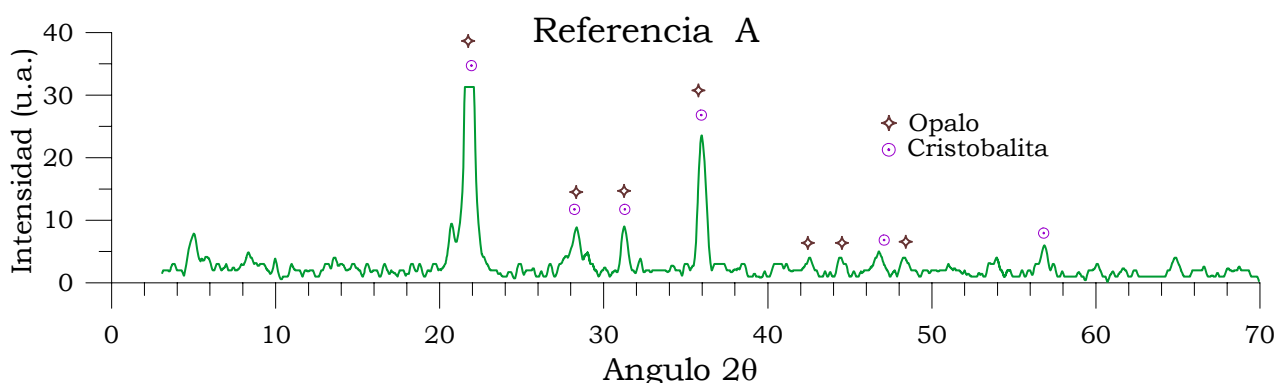


Figura 27. Difractograma de material de Referencia A.

El análisis realizado al material obtenido en el yacimiento de Zacoalco presenta como en los otros yacimientos un comportamiento de material amorfo (Figura 28) en el intervalo de 20 a 30°, además de resolverse pequeños picos de baja intensidad traslapados con el del material. Al realizarles la identificación a los pequeños picos, éstos presentan características similares a los de la tridimita con sistema cristalino ortorrómbico. Cabe hacer notar que en la Figura 28 no se observan picos intensos y sólo el más notable es del montículo característico del material amorfo.

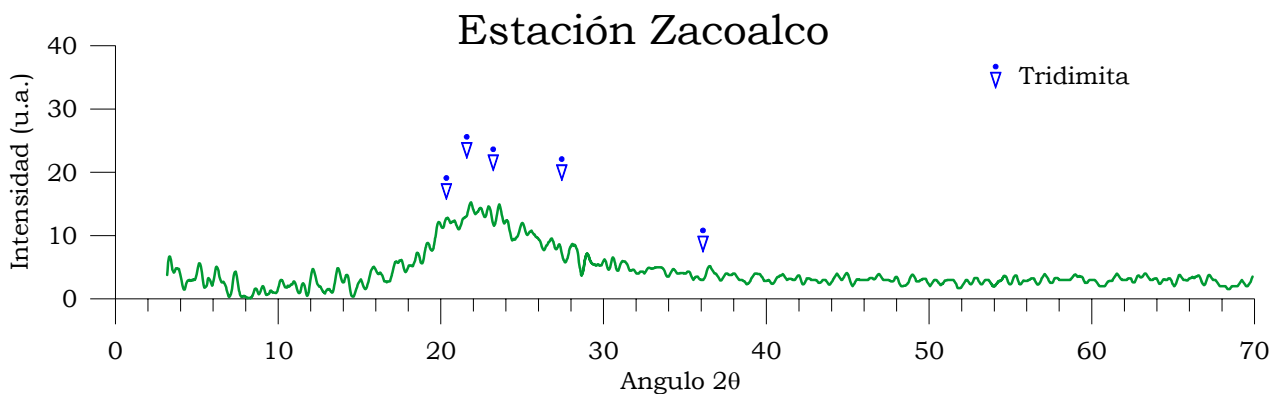


Figura 28. Difractograma de la estación de Zacoalco, Jal.

Al analizar los resultados anteriores se observa que en la mayoría de las estaciones se encuentra presente la diatomita como material amorfo a excepción de la muestra “referencia A”, en donde se infiere sufrió calcinación en su preparación que produjo el cambio de un estado amorfo de la diatomita a cristobalita.

Similarmente, el ópalo es detectado en todas las muestras analizadas. Esto es congruente debido a que el ópalo es considerado como un material amorfo, pero con pequeñas estructuras de corto alcance que proporcionan los picos característicos en difracción.

En las estaciones de estudio se encuentran presentes fases cristalinas de la sílica como: cristobalita (tetragonal) y tridimita (ortorrómbico) por efecto de la transformación principalmente del ópalo (Heaney et al., 1994).

En la *estación 1, estación 3, estación 5 y Cavas* se halla presente una especie mineral arcillosa del grupo montmorillonita/smectita con un sistema cristalino del tipo hexagonal. Se estima que puede provenir del efecto de los procesos sedimentarios como el intemperismo, la erosión ó la aportación de materia prima proveniente de estructuras aledañas, lo que favoreció la formación del material arcilloso en los antiguos cuerpos de agua.

En la *estación 5 y Cavas* presentan la especie mineral haloisita que es un producto de la erosión de la gran cantidad de aluminio proveniente de las rocas ígneas del basamento y entorno de los paleolagos.

Las abundancias de material cristalino en las muestras se consideran pequeñas según lo sugieren las intensidades de los picos que se presentan, es decir, a menor cantidad de cristales la intensidad de los picos es menor, mientras que a mayor cantidad de estos los picos se vuelven intensos. Otra consideración que debe tomarse es la sensibilidad del difractómetro siendo para el Siemens D5000 de un 5 % en peso, por lo que los pequeños picos que se resuelven en los difractogramas deben ser igual o un poco mayor al 5% en peso.

Se considerará, por los resultados obtenidos hasta este momento que las *estaciones 3, 4 y 5* forman un solo yacimiento, por lo tanto, en adelante los subsecuentes análisis de la *estación 5* serán representativos para las tres estaciones.

4.1.3 Espectroscopia de Infrarrojo por transformada de Fourier

Para la interpretación de los espectros obtenidos para las muestras se utilizaron tablas en las que se presentan las bandas características de los enlaces entre elementos, así como las bandas de compuestos definidos como la montmorillonita, o fases cristalinas de la sílica como tridimita o cristobalita. Algunas de las bandas características se definen en la Tabla 4 y 5.

Tabla 4. Longitudes y números de onda de enlaces vibraciones de EIR.
(Fuentes: Cross et al. 1969 ; Katti et al. 2001 ; Hamelmann et al. 2005 ; Ostrooumov 2005)

Enlaces vibracionales	Tipo	Número de Onda (cm ⁻¹)	Longitud de onda (μm)	Intensidades o caracterizaciones
O-H	Tracción- compresión	3634	2.75	
O-H	Deformación (bandeo)	918, 888, 847	10.8, 11.2, 11.8	Relacionado al catión
O-H	Tracción-compresión	3200 ~ 1700	3.12 ~ 5.88	Compuest. quelados
H-O-H	Tracción-compresión	3433	2.91	Puente de hidrógeno
H-O-H	Deformación (bandeo)	1635	6.12	
Si-O	Tracción- compresión	1115, 1076, 1034, 1005	8.96, 9.28, 9.67, 9.95	
Si-O	Deformación (bandeo)	778	12.85	Perp. al eje óptico
Si-O	Deformación (bandeo)	671	14.90	Paralelo al eje óptico
Si-O	Tracción-compresión	1028, 1052, 1090, 1122	9.27, 9.50, 9.17, 8.91	Principal pico a los 1052 cm ⁻¹
Si-O	Deformación (bandeo)	450	22.22	Fuertes bandas
Si-O	Tracción-compresión	1086	9.21	
Si-O	Deformación (bandeo)	805 ~ 800	12.5 ~ 12.42	
Si-H	Tracción-compresión	2280 ~ 2080	4.39 ~ 4.81	Bandas muy intensas
Si-H	Deformación (bandeo)	950 ~ 800	10.53 ~ 12.50	Bandas muy intensas
Si-OH	Tracción-compresión	940	10.64	Bandas intensas
Si-OH	Deformación (bandeo)	1500 ~ 1300	6.66 ~ 7.69	Bandas poco intensas
Si-OH	Deformación (bandeo)	2850 ~ 2960	3.50 ~ 3.37	
Si-O-Si	Tracción-compresión	1080 ~ 1070 1032	9.25 ~ 9.34 9.69	Pequeñas bandas laterales (hombros)
Al-Si	Tracción-compresión	~ 580	17.24	Por sustitución
Si(Al)-O	Tracción-compresión	1200 ~ 1000	8.33 ~ 10.0	Bandas amplias
Si-O-Al _{VI}	Tracción-compresión	550 ~ 500	18.2 ~ 20.0	
Si-O-Al _{IV}	Tracción-compresión	980 ~ 880	9.5 ~ 11.35	
Si-O-Mg _{VI}	Tracción-compresión	960 ~ 940	10.4 ~ 10.6	
Si-O-Fe _{VI}	Tracción-compresión	491	20.36	
Na-K	Tracción-compresión	700 ~ 800	14.28 ~ 12.5	Por intercambio

Tabla 5. Bandas características de especies minerales (Fuente: Ostrooumov, 2005).

Especie mineral	Bandas de absorción (número de onda, cm^{-1})	Unidades cristaloquímicas	Tipo de movimiento vibracional
montmorillonita	3642	(Mg,Al)-O-H	Trc-cmp. as
	3624	Al-(OH)	Trc-cmp. as
	3420	H-O-H	Trc-cmp. as
	3225	H-O-H	Trc-cmp. s
	1630	H-O-H	Def. as
	1168, 1115, 1090	Si-O	Trc-cmp. s
	1038 ~ 1026	Si-O-Si	Trc-cmp. s
	915	Al-(OH)	Trc-cmp. s
	845 ~ 835	(Al, Mg)-O-H	Trc-cmp. as
	695	Si-O-Al	Trc-cmp. as
	522	Si-O-Al	Trc-cmp. s
623, 578	Al-(OH)	Trc-cmp. as	
474, 426	Si-O	Def. as	
α -cristobalita	620	Si-O	Def. as
	1200	Si-O-Si	Trc-cmp s
α -tridimita	1100	Si-O-Si	Trc-cmp. s

Estación 1. El espectro del análisis de infrarrojo se presenta en la Figura 29. Se observan bandas características a ciertos números de onda que posteriormente serán comparadas con las tablas anteriores. En complemento con los resultados de DRX se tratará de confirmar la presencia de sílica amorfa (diatomita), tridimita, ópalo y montmorillonita comparando las bandas características del espectro con las de estos compuestos.

La Tabla 6 muestra la comparación de las bandas del espectro de infrarrojo y los compuestos encontrados.

Tabla 6. Bandas características para compuestos de la estación 1 superior.

Compuesto	Número de onda (cm^{-1})							
	Al-OH	H-O-H	H-O-H	Al-(OH)	Si-O	Si-O-Al	Si-O-Al	Si-O
	ν_{as}	ν_{as}	δ_{as}	ν_s	δ_{as}	ν_{as}	ν_s	δ_{as}
montmorillonita	3625	3435	1639	914	797	694	522	464
$\text{SiO}_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$		3435	1639		797			464
	Si-O							
	ν_s							
montmorillonita	1095							
$\text{SiO}_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$	1082							
tridimita	1095							

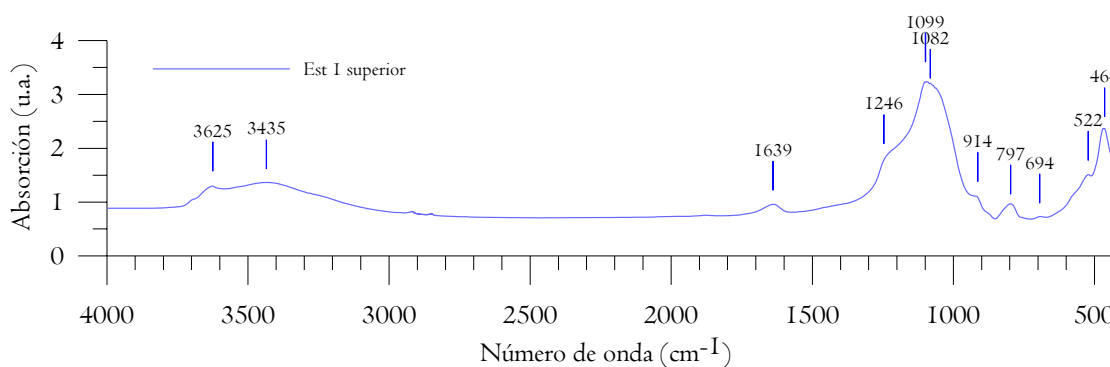


Figura 29. Espectro de Absorción para la estación 1 superior.

Se detectan bandas características para la unión sílice-oxígeno a los números de onda: 464, 797, 1085 y 1095 cm^{-1} ; en ésta última se traslapa con la banda característica de 1100 que es propia de la tridimita, además se observa una protuberancia entre 1090 ~1250 debida al desorden estructural de un material amorfo. En adición se encontró que la muestra contiene bandas características de la montmorillonita que son debidas a la unión aluminio-oxígeno a 3625 y 914 cm^{-1} , además de bandas de enlace Si-O-Al a 694 y 522 cm^{-1} . En la sección anterior de DRX se ha determinado que en la estación 1 superior los compuestos que conforman el material son: diatomita, ópalo y tridimita. Una comparación con los resultados de EIR arrojaron la existencia de la diatomita y ópalo ($\text{SiO}_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$), no es posible determinar la tridimita debido a que las bandas se traslapan y no se resuelve su presencia. La diferencia encontrada entre la DRX y EIR es que la montmorillonita solo aparece en EIR, mientras que a través de DRX la montmorillonita no alcanza a ser resuelta por el equipo. Las bandas características de la arcilla se han resuelto en el espectro, por lo que se infiere que existe montmorillonita en muy baja cantidad (menor a un 5% en peso). Esto es razonable, debido a que en la parte basal del yacimiento se encuentra montmorillonita en un porcentaje mayor al 5% que puede ser resuelta en DRX. La zona basal del yacimiento se muestra en la Figura 30, las bandas características son similares al espectro de la zona superior. La DRX mostró la presencia de diatomita, ópalo, montmorillonita y tridimita. Al realizar la comparación a las bandas características del espectro con las tablas de referencia se determinó lo siguiente:

Presencia de material amorfo (diatomita) por la protuberancia a los 1240 cm^{-1} proporcionada por el desorden estructural entre el Si-O.

Bandas características de la montmorillonita encontradas a los 3625, 920, 694 y 522 cm^{-1} , además de existir también otras bandas que se llegan a traslapar con las de los otros compuestos como los del ópalo y tridimita.

No es posible hacer una buena determinación de la presencia de ópalo y tridimita por el traslape de las bandas de Si-O a los 797, 464, 1082 y 1100 cm^{-1} , pero la presencia de bandas anchas en esta región proporciona un indicio de estos compuestos.

En la Tabla 7 se presentan las bandas características de los compuestos encontrados por DRX y su concordancia con los del espectro de EIR.

Tabla 7. Bandas características de compuestos para la estación 1 base.

Compuesto	Número de onda (cm ⁻¹)							
	Al-OH υas	H-O-H υas	H-O-H δas	Al-(OH) υs	Si-O δas	Si-O-Al υas	Si-O-Al υs	Si-O δas
montmorillonita	3625	3435	1639	920	797	694	522	464
SiO ₂ •n H ₂ O		3435	1639		797			464

Si-O	
υs	
montmorillonita	1095
SiO ₂ •n H ₂ O	1082
tridimita	1095

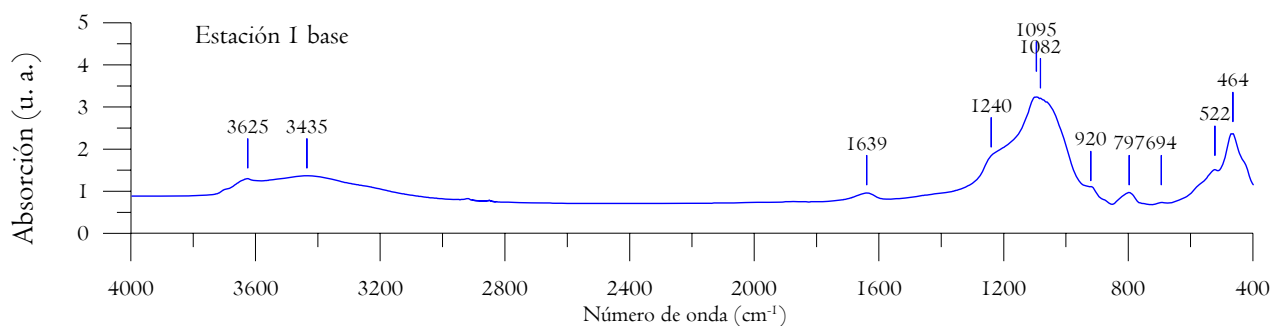


Figura 30. Espectro de Absorción para la estación 1 base.

Estación 5. El espectro de esta muestra se presenta en la Figura 31, donde se observa que las bandas de absorción son muy similares a las encontradas en la estación 1. En la Tabla 8 se presentan las correspondencias a las bandas del espectro de los compuestos determinados por DRX. Los compuestos encontrados fueron: diatomita, ópalo, montmorillonita y tridimita. Bandas características para la montmorillonita se encuentran bien definidas dentro del espectro en los números de onda 3625, 916, 694 y 523 cm⁻¹. Bandas definidas para el ópalo se determinan a partir de los números de onda 3442, 1640, 797, 468 y 1093 cm⁻¹. Este último con una banda característica amplia e intensa debido a la cantidad de material con el enlace Si-O, además de una protuberancia a los 1236 cm⁻¹ debida al desorden estructural del Si-O. La tridimita presenta la banda característica a los 1100 cm⁻¹ pero se encuentra traslapada con las de montmorillonita y ópalo, por lo que no puede determinarse con certeza la presencia de este material por esta técnica.

Se resuelve una banda a 1401 cm⁻¹ que concuerda con el radical CO₃⁻², por lo que se deduce que existen carbonatos en la muestra en muy baja cantidad debido a que no se detectó por DRX.

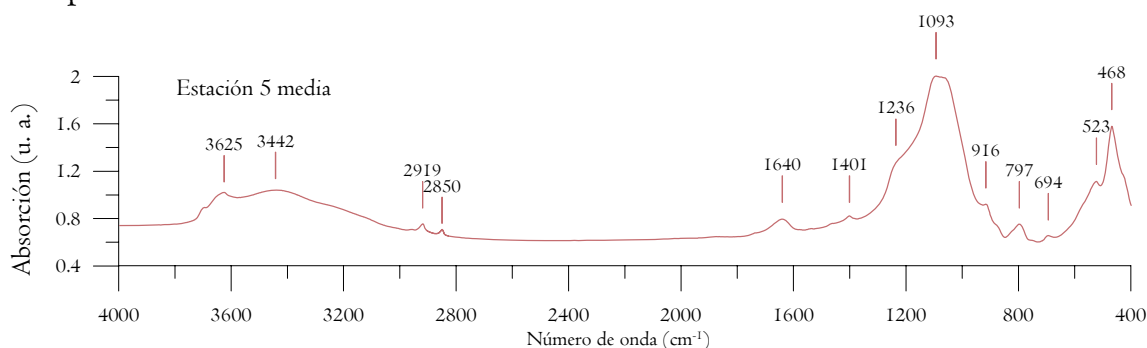


Figura 31. Espectro de Absorción para la estación 5 media.

Tabla 8. Bandas características de los compuestos para la estación 5 media.

Compuesto	Número de onda (cm ⁻¹)							
	Al-OH υs	H-O-H υs	H-O-H δs	Al-(OH) υs	Si-O δs	Si-O-Al υs	Si-O-Al υs	Si-O δs
montmorillonita	3625	3442	1640	916	797	694	523	468
SiO ₂ •n H ₂ O		3442	1640		797			468

Compuesto	Número de onda (cm ⁻¹)	
	Si-OH δs	Si-O υs
montmorillonita		1093
SiO ₂ •n H ₂ O	2919, 2850	1093
tridimita		1100

Para la estación 5 superior el espectro se presenta en la Figura 32. Los compuestos determinados por DRX para esta parte fueron: diatomita, ópalo, tridimita, montmorillonita y haloisita. En la indexación de las bandas características para los compuestos anteriores se determinaron la mayoría de estos con excepción de la tridimita y haloisita, debido a que las bandas se encuentran traslapadas con las del ópalo y montmorillonita respectivamente. Por lo tanto una identificación de estos compuestos resulta compleja por esta técnica. La Tabla 9 muestra la correspondencia de las bandas características para los compuestos determinados por DRX, así como las bandas donde se encontrarían los otros compuestos no identificables en este espectro.

Tabla 9. Bandas característica de los compuestos para la estación 5 superior.

Compuesto	Número de onda (cm ⁻¹)							
	Al-OH υs	H-O-H υs	H-O-H δs	Al-(OH) υs	Si-O δs	Si-O-Al υs	Si-O-Al υs	Si-O δs
montmorillonita	3631	3435	1641	920	799	701	528	470
SiO ₂ •n H ₂ O		3435	1641		799			470
haloisita	3631			920	799	701	528	470

Compuesto	Número de onda (cm ⁻¹)	
	Si-OH δs	Si-O υs
montmorillonita		1098
SiO ₂ •n H ₂ O	2927	1098
haloisita		1098
tridimita		1100

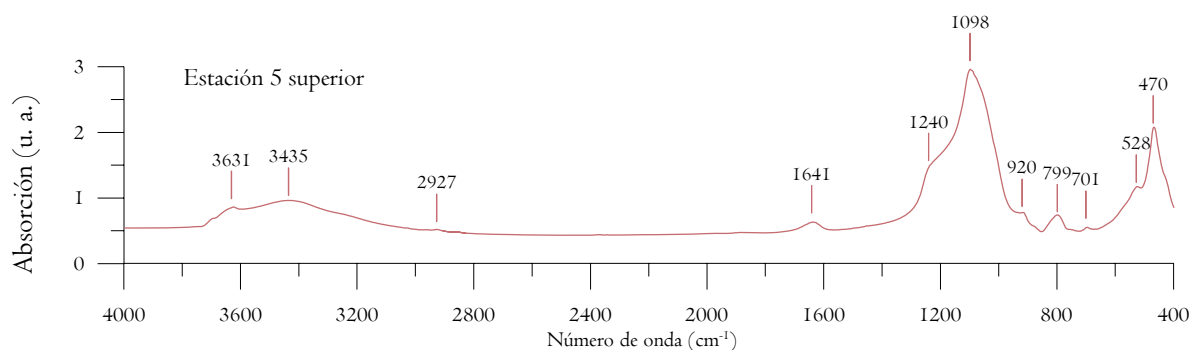


Figura 32. Espectro de Absorción para la estación 5 superior.

Para la montmorillonita se determinaron las bandas características del espectro en los números de onda 3631, 920, 701 y 528 cm^{-1} que son específicas para enlaces Al-OH y Si-O-Al, además de las bandas para el enlace Si-O y H-O-H. Este material se ha determinado en DRX, además de ser clara su presencia a través del análisis megascópico cuando se visitó el yacimiento para su descripción. Para el caso del ópalo, las bandas características se encuentran en los números de onda 3435, 1641, 799, 470, 2927 y 1098 cm^{-1} que son característicos para enlaces de Si-O o Si-O-Si. Este compuesto se determinó por DRX y se puede relacionar con la presencia de diatomita debido a que este material no es 100% amorfo, así como de presentar un cierto arreglo cristalino de tipo de la fase ópalo. La diatomita está determinada por la presencia de una protuberancia en la longitud de onda de 1240 cm^{-1} , causada por el desorden estructural de la sílica en la diatomita que provoca bandas no definidas que se traslapan y dan como resultado este comportamiento en el espectro. Este material también se determinó del análisis megascópico en la visita al sitio. En lo referente a la haloisita y a la tridimita encontrados por DRX, no es posible determinarlos con esta técnica debido a que las bandas características de estos compuestos se encuentran traslapadas con las del montmorillonita y ópalo.

Estación Cavas. El espectro de EIR se presenta en la Figura 33. La correspondencia de las bandas características para los compuestos encontrados en la DRX se integra en la Tabla 10. Similarmente a las otras estaciones se determinó la presencia de montmorillonita por las bandas de 3694, 3624, 915, 698 y 538 cm^{-1} , mientras que para el ópalo las bandas se encuentran a 3449, 1637, 798, 466, 2919~2850 y 1075 cm^{-1} . En lo referente a la tridimita y haloisita no es posible su clara identificación por EIR, debido a que las bandas características se encuentran traslapadas con las de ópalo o montmorillonita, y no pueden ser resueltas para estos compuestos, sin embargo un pequeño pico se presenta a los 1107 que podría pertenecer a la tridimita. Finalmente, la diatomita se determinó debido a la protuberancia que se observa en el espectro a los 1240 cm^{-1} característico de un enlace Si-O pero en materiales con desorden estructural (amorfo).

Tabla 10. Bandas características de los compuestos de la estación cavas.

Compuesto	Número de onda (cm^{-1})							
	Mg-OH vas	Al-OH vas	H-O-H vas	H-O-H δas	Al-(OH) us	Si-O δas	Si-O-Al vas	Si-O-Al us
montmorillonita	3694	3624	3449	1637	915	798	698	538
SiO ₂ ·n H ₂ O			3449	1637		798		
haloisita						798	698	538

Compuesto	Número de onda (cm^{-1})		
	Si-O δas	Si-OH δas	Si-O us
montmorillonita	466		1095
SiO ₂ ·n H ₂ O	466	2919 ~ 2850	1077
haloisita	466		1077
tridimita			1107

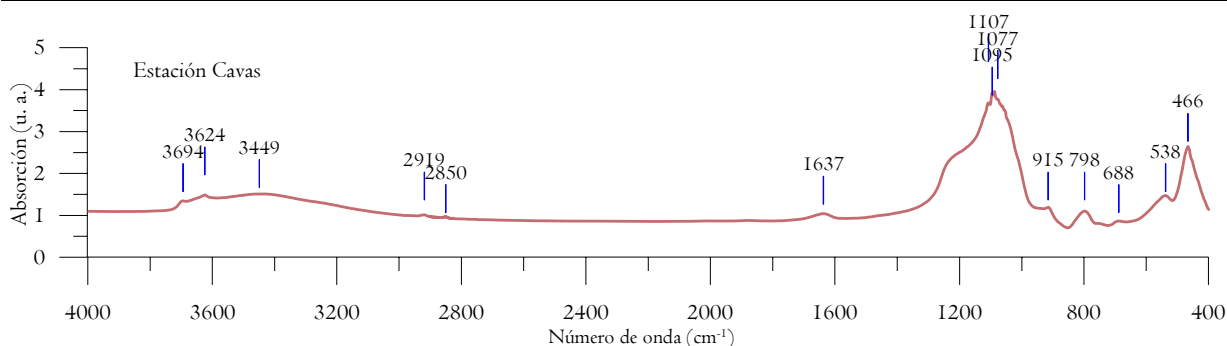


Figura 33. Espectro de Absorción para la estación Cavas.

Estación Zacoalco. El espectro de la muestra se presenta en la Figura 34. En este se observan pequeñas diferencias con los espectros anteriores debido a que no se detectan bandas características para la montmorillonita. Las especies minerales que se encontraron por DRX para la estación Zacoalco consisten principalmente de diatomita, ópalo y tridimita como fase cristalina de la sílica. Al realizar la correspondencia de las bandas características del espectro con los compuestos determinados por DRX (Tabla 11), se determinó la presencia de diatomita por la protuberancia característica del desorden estructural en la banda de Si-O a los 1244 cm^{-1} . diatomita y ópalo por las bandas de 466, 801, 938 y 1098 cm^{-1} que son características para enlaces Si-O y Si-OH. Finalmente, se observan bandas características como las del agua 3444 y 1635 cm^{-1} que forman parte de la molécula de la diatomita. Para la tridimita no puede ser determinada con un buen grado de confianza en este espectro, ya que la banda característica de la tridimita se encuentra traslapada con las de 1098 y 1244 cm^{-1} . No obstante se observa una banda que se encuentra a los 1105 cm^{-1} , la cual es poco visible pero correspondería a una banda característica para la tridimita.

Tabla 11. Bandas característica de los compuestos de la estación Zacoalco.

Compuesto	Número de onda (cm^{-1})						
	H-O-H vas	H-O-H δ as	Si-O δ as	Si-O δ as	Si-O vs	Si~Al substit	Si-OH vs
SiO₂·n H₂O	3444	1635	801	466	1093	563	938
tridimita					1105		

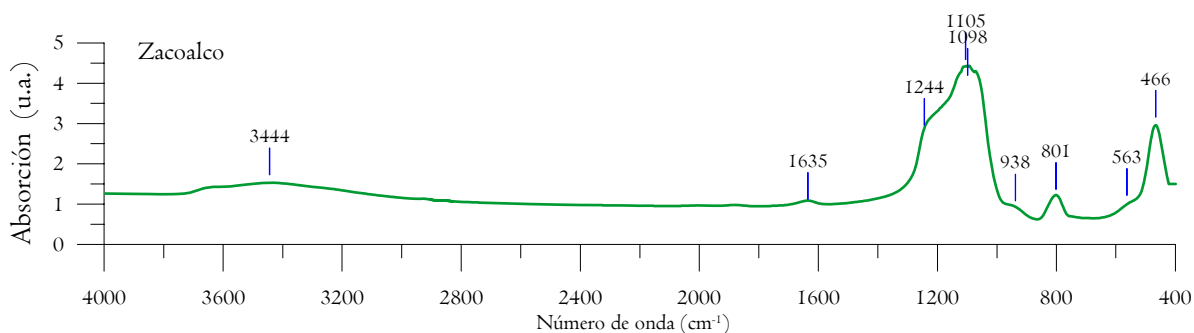


Figura 34. Espectro de Absorción para la estación Zacoalco.

Referencia "A". El espectro de IRTF es presentado en la Figura 35. Este se compara con las otras estaciones mostrando que existen menos bandas características que sólo se concentran entre los números de onda de 473 y 1200 cm^{-1} . Por DRX se determinó la presencia de ópalo y cristobalita. Al realizar la correspondencia de bandas del espectro se encuentran las bandas de la cristobalita y para material amorfo de la sílica (diatomita). Las bandas para el agua no se presentan debido a que el material al momento de su preparación fue calcinado, con lo que el agua que contenía fue eliminada. El ópalo tiene las mismas bandas características que se presentan para la diatomita, por lo que determinar la existencia del ópalo se hace complejo, pero existe una gran posibilidad de encontrar al ópalo junto con la diatomita. Similarmente sucede para la cristobalita donde la banda se traslapa con las bandas de la diatomita, por lo que en este caso no puede determinarse con esta técnica su presencia.

La Tabla 12 muestra las bandas características de las especies minerales determinados por DRX.

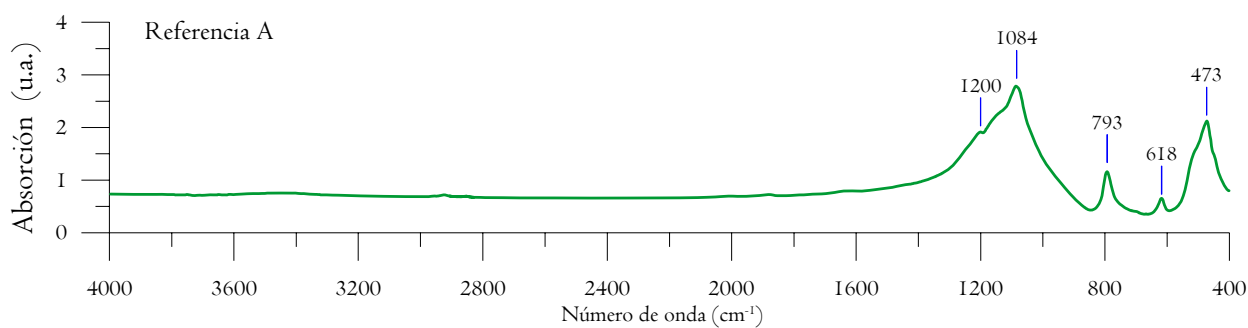


Figura 35. Espectro de Absorción de la muestra de referencia "A".

Tabla 12. Bandas características de las especies minerales de la referencia "A".

Compuesto	Número de onda (cm^{-1})				
	Si-O-Si Us	Si-O Us	Si-O δ_{as}	Si-O δ_{as}	Si-O δ_{as}
cristobalita	1200			618	
$\text{SiO}_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$		1084	793		473
ópalo-C		1084	793		473

Las bandas características de la sílica de las diatomeas y las del ópalo tienen los mismos números de onda, por lo tanto la diferencia que existe entre los dos compuestos es una protuberancia que se nota en el intervalo de número de onda de 1084 ~ 1250. En esta región la protuberancia provoca la ampliación de la banda debida al desorden estructural que se tiene de la sílica. Con lo anterior se deduce que la protuberancia es provocada por la diatomita que se encuentra en la muestra. Los resultados de la espectroscopia de infrarrojo confirman la mayoría de los análisis realizados por DRX. En algunos casos por la interferencia de las bandas de compuestos similares no es posible resolver todas las especies determinadas por DRX, pero en general los resultados obtenidos por EIR en este estudio dan un buen soporte de los análisis realizados con anterioridad. Esta técnica es mucho más sensible que la DRX, por lo que en algunas estaciones se encontraron especies que no habían sido determinados en los otros análisis.

4.1.4 Análisis térmico

Estación 1. Se realizaron los análisis de las dos muestras tomadas a diferentes niveles de la columna estratigráfica, los resultados de ATD y ATG se presentan en la Figura 36. Se observa en los gráficos de ATG que la pérdida de peso comienza desde el inicio del calentamiento de la muestra y va disminuyendo desde los 50 °C hasta los 250 °C momento en el que deja de perder peso. Esta pérdida se atribuye a la eliminación de humedad y deshidratación del material (Figura 37). A los 400°C se vuelve a presentar una pérdida hasta la temperatura de 680°C en donde se detiene; se atribuye a la desorción de agua por los grupos silanoles de la superficie del material al formar los grupos siloxanos (Figura 37). En la Figura 36 se integraron los dos análisis de ATG de las dos profundidades en la columna para la estación 1. Se observa que para la base de la columna la pérdida de peso llega a ser de hasta un 13% en comparación con los 10.3% que sufre la parte superior. La diferencia de peso es atribuible principalmente a la cantidad de agua retenida por la diatomita, en virtud que la pérdida de agua al interior de la columna es mayor que en la superficie.

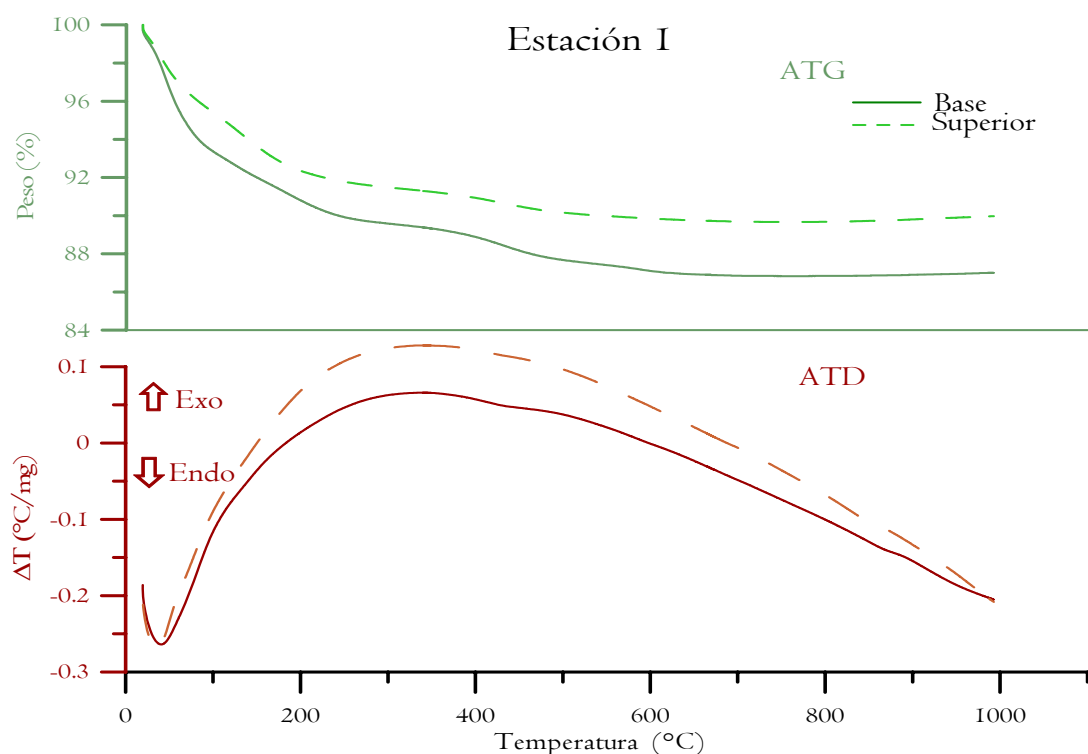


Figura 36. Resultados de ATG y ATD para la estación 1.

En lo referente al ATD se observa que a los 50°C se tiene la mayor absorción de calor que es principalmente para la deshidratación del agua superficial y para algún posible cambio del ópalo que presenta una estructura pseudo-cristalina a tridimita dentro del sistema cristalino ortorrómbico (Figura 38). Mientras el agua se vaporiza, el material remanente recibe la energía del horno que se manifiesta con el calentamiento del material y una curva ascendente. Aproximadamente a los 400°C, se observa que la pendiente desciende y llega un momento en el cual se mantiene constante; en este punto la muestra tiene suficiente energía para la segunda desorción de agua en los grupos silanos (Figura 37). Posteriormente, el material sigue absorbiendo calor hasta alrededor de los 900°C, en cuya temperatura se presenta un pequeño cambio de pendiente debido a descomposición

estructural de la arcilla en silicatos (García Calderón et al., 1997) y a la posible transformación de tridimita pseudo-hexagonal a hexagonal (Figura 38). La curva continúa descendiendo con adquiere permanentemente energía para una posterior fusión del material.

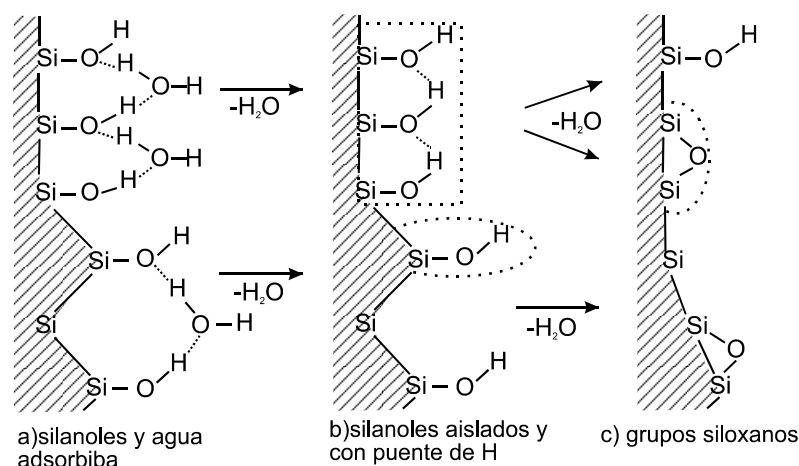


Figura 37. Desorción de agua superficial y de grupos silanoles. (Modificado de Yuan et al, 2004).

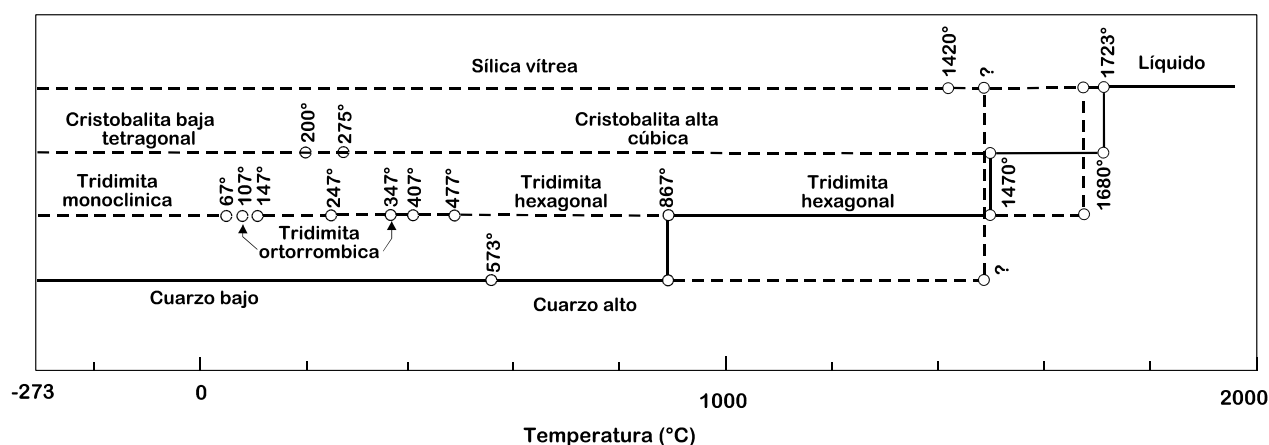


Figura 38. Relaciones de estabilidad de la sílica a una atmósfera de presión. Líneas punteadas representan estados meta estable, líneas continuas representan estados estables (modificado de Levin, et al, 1964).

Estación 5. Al igual que en la estación 1, se analizaron dos muestras a diferentes niveles de la columna estratigráfica: una en la parte superior y la segunda en la parte central. Los resultados de ATG y ATD se presentan en la Figura 39. El ATG de las dos profundidades mantiene comportamientos similares, desde el inicio del calentamiento se observa pérdida de peso hasta una temperatura de 290°C debido a la desorción de agua superficial tanto de la diatomita como de la montmorillonita. De los 400°C a los 610°C se observa otro descenso del peso de las muestras causado por la desorción de los grupos silanoles para formar los grupos siloxanos (Figura 37). A temperaturas superiores a los 610° no se detectan pérdidas de peso. La pérdida de peso que se presenta en la parte central es de un 18 %, en comparación a la parte superficial de un 13%, Esto es debido principalmente a la arcilla que se encuentra mezclada en la diatomita y a la humedad que tiene la parte central en comparación con la parte superficial que se encuentra más seca, en virtud que la parte superficial se mantiene en contacto con el medio ambiente.

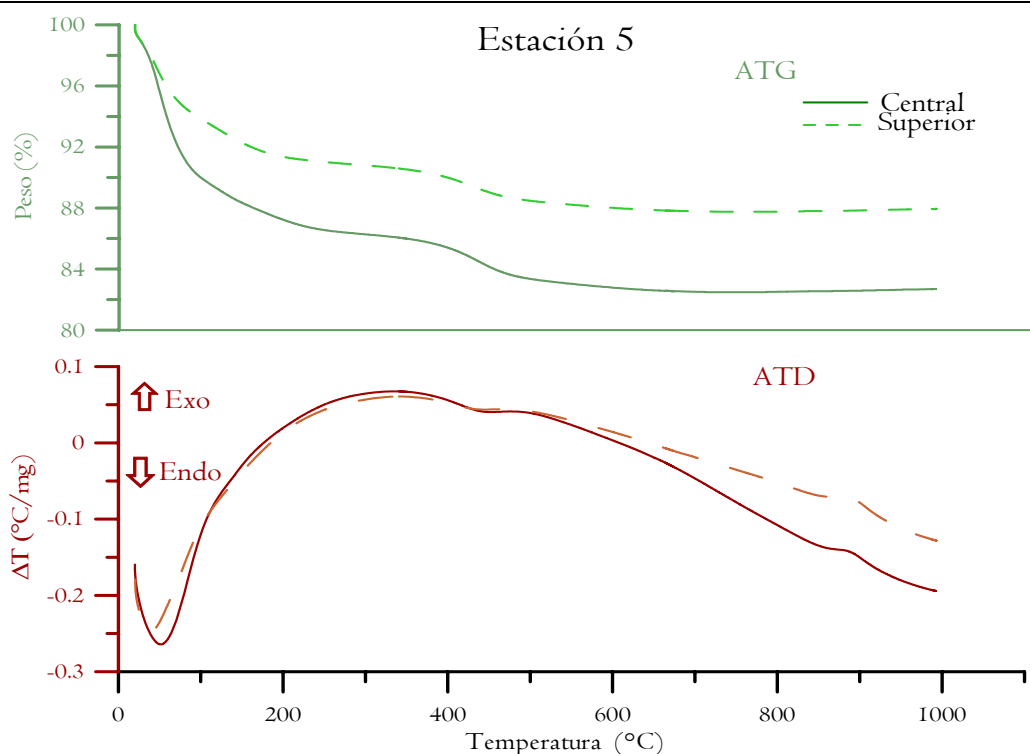


Figura 39. Resultados de ATG y ATD para la estación 5.

Para ATD las curvas son muy similares hasta los 500°C. En un inicio se observa una gran transferencia de energía que se manifiesta en una curva endotérmica a los 50°C debido al calor que es transferido al material para la desorción de agua superficial (Figura 37-a). El material continúa almacenando energía por lo que la curva tiende ahora a ser exotérmica hasta los 400°C, a esta temperatura la energía contenida en el material es transferida al agua unida a los grupos silanoles para su desorción (Figura 37-b). Posterior a esta deshidratación el material vuelve a recibir energía hasta aproximadamente los 860°C en donde existe un cambio en la pendiente de la curva debido a la destrucción de la estructura de la montmorillonita y por la transformación de la tridimita al volverse estable desde la estructura pseudo-hexagonal a hexagonal. Cabe hacer notar que la cantidad de energía que se requiere en la zona central de la columna estratigráfica es mayor que para la zona superior, a causa de la mayor cantidad de arcilla que visiblemente se encuentra en esta zona.

Estación Cavas: Los resultados del análisis presentan similitudes con los realizados anteriormente como se observa en la Figura 40. En el ATG se aprecian dos grandes secciones en donde existe pérdida de peso. La primera hasta los 190°C, provocado por la desorción de agua de la superficie de la diatomita (Figura 37-a), además de la contenida en la montmorillonita. La segunda de los 420°C a los 600°C por el agua de los grupos silanoles de la diatomita (Figura 37-b). De los 600°C en adelante no se manifiesta ninguna otra pérdida de peso.

En lo referente al ATD existe un comportamiento endotérmico desde los 25° a los 300°C por la transferencia de calor del horno al material para la desorción del agua superficial en la diatomita y montmorillonita. A los 400°C se observa un cambio en la curva provocado por la deshidratación de los grupos silanoles que se encuentran en la superficie de las diatomeas para formar los grupos siloxanos.

Entre los 860°C y 900°C se presenta un cambio imperceptible en la pendiente de la curva debido al colapso de la estructura en la montmorillonita para formar silicatos y por la transformación de la tridimita de una fase pseudo-hexagonal a hexagonal. Finalmente, la curva continúa en descenso debido a que el material amorfo recibe energía para fundir posteriormente el material arriba de los 1000°C.

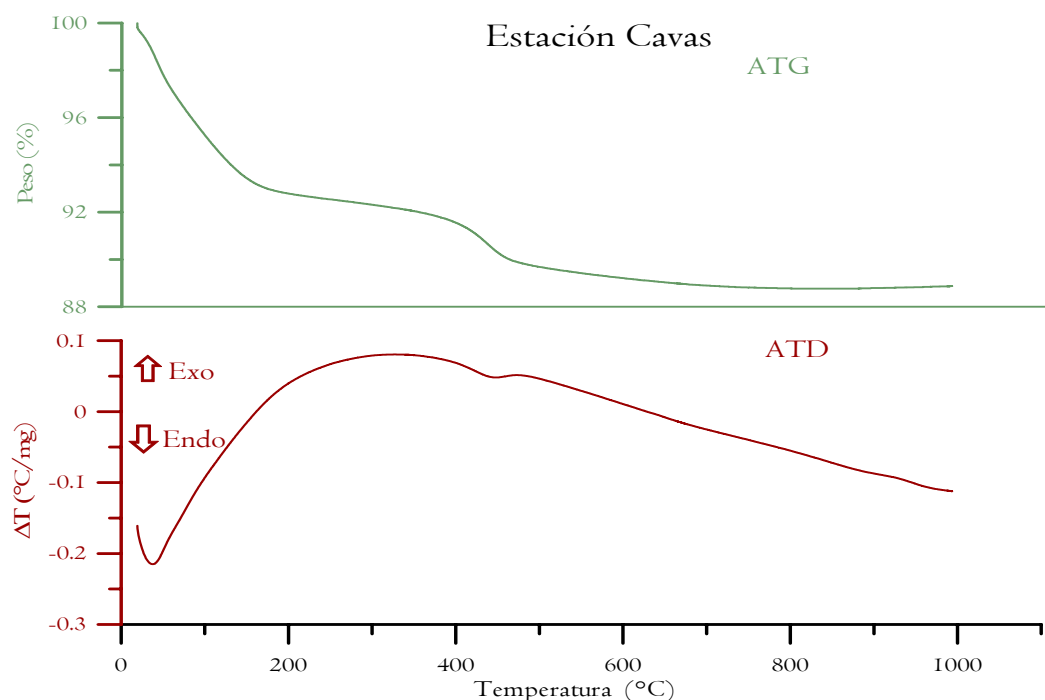


Figura. 40. Resultados de ATG y ATD para la estación Cavas.

Estación Zacoalco: El análisis se presenta en la Figura 41. En el ATG se observa el comportamiento característico a las otras estaciones con dos zonas de pérdida de peso, una a 200°C y la segunda a los 400°C debida a la deshidratación de la superficie de la diatomita y a la desorción de agua de los grupos silanoles. En el ATD la curva es muy parecida a las otras estaciones, se presenta la adsorción de energía hasta los 200°C por deshidratación superficial, a los 400°C se observa la absorción de energía en la deshidratación de los grupos silanoles. Un cambio ligero en la pendiente de la curva se nota a los 900°C atribuido a la energía requerida para colapsar la estructura de la montmorillonita y al cambio de tridimita pseudo-hexagonal a hexagonal. Cabe resaltar que en la DRX la muestra no presenta montmorillonita, pero ésta puede presentarse en una cantidad menor de un 5% que es la sensibilidad del difractómetro. Posteriormente, al igual que en los análisis anteriores la curva sigue descendiendo e indica la adsorción de calor de la muestra para el cambio de fase a un estado líquido.

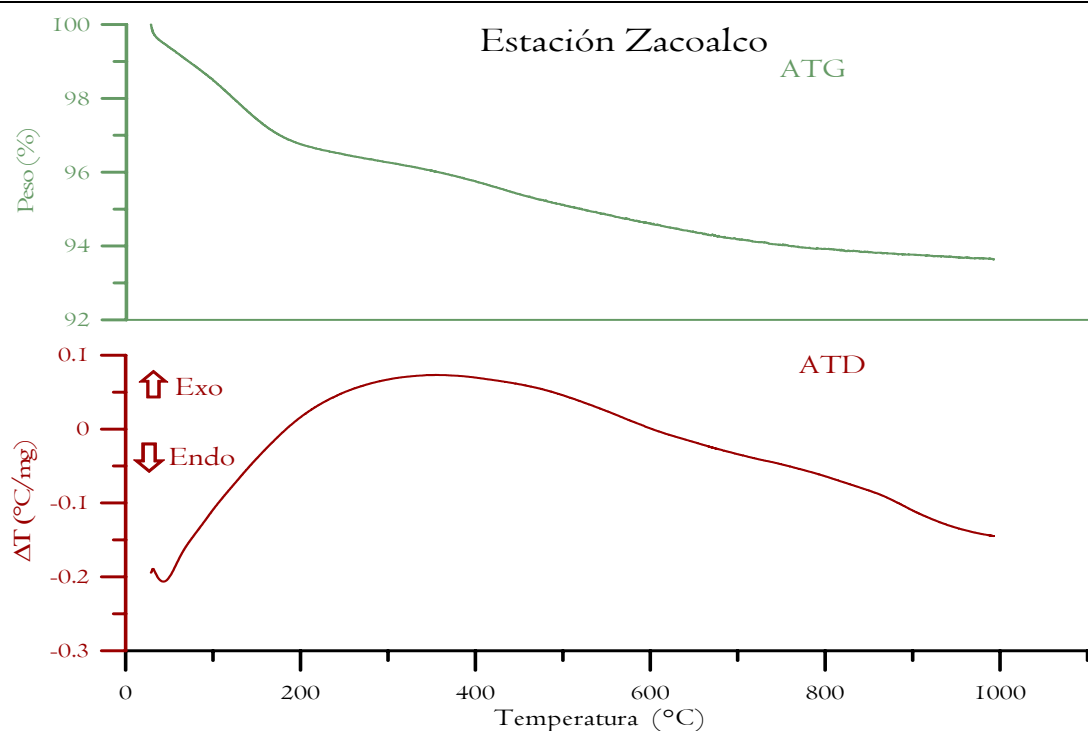


Figura 41. Resultados de ATG y ATD para la estación Zacoalco.

Referencia A. Los resultados del análisis térmico se muestran en la Figura 42; el ATG presenta únicamente un ligero descenso hasta los 400°C provocado por una pequeña pérdida de agua en la superficie. Posterior a esta temperatura no se observan cambios en el peso. Esto corrobora la hipótesis que el material que en su preparación fue calcinado, lo que llevó a que una gran parte de él está en fase cristalina además de destruir los grupos silanoles y formar los grupos siloxanos. En lo referente al ATD, el comportamiento presenta el proceso de deshidratación mostrado en estaciones anteriores. Posterior a esto se encontró un ligero cambio en la pendiente a 600°C, derivado de la deshidratación de los grupos silanoles que aún permanecen en la superficie y que no se reflejan en la curva de ATG. Se deduce de lo anterior que la cantidad de agua liberada en esta etapa es despreciable. Finalmente, el material acumula energía para la posterior transformación a la fase líquida.

De los análisis anteriores se observa que en las diatomitas estudiadas se presentan dos etapas de deshidratación tanto en superficie como de los grupos silanoles en los intervalos de temperaturas de 25°C hasta los 400°C y la otra de los 400°C a los 600°C respectivamente. La montmorillonita sufre deshidratación que juega un papel importante en la pérdida de peso de los diferentes yacimientos, así como la profundidad de estos, ya que en conjunto proporcionan hasta un 5% del peso de la muestra lo cual es significativo. Se determinó que el colapso de la estructura en la montmorillonita a los 900°C no afecta el peso de la muestra. Al respecto, aún no se tiene claro el proceso del colapso de la estructura y el porqué no se tiene efecto en la pérdida de peso.

Se manifiesta por las curvas de ATD que existen cambios de estructura de la tridimita de una fase metaestable a una estable sin la repercusión de un cambio de peso considerable en virtud que las estructuras a las que cambia son muy similares en forma.

Finalmente, en todos los análisis se observa que el material continúa almacenando energía después de los 400°C, esto debido a que posterior al colapso de la estructura de la montmorillonita los silicatos formados se fundirán y esto servirá como precursor en la fundición del material.

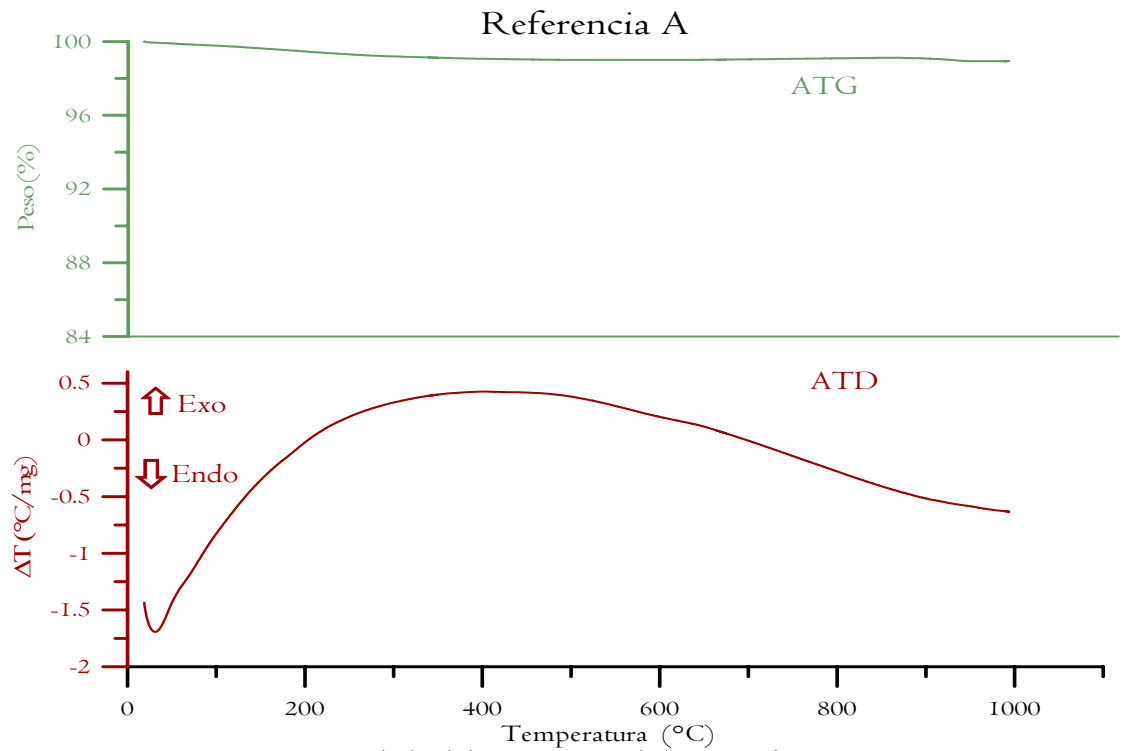


Figura 42. Resultados de l ATG y ATD para la muestra Referencia A.

4.2 Análisis Químicos

4.2.1 Análisis químico elemental

Para determinar la composición química elemental de las muestras se les realizó un análisis por medio de Fluorescencia de Rayos X (FRX). Los análisis se realizaron para elementos mayores y trazas en los laboratorios del Instituto de Geología de la UNAM. Los resultados de los análisis se presentan en la Tabla 13.

Tabla 13. Resultados de análisis de FRX para las estaciones en estudio.

Cuantificación de óxidos para elementos mayores (% peso)											
	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O _{3,t}	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	PxC
est. 1	83.28	0.27	6.17	1.73	0.03	1.29	0.88	0.51	0.40	0.05	5.73
est. 5	76.16	0.36	10.36	3.35	0.03	1.30	0.61	0.32	0.28	0.02	7.44
Cavas	80.23	0.44	8.47	1.90	0.02	0.39	0.57	0.28	0.32	0.07	7.62
ref. A	89.71	0.16	3.20	1.23	0.03	0.38	0.45	4.57	0.20	0.04	0.29

De los resultados obtenidos del análisis se observa que el dióxido de silicio predomina en todas las muestras, lo cual es causado por la presencia de diatomita y las arcillas. Pero en lo que se refiere a elementos definidos como impurezas se observa que la estación 5 es la que presenta los valores más elevados para el aluminio y fierro, seguido por la estación Cavas, la estación 1 y la muestra de referencia "A". Esto concuerda con observaciones realizadas en campo donde se infiere la presencia de arcilla en mayor abundancia en las estaciones 5 y Cavas, de ahí los valores elevados de aluminio y fierro. Similarmente en la estación 1 se estima de la observación en campo que la presenta arcilla es menor que en las anteriores estaciones. En lo concerniente a la referencia "A" se encuentran los valores más bajos en estos elementos a excepción de un valor alto para el Na, en literatura se ha reportado que en la calcinación de la diatomita se utiliza el Na₂SiO₄ (silicato de sodio) como fundente razón por la cual el sodio y el silicio son elevados en la muestra. Al realizar una comparación de las muestras analizadas con las de otros países, se observa que en general la mayoría de las diatomitas contienen porcentajes de sílica parecidos o menores al que presentan las estaciones analizadas. En la Tabla 14 se muestran análisis químicos de diatomitas en diversos países y las aplicaciones que se les han dado.

Tabla 14. Análisis químicos de diatomitas de varios países.

Cuantificación de óxidos para elementos mayores (% peso)											
	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O _{3,t}	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	PxC
Portugal	87.20	—	2.60	3.40	—	—	1.70	—	5.10	—	—
Turquía	49.82	—	1.01	0.67	—	1.34	18.71	0.15	—	—	4.87
Tailandia	71.90	0.51	14.6	5.78	0.01	0.69	0.17	—	1.95	—	—
Grecia	64.04	—	16.68	5.90	—	1.81	1.35	0.48	1.92	—	8.06
Chile	74.50	0.18	14.31	1.23	0.08	0.26	0.91	4.08	4.42	0.02	—
Perú	90.7	—	2.1	1.0	—	0.6	1.2	0.3	0.4	—	3.75

Usos de las diatomitas:

- Portugal – Preparación de cerámicos refractarios de mullita-alúmina.
- Turquía - Remoción de tintes textiles.
- Tailandia- Síntesis de zeolitas sódicas
- Grecia – Preparación de agregados ligeros.
- Chile – Síntesis de materiales mesoporosos.
- Perú – Fabricación de filtros y medicamentos.

Diatomitas como la de Grecia contienen impurezas de material arcilloso como las de la zona de estudio, por lo que las diatomitas analizadas podrían ser utilizadas en la preparación de agregados ligeros. En otro contexto en el proceso de preparación de cerámicos refractarios se agrega caolín a las diatomitas para ayudar a la refractariedad. Las diatomitas en estudio contienen arcillas, por lo que si se utilizaran en procesos similares podría ahorrarse gran cantidad de dinero en la compra de arcillas.

Las diatomitas de mejor calidad son las de Perú y Portugal, en virtud que son diatomitas marinas que no han sufrido contaminación por materiales arcillosos en comparación a las estudiadas que son lacustres. Aunado a se puede asegurar que por las composiciones que tienen las diatomitas estudiadas en la región, éstas han llegado a superar en pureza de sílica a algunas como las griegas o chilenas con lo que se debe considerar como una muy buena opción para su explotación.

4.2.2 Análisis de carbono orgánico e inorgánico

La determinación de carbono inorgánico y orgánico en las diatomitas es importante, debido a que en los procesos como la síntesis de materiales cerámicos la presencia de carbonatos da pauta a la formación de bióxido de carbono que forma poros en el material, repercutiendo en las propiedades mecánicas del cerámico. De igual manera el carbono orgánico en procesos como los de fabricación de pinturas pueden llegar a tener interacción con los componentes de esta y formar productos indeseados.

Los resultados de carbono inorgánico fueron inexistentes para todas las muestras analizadas; mientras que los análisis de carbono orgánicos se presentan en la Tabla 15.

Tabla 15. Contenidos de carbono orgánico en estaciones de estudio.

	estación 1		estación 5		Cavas	Zacoalco	ref. A
	base	medio	medio	superior			
Carbono Orgánico	—	0.1816 %	0.1507 %	0.1114 %	0.1383 %	0.1932 %	0.5563 %

Unidades: Porcentajes en peso

Los resultados muestran en general que las estaciones estudiadas no contienen grandes cantidades de carbono ya que las concentraciones que se detectan son pequeñas (décimas de porcentaje ó partes por millón). La presencia de carbono en este material se asocia únicamente al carbono orgánico (plantas, bacterias, etc), por lo que para una futura utilización de las diatomitas se requerirá su purificación con un ataque en peróxido de hidrógeno o bien la calcinación que eliminaría completamente el carbono del material.

En los análisis de EIR se detectó la presencia de carbonatos en la *estación 5 media*. Al realizarle el análisis de carbono a esta estación no se detectó la presencia de carbono inorgánico por lo que se deduce que la muestra no contiene carbonatos, por lo tanto, la aparición en el análisis de infrarrojo se debió posiblemente a la contaminación de la muestra en su manipulación. La presencia de carbono orgánico en la muestra de *referencia "A"* pudiera explicarse por contaminación durante su envasado y embalaje, debido a que ésta ha sido calcinada en su preparación y por ende no debería de encontrarse ningún tipo de carbono en la muestra.

4.3 Propiedades Físicoquímicas

4.3.1 Densidad

En general los dos picnómetros utilizados tienen repetibilidad debido a que los resultados que se presentan son promedio de las repeticiones o corridas de los análisis. Así, el picnómetro Accupyc 1330 realiza 10 análisis por muestra, mientras que en el picnómetro del IIE se realizaron como mínimo 3 análisis por muestra debido a que es manual. Los resultados se presentan en las tablas 16 y 17.

Tabla 16. Densidad real de las estaciones con el picnómetro Accupyc 1330.

Estación	Masa analizada (gr)	Volumen material (cm³)	Densidad real (gr/cm³)
1	1.3474	0.5878	2.2921
3	2.2361	0.9862	2.2673
5	1.7531	0.7717	2.2716
Cavas	1.6675	0.7635	2.1839
Zacoalco	1.0845	0.4790	2.2639
ref. A	1.9678	0.8318	2.3657

Tabla 17. Densidad real de las estaciones con el picnómetro de gas del IIE.

Estación	Masa analizada (gr)	Volumen de material (cm³)	Densidad real (gr/cm³)
1	114.13	52.815	2.1609
5	135.34	61.556	2.1986
Cavas	114.39	49.359	2.3175
Zacoalco	92.18	42.16	2.1864
ref. A	714.14	318.856	2.2396

Los resultados de los dos métodos son muy similares con lo que queda demostrado que la densidad es una propiedad intensiva. Los métodos anteriores son muy semejantes en su procedimiento y se decidió compararlos para sustentar los datos obtenidos con el picnómetro Micromeritics. Debido a que en la determinación de la porosidad efectiva realizada en el IIE se requiere determinar el volumen de los poros abiertos, estos datos se aprovecharon para determinar la densidad del material y poderlos comparar con los obtenidos en el laboratorio del Instituto de Investigaciones Metalúrgicas.

Realizando una comparación entre los valores obtenidos por los dos picnómetros se calculó el % de diferencia entre ellos, obteniéndose un máximo del 6 % que se asume, es aceptable para una investigación de este tipo.

Cabe hacer mención que en literatura se reporta para las diatomitas puras una densidad real entre 2.0 y 2.4 gr/cm³ (Verdeja, et al 1990, Kirk-Othmer, 1998), por lo que los valores obtenidos de los picnómetros están dentro del intervalo.

El procedimiento para el método de Arquímedes modificado es el siguiente:

1. se pesan en seco las tierras diatomáceas (W_{seco})
2. se cubren con cera y se pesan de nuevo ($W_{sec/cera}$)
3. se pesan las muestras sumergidas en agua ($W_{inmersa}$)
4. se toma la temperatura del agua
5. de tablas se obtiene la densidad del agua a la temp. medida (ρ_{agua})
6. se investiga la densidad de la cera de abeja (ρ_{cera})
7. se obtiene el volumen de la cera de la ecuación (4.1) (V_{cera})
8. se obtiene el volumen de muestra y cera de la ecuación (4.2) (V_{tot})
9. se obtiene el volumen aparente de la ecuación (4.3) (V_{ap})
10. se calcula la densidad aparente del material en la ecuación (4.4) (ρ_{ap})

$$V_{cera} = \frac{W_{sec/cera} - W_{seco}}{\rho_{cera}} \quad (4.1)$$

$$V_{tot} = \frac{W_{sec/cera} - W_{inmersa}}{\rho_{agua}} \quad (4.2)$$

$$V_{ap} = V_{tot} - V_{cera} \quad (4.3)$$

$$\rho_{ap} = \frac{W_{seco}}{V_{ap}} \quad (4.4)$$

Los resultados de la densidad aparente a través de la aplicación del método de Arquímedes modificado se presentan en la Tabla 18.

Tabla 18. Densidades aparentes por el método de Arquímedes modificado.

Estación	Masa analizada (gr)	Volumen aparente (cm³)	Densidad aparente (gr/cm³)
1	114.13	222.611	0.5126
3	9.817	16.61	0.5909
5	135.34	229.79	0.5889
Cavas	114.39	252.49	0.4494
Zacoalco	92.18	273.205	0.3374

De acuerdo con datos bibliográficos, la densidad aparente de las diatomitas se encuentra en un rango de valores entre 0.1 hasta 0.6 gr/cm³ (Calvert 1930, Verdeja et al. 1990, Kirk--Othmer 1998).

Los anteriores resultados muestran que el material se encuentra dentro de los rangos que la literatura presenta para las diatomitas. Con lo anterior, se infiere que la arcilla no tendría efecto en la disminución o aumento sobre la densidad de la diatomita, en virtud que en bibliografía se reporta para la montmorillonita densidades similares a las diatomitas, encontrándose entre los 1.6 y 2.7 gr/cm³ (García-Aragón et al, 1997).

4.3.2 Porosidad

Para el cálculo de la porosidad efectiva se utilizó parte de la información obtenida en densidad, además de la ecuación (A.9) (véase anexo), mientras que para el volumen de poros abiertos se aplicó la ecuación (A.12). Los resultados de porosidad para las estaciones se presentan en la Tabla 19.

Tabla 19. Porosidad efectiva de las estaciones en caracterización.

Estación	Vol. aparente (cm³)	Vol. poros abiertos (cm³)	Porosidad efectiva (%)
1	222.61	169.79	76.272
3	16.61	12.28	73.936
5	229.79	168.23	73.210
Cavas	252.49	203.13	80.450
Zacoalco	273.20	231.04	84.568

Al igual que en las densidades, los resultados de la porosidad efectiva muestran que ésta no se ve afectada por las arcillas contenidas en las diatomitas. Los porcentajes se encuentran dentro de los límites reportados por la literatura de un 65 a un 85% lo que los hace propicios para la elaboración de filtros en diversos procesos industriales como los textiles, los de bebidas de frutas, sistemas de limpieza de aguas, etc.

4.3.3 Area superficial específica

Los análisis para el área superficial se realizaron por duplicado, los resultados se presentan en la Tabla 20.

Tabla 20. Area superficial específica para las tierras diatomáceas.

Sitio	Conteos		Area Sup. Espec. (m²/g)	Promedio de áreas (m²/g)
	Adsorción	Desorción		
estación 1 (base)	1120	1138	70.00	67.35
	1064	974	64.71	
estación 1 (superior)	1552	2995	89.898	90.39
	2711	3028	90.888	
estación 5 (superior)	2961	4517	133.58	133.64
	4165	4521	133.70	
Cavas	3213	3680	235.66	226.76
	2969	3402	217.86	
Zacoalco	621	702	41.92	42.07
	693	707	42.22	
referencia A	522	508	2.115	2.18
	569	540	2.248	

Los resultados anteriores muestran la diversidad de áreas superficiales de las diferentes muestras analizadas. Las estaciones con mayor área superficial son la de *Cavas*, *estación 5 (superior)* y *estación 1 (superior)*; mientras que la estación *Zacoalco* y la muestra de *referencia A*, presentan las áreas más bajas. Se reporta en literatura que para una diatomita pura el área superficial específica se presenta entre 10 y 20 m²/g (Kirk-Othmer, 1998). La diferencia considerable con los análisis obtenidos es atribuida a la montmorillonita que se encuentra presente como impureza en la diatomita. En lo que respecta a la montmorillonita pura se reporta en literatura un área superficial de 600 a 800 m²/g.

Los resultados anteriores se complementan con los análisis realizados por DRX y EIR. Como ejemplo para la diatomita de la *estación 1* tanto en la parte superior como en la base se presenta montmorillonita por EIR; no obstante en DRX para la estación 1 superior no se detecta la montmorillonita, pero sí se detecta en la parte basal. Al comparar las áreas superficiales específicas se presenta en mayor valor en la zona superior que en la base, lo cual concordaría con la observación en campo donde se describe en la cima de la columna litológica material orgánico. De lo anterior se concluye que la montmorillonita afecta significativamente al área superficial específica aún en pequeñas cantidades.

Similarmente en la *estación 5* y *Cavas* se presenta la montmorillonita, lo que provoca que se acrecente el área superficial del material en un factor de hasta 12 veces el de una diatomita pura. Estos valores de área superficial pueden ser benéficos para el material si la arcilla no afecta en el uso final que se le da al material. Ejemplos de esto podría ser la utilización del material diatomáceo para substrato de algún compuesto en el tratamiento de aguas residuales, en la producción de cerámicos microporosos en donde la arcilla puede darle características de plasticidad al material cerámico durante su procesado, etc.

Para la *referencia "A"* el valor del área superficial específica es muy baja debido a que el material posiblemente ha sido en su preparación calcinado con lo que la mayoría de la porosidad intrínseca del se ha perdido al formar aglomerados que al densificarse llegan a obtener grandes tamaños produciendo la reducción sustancial en el área superficial.

En un resumen de resultados el área superficial de las estaciones analizadas se ve afectada grandemente por la presencia de la montmorillonita que llega a aumentar el área hasta 10 veces la reportada en literatura como lo serían las *estaciones 5* y *Cavas*. Las zonas con menos impureza de arcillas presentan las áreas más bajas pero superiores a las reportadas en literatura (*estación 1* y *Zacoalco*); mientras que la muestra de *referencia "A"*, presenta el área más baja de todas por la posible densificación del material al ser calcinado.

La utilización que se les puede dar a estas diatomitas es variada y dependerá grandemente de la cantidad de montmorillonita como impureza, así como de los procesos donde se les aplicará. No obstante lo anterior, podrían ser utilizadas en procesos de descontaminación de aguas residuales, en fabricación de cerámicos, en fabricación de cementos, etc.

4.4 Análisis granulométrico y morfológico

4.4.1 Determinación de tamaño de partícula

Muestras de los yacimientos seleccionados fueron sometidas al análisis del tamaño de partícula debido a que en las industrias se requiere cierto rango de tamaño dependiendo de los productos que se obtendrán. En literatura se reporta un amplio rango en el tamaño de las valvas de diatomeas que van desde 1 micra (μm) hasta las 60 μm , pero en general la mayoría de las diatomeas mundiales se encuentran en el intervalo de las 25 a las 44 μm (Kirk- Othmer, 1998).

La estación 4 en conjunto con la estación 5 conforman un solo yacimiento, por lo tanto, en adelante se representarán ambas como *estación 5*. Los resultados mostrados son un condensado de los análisis realizados y se presentan en la Tabla 21.

Tabla 21. Distribución de tamaños de partículas en el equipo Horiba Capa 300 para las estaciones en caracterización.

Intervalo (μm)	Estaciones					
	est.1	est. 3	est.5	Cavas	Zacoalco	ref. A
	(% frecuencia)					
0 - 2	4.4	31.6	9.9	6.1	68.9	11.0
2.1 - 6	38.2	27.5	37.0	23.1	27.4	47.0
6.1 - 10	21.9	8.3	18.0	19.7	3.7	26.0
10.1 - 14	18.5	6.5	8.4	15.2	0	8.0
14.1 - 18	9.6	25.8	10.5	11.1	0	8.0
18.1 - 22	5.8	0.3	8.9	15.2	0	0
22.1 - 26	0	0	0	5.2	0	0
26.1 - 30	1.4	0	6.3	4.1	0	0
>30	0.2	0	1.0	0.3	0	0

ref. A : Diatomita comercial importada

Se adicionan los análisis de muestras comerciales tanto nacionales como internacionales para, posteriormente, realizar una comparación entre las muestras de los yacimientos estudiados con las diatomitas comerciales con el propósito de precisar sus posibles usos.

Las gráficas de distribución de tamaño de partícula determinados por el Horiba Capa 300 se presentan en la Figura 43.

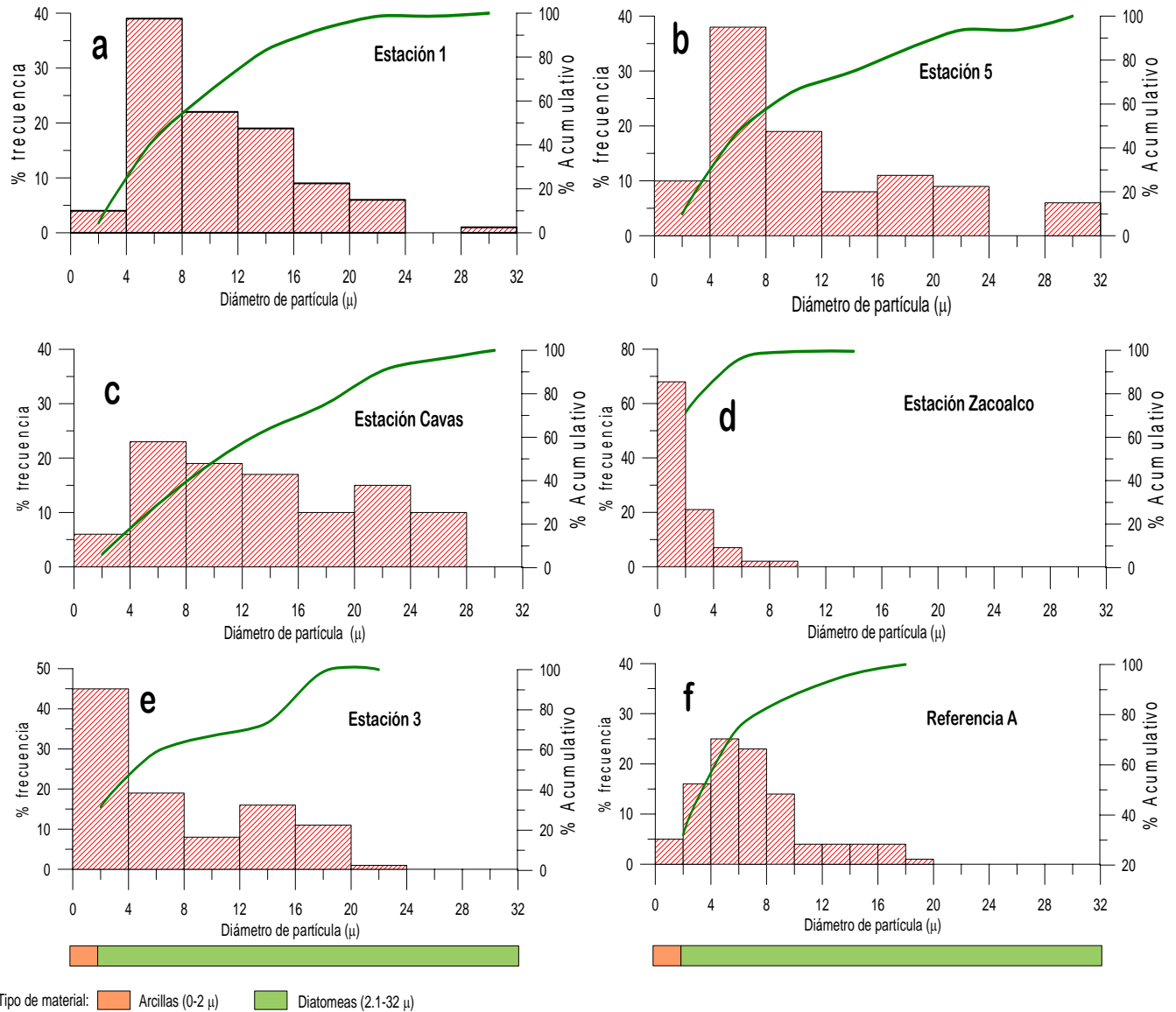


Figura 43. Distribución es de tamaño de partícula medido con el equipo Horiba Capa 300.

Realizando la descripción de los gráficos anteriores obtenemos:

- 1) para la *estación 1* se observa que la distribución del material es unimodal debido a que se encuentra principalmente entre 4 a 16 μm, teniendo muy poco material en el intervalo de 0 a 2 μm (tamaño inferido para las arcillas). Esto es congruente con la descripción en campo, dado que en esta estación la cantidad de arcillas que se observaron no eran de consideración (Figura 43-a).
- 2) para la *estación 5* se distingue una distribución bimodal en virtud de que se concentra en los intervalos de 0 a 12 micras y de 14 a 24 μm (Figura 43-b). La curva

muestra mayor cantidad de material en el intervalo de 0 a 4 μm , en comparación con la estación 1. De la observación de la columna en el campo se notó que estos yacimientos contienen mayor impureza de arcillas, lo que les proporcionan una coloración parda que hace inferir una mayor cantidad de arcillas en comparación a la estación 1.

- 3) en la estación *Cavas* la tendencia es similar al de la estación 5; la distribución bimodal presenta intervalos de 2 a 16 μm y de 18 a 26 μm (Figura 43-c). Al igual que en la estación 5 cuenta con mayor cantidad de material en el intervalo de 0 a 2 μm en comparación de la estación 1. Asimismo se observó en la descripción en campo que la impurezas de arcilla es mayor en *cavas* que en la estación 1.
- 4) el yacimiento de *Zacoalco* presenta un comportamiento unimodal en el intervalo de 2 a 10 μm (Figura 43-d). En la observación de la muestra no se infieren impurezas de arcilla, así también de los análisis de DRX y EIR no se determina presencia de ésta, por lo que la distribución presentada podría deberse a pequeñas dimensiones de las valvas de las diatomeas ó a que se encuentren fragmentadas.
- 5) para la estación 3 se observa una distribución del tipo bimodal con intervalos de 0 a 8 μm y de 10 a 18 μm (Figura 43-e). De la descripción de la columna se observó que existe un estrato de arcilla de alta pureza que pudo haberse mezclado con diatomita, lo que sería congruente con los resultados obtenidos, en virtud que la mayor abundancia de material se encuentra en el intervalo de 0 a 2 μm .
- 6) en lo que respecta a la muestra de *referencia A* la distribución determina un comportamiento unimodal en el intervalo de 2 a 12 μm (Figura 43-f). Al recibirse el material se observó que tiene una preparación previa para su comercialización. Con indicios de no contener arcillas por análisis de DRX y EIR se asume que la distribución presentada es debida, únicamente, al tamaño de las valvas de la diatomita o aglomerados de éstas.

Durante la determinación del tamaño de partícula en el equipo Coulter LS-100 se tuvieron condicionantes que hicieron muy poco factible la medición de algunas de las muestras. Una de esas concierne al hecho de que el equipo sólo permite la introducción de la muestra pulverizada y en el caso de las diatomitas estos organismos se encuentran compactados, por lo que debieron que ser molidas. Esto pudo haber causado la ruptura de las valvas, dando por consecuencia, que la medición no sea una representación confiable del material. Otra de estas es el transporte de la muestra problema a la cámara de análisis en donde se utiliza vibración. Por estar pulverizada la muestra y contener partículas muy finas las vibraciones causaron que la muestra se aglomerara y, por consiguiente, se obstruyera el orificio de entrada dando como resultado que no se obtuvieran mediciones confiables.

Las estaciones que pudieron ser analizadas fueron las estaciones 5 y *Cavas*, los resultados se presentan en la Tabla 22 y en la Figura 44.

Tabla 22. Distribuciones de tamaño de partícula en el equipo Coulter LS-100.

Intervalo (μ)	Estaciones	
	est. 5	Cavas
	(% Volumen)	
0 - 2	30.0	22.5
2.1 - 6	25.5	26.6
6.1 - 10	11.7	15.4
10.1 - 14	6.8	7.6
14.1 - 18	5.2	7.7
18.1 - 22	8.1	5.1
22.1 - 26	7.1	4.4
26.1 - 30	2.4	2.0
30.1 - 34	1.3	3.4
34.1 - 38	1.8	1.7
38.1 - 42	0.01	1.5
42.1 - 46	0	1.2
46.1 - 50	0	0.6
50.1 - 54	0	0.1
54.1 - 58	0	0.1

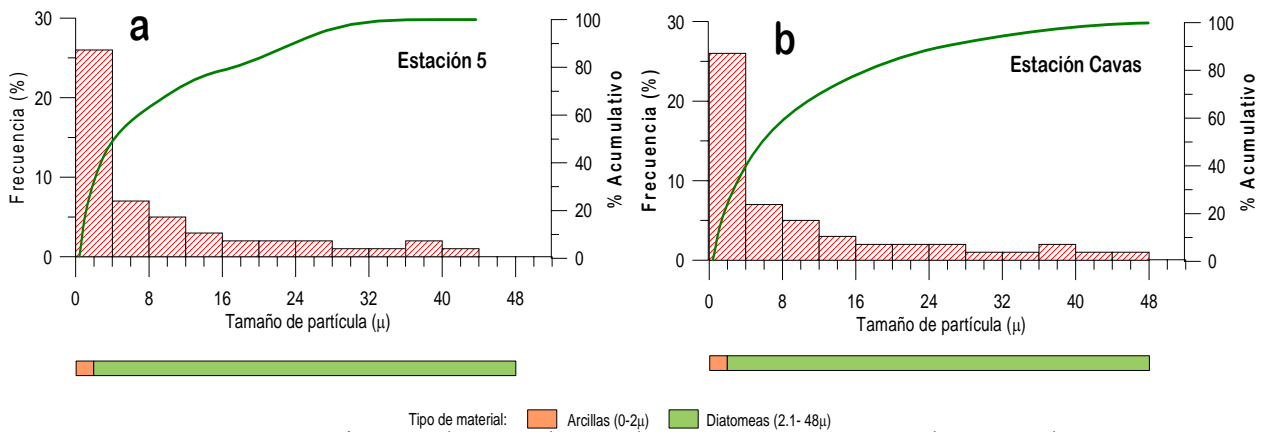


Figura 44. Distribuciones de tamaño de partícula para Estación 5 y Cavas con el equipo Coulter LS-100.

Se puede observar que los dos equipos presentan similitudes en cuanto a la distribución de las estaciones analizadas. El Coulter LS-100 arroja un comportamiento unimodal en donde la mayoría de la distribución se encuentra en el intervalo de 0 a 8 μ m y en menor porcentaje hasta las 48 μ m para las dos muestras (Figura 44 a y b). Las mismas estaciones en el Horiba Capa 300 arrojó para la *estación 5* una distribución bimodal con los intervalos de 2 a 10 μ m y 16 a 22 μ m, con el mayor porcentaje en los tamaños menores a las 10 μ m. Similarmente en la *estación Cavas* se presenta un comportamiento bimodal en los intervalos de 2 a 14 y 22 a 26 μ m, en donde se observa el mayor porcentaje de partículas en el intervalo de 2 a 6 μ m. Comparando los intervalos se observa que el Coulter LS-100 y el Horiba Capa 300 presentan los mayores porcentajes en intervalos similares, en virtud de lo anterior se pueden considerar aceptables los análisis en los dos equipos.

4.4.2 Morfología (MEB)

Como se mencionó, las diatomitas están conformadas principalmente por sílica amorfa, que es un material no metálico, por lo que los electrones que sean bombardeados sobre la superficie serán absorbidos o transmitidos. Para el análisis por MEB se metalizaron las diferentes muestras con cobre y las imágenes resultantes se muestran en la Figura 45.

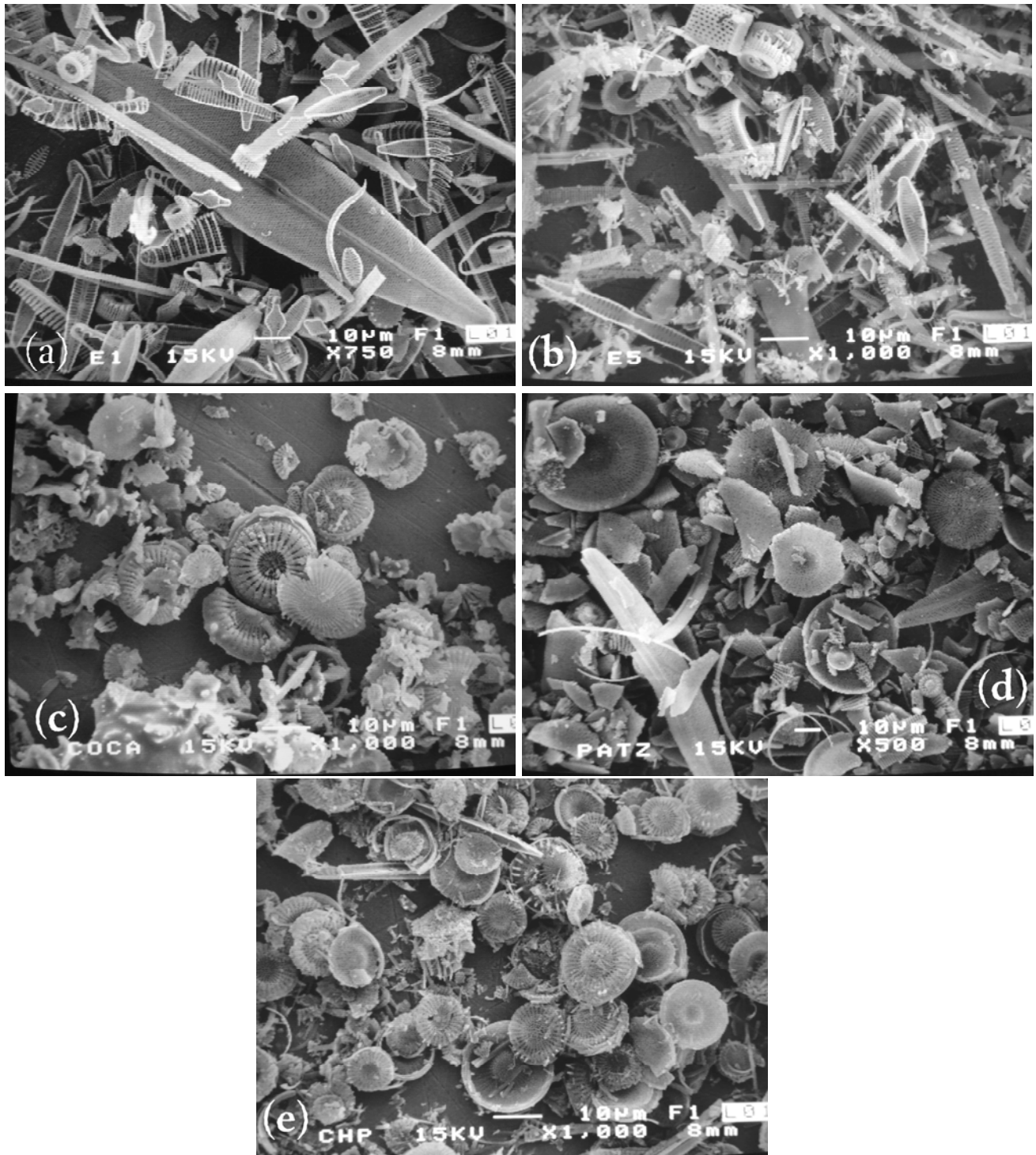


Figura 45. Micrografías de MEB para: a) estación 1 (penales), b) estación 5 (penales), c) referencia A (centrales), d) Cavas (centrales y penales), e) Zacoalco (centrales).

Con las micrografías de MEB es posible definir a simple vista los tipos de esqueletos que existen en cada una de las estaciones. En la mayoría se encontró diatomeas del tipo central (circulares y cilíndricas); mientras que en dos de ellas se encuentran del tipo penales (ovaladas). Para complementar los resultados de distribución de tamaño de partícula se analizan a continuación las micrografías de MEB de las muestras para determinar el tamaño de las diatomeas así como su descripción morfológica.

Estación 1. Se observa en la Figura 45-a que la muestra está conformada mayormente por diatomeas penales, así como de centrales en escasa cantidad. No se observa fragmentación de valvas en la imagen.

Los tamaños de las diatomeas se distribuyen de la siguiente manera:

- mayoritariamente de diatomeas penales y centrales en un intervalo de 3 a 9 μm .
- en menor cantidad se observaron penales con longitudes mayores a 20 μm .

Estación 5. En la Figura 45-b se distinguen abundantes diatomeas penales y también centrales del grupo de las cilíndricas en menor proporción. Los tamaños son variados pero se observa en general abundancia de:

- diatomeas penales y centrales de 2 a 12 μm .
- penales de 25 a 35 μm .
- fragmentos de valvas, pero en muy poca cantidad.
- las arcillas están presentes como aglomerados que se encuentran alrededor de las valvas, los tamaños que presentan son variados pero en general son menores a 2 μm .

Referencia "A". La Figura 45-c presenta diatomeas sólo del tipo central, además de partículas de diatomeas conformando aglomerados. Confirmándose que el material ha sido calcinado previamente.

La distribución de las diatomeas es:

- diatomeas penales en intervalo de 10 a 15 μm .
- diatomeas densificadas en intervalo de 4 a 35 μm .
- fracciones de valvas de 5 a 10 μm .

Estación Cavas. La Figura 45-d muestra abundancia de diatomeas centrales y en muy escasa cantidad penales; también se observa fragmentación de diatomeas en la mayoría de la imagen.

La distribución de tamaños en orden de abundancia es la siguiente:

- fragmentos de diatomeas con tamaños aproximados entre 3 y 25 μm .
- diatomeas centrales con rangos de 22 a 40 μm .
- diatomeas penales con tamaños mayores a las 30 μm .
- arcillas presentadas como aglomerados de entre 2 y 5 μm .

Zacoalco. En la Figura 45-e el material está representado predominantemente por diatomeas centrales y en menor porcentaje las penales. Se observa que existe gran fragmentación de valvas, además de no detectarse la presencia de arcillas.

La distribución de tamaños se encuentra de la siguiente manera:

- diatomeas penales en intervalo de 20 a 30 μm .
- diatomea centrales de 8 a 20 μm .
- fragmentos de valvas menores a las 6 μm .

Analizando los resultados de tamaño de partícula obtenidos con los tres equipos (incluyendo el MEB) se observa que son muy similares, por lo que se puede determinar que los resultados obtenidos por los diferentes métodos son confiables y válidos para el estudio.

En lo concerniente a la morfología de las diatomeas en la zona de estudio, se detectó que la mayoría son del tipo penal (valvas alargadas) las cuales presentan una gran variedad de aplicaciones industriales entre las que destacan: insecticidas, abrasivos ligeros, en cargas para pinturas, etc. Las diatomitas pertenecientes al grupo de las centrales (circulares o cilíndricas) son utilizadas en su mayoría para creación de filtros. Por lo tanto, las perspectivas de explotación para material diatomáceo se incrementan por presentar ambos grupos (penales y centrales) una distribución considerable en toda el área de estudio.

CAPITULO 5

ANALISIS SEMICUANTITATIVOS

Las muestras de los yacimientos fueron caracterizadas con análisis químicos elementales, DRX y EIR para determinar la pureza del material, estructura y especies minerales que la conforman. Estos análisis arrojan una estimación de la abundancia de cada uno de los elementos químicos que constituyen la diatomita, así como de las especies minerales asociadas, pero no indican las cantidades de cada una de éstas, por ejemplo. A partir del análisis químico elemental se determinó que el silicio predomina en el material, así también por medio de los análisis restantes se concluyó que esto es debido a la existencia de diatomita y arcillas en la muestra. Lo anterior se considera como un análisis *cualitativo* del material, ya que sólo determina las especies minerales presentes en conjunto pero no sus cantidades, por lo que se requiere un análisis *cuantitativo* que presente las cantidades o composiciones de especies minerales en el material en porcentaje de volumen o peso.

Hasta la fecha no existe documentación de un método definido en la cuantificación de una mezcla de diatomitas y arcillas, debido a que una cuantificación directa es muy difícil de obtener. Esto ha llevado al desarrollo de métodos no exactos para determinar los porcentajes de las especies minerales denominados como métodos *semicuantitativos*, debido a que presentan una incertidumbre mayor en los resultados, en comparación con las técnicas *cualitativas*.

Para determinar los porcentajes de las especies minerales en las muestras problema se han utilizado tres técnicas *semicuantitativas*, las cuales se mencionan a continuación:

1. difracción de rayos X (DRX)
2. por estequiometría
3. análisis de imágenes

5.1 Análisis semicuantitativo por Difracción de Rayos X (estándar interno)

Esta técnica es cuantitativa en la determinación de fases cristalinas de un mismo compuesto o especie mineral, pero en este caso se ha adaptado para la mezcla de diatomitas y arcillas, por lo que se considera como *semicuantitativa*. La técnica se basa en la determinación de las intensidades de los picos característicos del material en una serie de mezclas de composición conocida, con la adición de un estándar específico. Las intensidades son expresadas de la siguiente manera:

$$I_{\alpha} = \frac{K_1 c_{\alpha}}{\mu_m} \quad (5.1)$$

donde:

- I_{α} = Intensidad de la fase α
- K_1 = Constante
- c_{α} = Fracción en volumen de α en la muestra
- μ_m = Coeficiente de absorción lineal de la mezcla

Si se divide la intensidad del componente A entre la intensidad del estándar, se obtendrá lo siguiente:

$$\frac{I_A}{I_s} = \frac{K_2 c_A}{K_3 c_s} \quad (5.2)$$

donde:

I_A = Intensidad de la fase A en la mezcla original

I_s = Intensidad del estándar interno

c_s = Fracción volumen del estándar en la mezcla

c_A = Fracción volumen del componente A en la mezcla original

K_{2y3} = Constantes

Rearreglando la ecuación (5.2), se obtiene:

$$\frac{I_A}{I_s} = K_4 \omega_A \quad (5.3)$$

donde:

ω_A = Fracción en peso de la fase A en la mezcla original

A partir de la ecuación anterior y una vez obtenidas las intensidades se realiza una regresión lineal en función de las composiciones para, finalmente, por comparación con la intensidad de la muestra problema la posible composición de la especie analizada en la mezcla (Cullity, 1959). Esta técnica requiere de una normalización de las intensidades para poder obtener una línea recta, pero en algunas ocasiones no es necesaria la normalización debido a que se observa claramente el aumento de las intensidades de los picos característicos al incrementar el estándar interno. En este caso se pueden leer directamente los valores de las intensidades de las mezclas sin realizar la normalización en la regresión lineal.

La técnica aplicada el presente caso de estudio se considera *semicuantitativa*, debido a que se utiliza únicamente en la determinación de la arcilla en la mezcla. Se aduce que en la muestra existen solamente dos especies minerales, y que la arcilla es la única especie que presenta una estructura cristalina bien definida.

En el desarrollo de la técnica se prepararon 4 mezclas con las siguientes composiciones:

1. 20% en peso de montmorillonita pura y 80% en peso de muestra problema
2. 40% de montmorillonita pura y 60% de muestra problema
3. 60% de montmorillonita pura y 40% de muestra problema
4. 100% de montmorillonita pura

Los análisis de las mezclas se corrieron bajo las mismas condiciones de voltaje, amperaje, rango de ángulos, portamuestras, etc. Esto con el fin de evitar introducción de factores externos que modificaran el resultado del análisis.

Los difractogramas de la *estación 1* y sus mezclas se muestran en la Figura 46. En ésta se selecciona el pico característico de la montmorillonita en el ángulo 2θ igual a 6.5° como referencia para el cálculo de la regresión. En la Figura 47 se observa un detalle de esta zona y se aprecia claramente el incremento en la intensidad de respuesta conforme el porcentaje de montmorillonita aumenta en la muestra. Asimismo en la Tabla 23 se muestran las intensidades utilizadas en la regresión de la *estación 1* base.

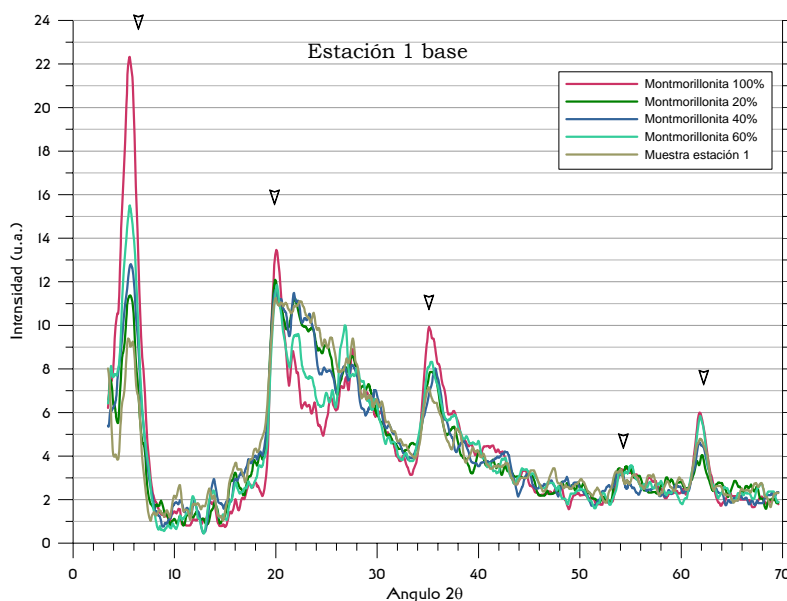


Figura 46. Difractogramas de mezclas para método semicuantitativo de estándar interno en la *estación 1* base.

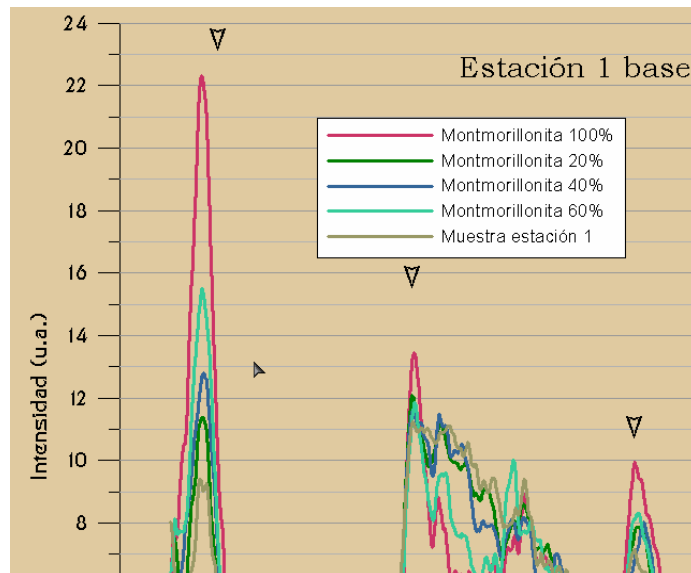


Figura 47. Pico característico de montmorillonita para las mezclas y muestra problema de la *estación 1* base.

Tabla 23. Intensidades características de las mezclas de montmorillonita y de la *estación 1* base.

	% en peso de montmorillonita				Muestra estación 1
Mezcla	20	40	60	100	
Intensidad	11.2	12.8	15.5	22.2	9.3

La regresión lineal obtenida de los resultados anteriores es la siguiente:

$$\% \text{ en peso de montmorillonita} = (7.1068 \cdot \text{Intensidad}) - 54.6208 \quad (5.4)$$

Realizando el cálculo de la composición con la intensidad de la muestra problema se tiene:

Intensidad del difractómetro de la estación 1 base = 9.3

$$\% \text{ en peso de la montmorillonita} = (7.1068 \cdot 9.3) - 54.6208 = \underline{11.47\%}$$

$$\text{Por lo tanto } \% \text{ en peso de diatomitas} = 100 - 11.47 = \underline{88.53\%}$$

El caso de la *estación 5 superior* se ilustra de forma similar en la Figura 48. Se presentan los difractogramas de sus mezclas y de la muestra problema. Mientras tanto en la Figura 49 se observa una ampliación del pico característico de la montmorillonita seleccionado para la regresión a los 2θ grados = 6.5. En la Tabla 24 se presenta las intensidades utilizadas para la regresión lineal.

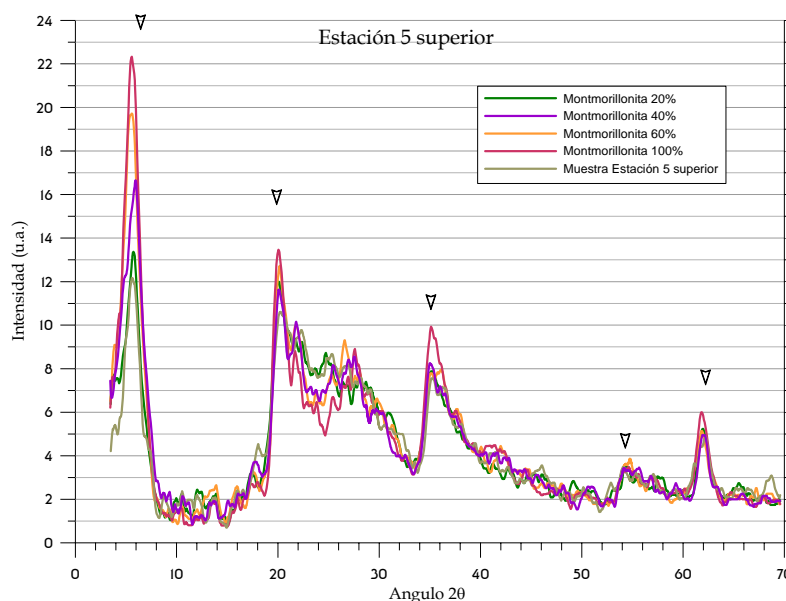


Figura 48. Diffractogramas de mezclas para método semicuantitativo de estándar interno para la estación 5 superior.

Tabla 24. Intensidades características de las mezclas de montmorillonita y de la estación 5 superior.

	% en peso de montmorillonita				Muestra estación 5
Mezcla	20	40	60	100	
Intensidad	13.4	16.6	19.8	22.2	12.5

Al efectuar la regresión lineal con las intensidades anteriores se obtiene:

$$\% \text{ en peso de montmorillonita} = (8.7784 \cdot \text{Intensidad}) - 103.67 \quad (5.5)$$

El cálculo del porcentaje de montmorillonita en la estación 5 superior es el siguiente:

$$\% \text{ en peso de montmorillonita} = (8.7784 \cdot 12.5) - 103.67 = \underline{6.06\%}$$

Por lo tanto para la diatomita: $\% \text{ en peso de diatomita} = 100 - 6.06 = \underline{93.94\%}$

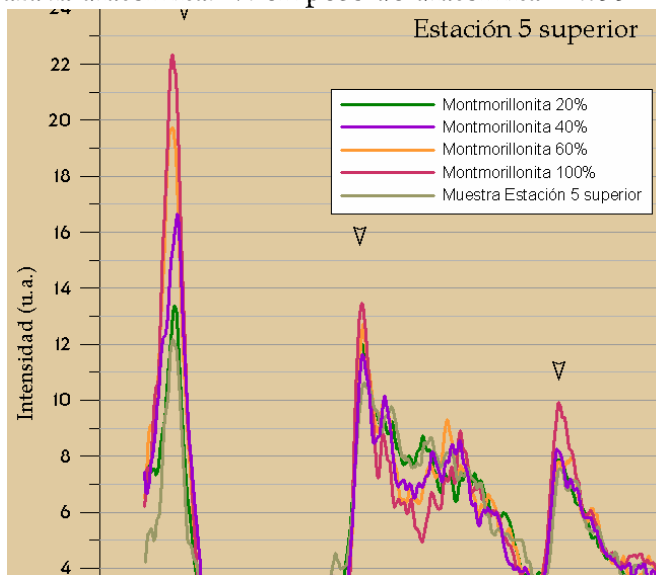


Figura 49. Pico característico de montmorillonita para las mezclas y muestra problema de la estación 5 superior.

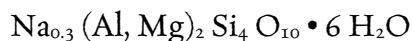
5.2 Análisis semicuantitativo por estequiometría

El análisis estequiométrico es una forma teórica de asignar concentraciones elementales a especies minerales a partir de las fórmulas cristalquímicas de los compuestos. El procedimiento consiste en la obtención de las fórmulas cristalquímicas de las especies involucradas. Posteriormente se determina un elemento químico que sea único para cada una de las especies; que no aparezca en ninguna otra especie de la muestra analizada. Concluido lo anterior se realiza un balance de materia para cada uno de los elementos químicos en la fórmula cristalquímica para obtener un valor porcentual de cada elemento.

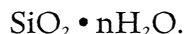
Con los valores porcentuales de los elementos se realiza una relación entre el valor calculado de la fórmula cristalquímica y el valor obtenido del análisis químico elemental. Esta relación se aplicará a los elementos que sean comunes en las especies de la mezcla, y de esta forma se obtendrán los porcentajes aportados por cada una de las especies minerales presentes en la mezcla.

El método aplica algunas suposiciones como: el elemento seleccionado no se encuentra en ninguna otra especie mineral de la mezcla y únicamente se presentan dos especies minerales en la mezcla (montmorillonita y diatomita). Esta última consideración es correcta hasta cierto punto, debido a que las intensidades de las otras especies minerales encontradas no son significativas para incluirlas en los cálculos.

Para la estación 1 base se obtiene la fórmula cristaloquímica de la montmorillonita:



y la fórmula de la diatomita:



Con lo anterior se asume que el sodio es el único elemento encontrado en la montmorillonita y que no se halla en la diatomita. No se seleccionaron elementos como Al o Mg debido a que se ha reportado en literatura que ambas especies contienen estos elementos en cantidades considerables, mientras que el sodio es más común en las arcillas que en las diatomitas.

Realizando los cálculos de los porcentajes en peso de cada uno de los elementos de la fórmula cristaloquímica, se presentan éstos en la Tabla 25:

Tabla 25. Porcentajes en peso de los elementos químicos en la montmorillonita.

Elemento	Na	Al	Mg	Si	O	H
% en peso	1.37	5.36	10.92	22.32	57.23	2.78

El análisis químico por FRX para la estación 1 se presentó en la Tabla 13 y de ahí se tomó el porcentaje del óxido de sodio para calcular el porcentaje real del elemento sodio en la muestra, a partir del peso molecular del compuesto.

Análisis de FRX para óxidos de elementos mayores en % peso											
	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O _{3,t}	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	PxC
est. 1	83.28	0.27	6.17	1.73	0.03	1.29	0.88	0.51	0.40	0.05	5.73
est. 5	76.16	0.36	10.36	3.35	0.03	1.30	0.61	0.32	0.28	0.02	7.44
Cavas	80.23	0.44	8.47	1.90	0.02	0.39	0.57	0.28	0.32	0.07	7.62

se realizan los cálculos para obtener el porcentaje de sodio y silicio para cada una de las muestras, éstos se presentan en la Tabla 26.

Tabla 26. Porcentajes en peso de los elementos sodio y silicio.

	Elemento (% en peso)	
	Na	Si
estación 1	0.3783	38.928
estación 5	0.2373	35.600
Cavas	0.2077	37.502

Con lo anterior se procede a relacionar los valores de los porcentajes de sodio:

$$\text{Relación} = \left(\frac{\% \text{ de Na en análisis químico elemental}}{\% \text{ de Na en análisis de fórmula cristaloquímica}} \right) = \left(\frac{0.3783}{1.37} \right) = 0.2761 \quad (5.6)$$

Con este valor se puede realizar el cálculo para la determinación del porcentaje de silicio que correspondería a la montmorillonita y a la diatomita.

$$\% \text{ silicio de montmorillonita} = (\text{Relación} \cdot \% \text{ de silicio en fórmula cristaloquímica}) \quad (5.7)$$

$$\% \text{ silicio de montmorillonita} = (0.27616 \cdot 22.32) = \underline{6.16 \%}$$

Este valor es del silicio proveniente de la montmorillonita, que se reconoce del análisis por FRX, por ende el porcentaje de silicio para la diatomita es el siguiente:

$$\% \text{ silicio de diatomita} = \% \text{ silicio en análisis químico} - \% \text{ silicio de montmorillonita} \quad (5.8)$$

$$\% \text{ silicio de diatomita} = 38.928 - 6.16 = \underline{32.768 \%}$$

Calculando los porcentajes sólo entre los valores del silicio, se tiene lo siguiente.

$$\% \text{ silicio de montmorillonita} = \left(\frac{\% \text{ de Si de montmorillonita en análisis}}{\% \text{ de Si total en análisis}} \right) = \left(\frac{6.16}{38.928} \right) \cdot 100 = \underline{15.82\%}$$

De igual forma para el silicio de la diatomita se tiene:

$$\% \text{ silicio de diatomita} = \left(\frac{\% \text{ de Si de diatomita en análisis}}{\% \text{ de Si total en análisis}} \right) = \left(\frac{32.768}{38.928} \right) \cdot 100 = \underline{84.17\%}$$

Los cálculos se realizaron similarmente para la estación 5 y Cavas, obteniéndose los valores que se desglosan en la Tabla 27.

Tabla 27. Distribución de porcentajes de silicio para las estaciones en estudio.

Distribución de silicio en estaciones (%)		
estación	Si_{montmo.}	Si_{diatomita}
1	15.82	84.17
5	10.88	89.11
Cavas	9.02	90.98

Los resultados representan los porcentajes del silicio proveniente de la montmorillonita y de la diatomita. Se puede asumir que estos porcentajes serían similares a las cantidades de montmorillonita y de diatomita en la mezcla, en virtud de la gran diferencia entre ellas.

5.3 Análisis semicuantitativo por imágenes

El análisis de imágenes es una técnica relativamente nueva para la determinación de abundancias por medio de una cuantificación ya sea de áreas, colores, formas, etc. Inicialmente esta técnica se realizaba a mano por medio de fotografías y uso de tablas de abundancias. En la actualidad, con la ayuda de la computadora y de fotografías digitales se pueden obtener valores mucho más aproximados a los reales. Este tipo de análisis es constantemente utilizado en metalurgia para la determinación de inclusiones en los aceros, en cerámica para el cálculo de densificación e imperfecciones del material, en farmacología para la estadística de colonias de células, etc.

El método aplicado específicamente en este caso consiste en el análisis de áreas ya sea de las arcillas o diatomeas por medio de un software aplicado sobre una fotografía digital tomada a la muestra. Estas fotografías fueron realizadas con un microscopio óptico y con un objetivo de 100X y un ocular de 10X. Dos muestras de la misma estación fueron fotografiadas y se tomaron aproximadamente 15 fotografías de diferentes zonas en cada muestra. Las fotografías fueron procesadas para darles más realce a las diatomeas y poder diferenciarlas de las arcillas. Por último, se les realizó el análisis por medio del software “Sigma Scan Pro”, el cual presenta la cuantificación de las áreas seleccionadas para obtener el porcentaje en abundancia de las arcillas y las diatomeas en la fotografía. Al igual que en el método estequimétrico se asume que sólo existen dos especies minerales en la muestra (diatomita y montmorillonita), además de que existe un error humano, ya que a partir del análisis de la imagen el usuario debe definir las áreas a calcularse introduciendo su incertidumbre, por ende la técnica se puede considerar como semicuantitativa. La preparación de la muestra para esta técnica consiste en elaborar láminas delgadas del material para ser observadas al microscopio. Como el material es muy fácil de disgregarse se decidió preparar pastillas comprimidas del mismo para ser adheridas a los porta muestras por medio de una resina, la cual al secarse pudiera ser devastada hasta un espesor suficiente para observarlas al microscopio petrográfico.

Para la *estación 1* se obtuvieron aproximadamente 50 fotografías de diferentes zonas en las dos muestras que se prepararon. De estas fotografías se seleccionaron sólo las más nítidas para realizarles el análisis. En la Figura 50 se muestra una de las fotografías utilizadas para el análisis; en ella se puede observar la gran densidad de diatomeas y algunas zonas donde se reconocen las arcillas. Esta fotografía fue dividida posteriormente en tres ampliaciones para poder hacer un análisis más detallado. En la Figura 51 se muestra una de las ampliaciones donde se realizó el análisis con el software “Sigma Scan Pro” y en la Figura 52 se observa la misma ampliación procesada con las áreas de las arcillas. El software realiza el cálculo del área total que abarcan las arcillas en la imagen y junto con el área total de la fotografía se calcula el porcentaje de arcillas en ella.

La Tabla 28 muestra los resultados del análisis de las tres ampliaciones de la fotografía de la Figura 50; similarmente se realizaron cálculos a las otras fotografías y se obtuvieron los resultados que se muestran en la Tabla 29.

Los resultados de los análisis de las 22 fotografías en la estación 1 presentan semejanzas, por lo que se considera al método consistente. Al realizar un promedio de estos resultados se obtiene: para las **diatomitas un 84%**, mientras que para las **arcillas se determina un 16%**; el área de las arcillas se presentan en la fotografía de color rojo.

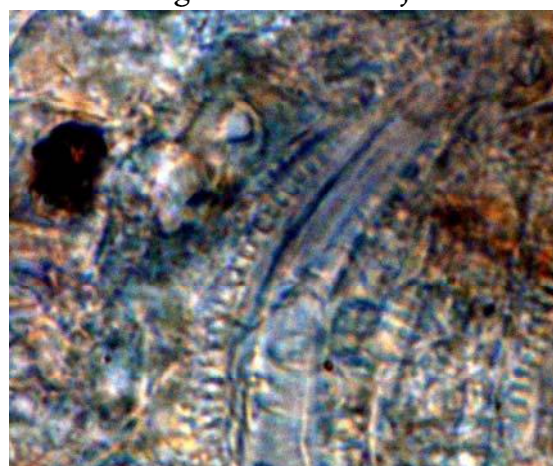
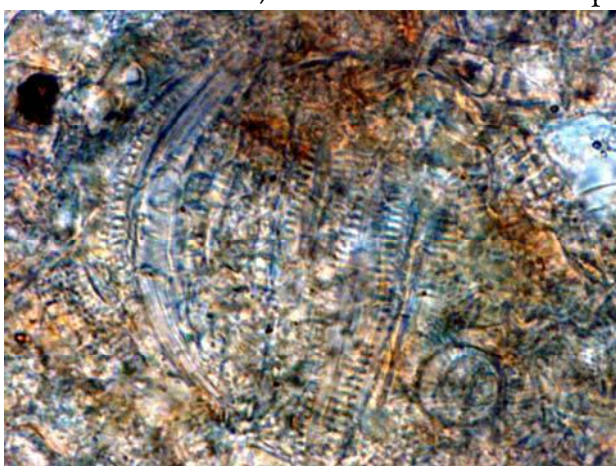


Figura 50. Fotografía num. 2^a-1 de microscopio óptico en la estación 1. Figura 51. Ampliación de zona superior izq. de la Figura 50.

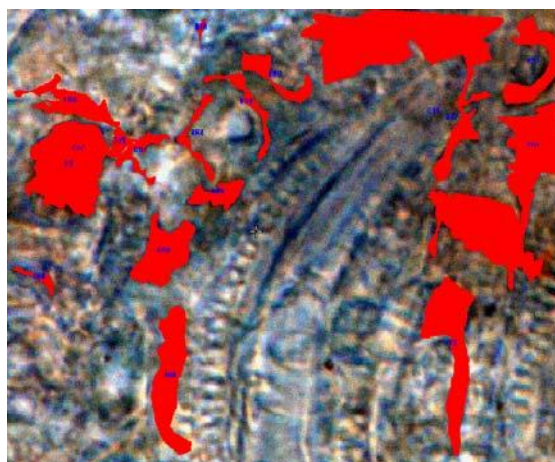


Figura 52. Análisis de ampliación 2^a-1-1 mediante Sigma Scan Pro.

Tabla 28. Resultados del análisis de imágenes para la fotografía 2^a-1 en la estación 1.

Fotografía	% Abundancias		Area (píxeles)	
	diatomeas	arcillas	total	de arcillas
Amp. 2 ^a -1-1	82.934	17.066	883052	150697
Amp. 2 ^a -1-2	81.884	18.116	884925	160306
Amp. 2 ^a -1-3	89.408	10.592	863093	91414

Tabla 29. Resultados de análisis de imágenes para fotografías en la estación 1.

Fotografía	% Abundancias		Area (píxeles)	
	diatomeas	arcillas	total	Arcillas
I-1	88.617	11.383	643130	73206
I-2	93.963	6.037	593325	35816
I-3	89.849	10.151	776568	78822
I-4	92.058	7.942	840480	66746
2-1	87.176	12.824	558060	71562
2-2	85.942	14.058	563268	79181
2-3	84.261	15.739	654454	102998
2-4	84.851	15.149	762548	115514
3-1	81.082	18.918	769888	145646
3-2	87.631	12.369	759428	93931
17-1	85.632	14.368	851184	122295
17-2	90.535	9.465	775738	73423
17-3	81.854	18.146	792850	143864
25-1	82.080	17.920	866418	155256
25-2	75.942	24.058	823095	198019
25-3	81.596	18.404	784545	144386
2 ^a -3-1	80.785	19.215	902139	173339
2 ^a -3-2	71.795	28.205	941127	265443
2 ^a -3-3	79.547	20.453	972672	198937
2 ^a -10-1	80.449	19.551	980474	191683
2 ^a -10-2	79.779	20.221	979524	198066
2 ^a -10-3	84.537	15.463	972081	150307
Promedios	84.168	15.832		

Para las estaciones 5 y Cavas se realizaron procedimientos similares a los anteriores y los resultados de los promedios se muestran en la Tabla 30.

Tabla 30. Promedios para análisis de imágenes en estaciones de estudio.

estación	% Abundancias	
	diatomeas	Arcillas
I	84.168	15.832
5	72.749	27.251
Cavas	75.761	24.239

En este método los porcentajes de abundancias son representativos de toda la muestra para las tres dimensiones, proporcionando entonces un porcentaje en volumen. Asimismo, como las arcillas y las diatomitas tienen densidades similares pueden considerarse estos porcentajes en volumen como porcentajes en peso, con lo cual son susceptibles de ser comparados con los resultados de los otros métodos semicuantitativos descritos.

5.4 Resultados del análisis semicuantitativo

A partir del análisis de los resultados obtenidos con los diferentes métodos se observan semejanzas en lo referente a la *estación 1*, donde el método de estándar interno y el de análisis de imágenes discrepan con sólo cuatro unidades en los porcentajes de diatomitas y arcillas; mientras que entre el método estequiométrico y el de imágenes no existe diferencia. De la descripción del afloramiento en campo para la *estación 1* se observó que la coloración de la diatomita era *blanca o blanca aperlada* (Figura 12), con lo que se asume que las proporciones de diatomitas son mayores al 75%, esto es consistente con los resultados mayores de un 80% de los y tres métodos.

En la *estación 5* los resultados de los análisis discrepan entre el método estequiométrico y el de análisis de imágenes en diecisiete unidades, mientras que entre el método de estándar interno y el de imágenes existen veintiún unidades. De la observación en campo de la *estación 5* se determinó para el material una coloración entre beige y café claro, lo cual supone la existencia de una mayor cantidad de arcilla que la encontrada en la *estación 1* (Figura 16). Los resultados que más se asemejan a los asumidos por observación en campo son los de análisis de imágenes que reportan 71 % de diatomita y un 29 % de arcillas, a comparación de un 90 a 93% de diatomitas que reporta los métodos restantes.

Para la *estación Cavas* los datos obtenidos son muy disímiles entre los métodos de análisis de imágenes y estequiométrico, y donde se reporta en el análisis de imágenes 75 % de diatomita y un 24 % de arcilla. Esto concuerda con la observación en campo (Figura 17), donde se describe una coloración café clara similar a la que se encuentra en la *estación 5*, lo cual proporciona una pauta para determinar que la cantidad de arcillas y diatomitas deben ser similares en estas dos estaciones.

En resumen, los valores aproximados en porciento en peso arrojados por los análisis semicuantitativos se presentan a continuación y de manera gráfica en la Figura 53:

- para la *estación 1* un valor de las diatomitas entre un 84 y 88 % y para las arcillas entre un 12 a 16 %.
- para la *estación 5* los valores aproximados se encuentran en 71 % de diatomitas y un 29 % de arcillas.
- para la *estación Cavas* se obtuvo un valor aproximado de 75% de diatomita y un 25% de arcillas.

Estos valores concordarían con los estudios previos de esta investigación, donde se ha determinado que la *estación 1* tiene menos impurezas que las otras dos, además se determina que los tres yacimientos pueden ser aprovechados para procesos industriales, debido a que en los porcentajes de diatomitas se encuentran valores de medianos a altos para los estándares industriales.

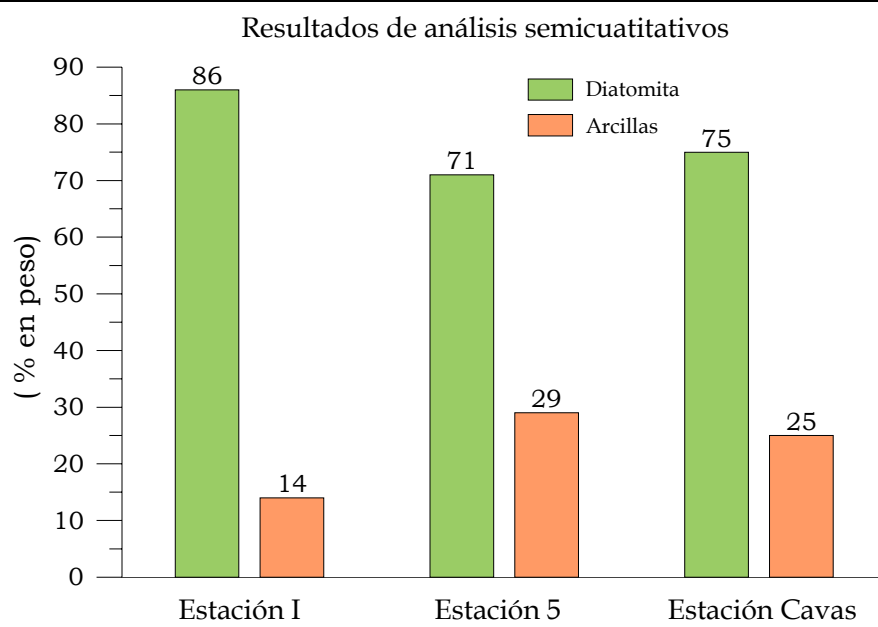


Figura 53. Resultados de análisis semicuantitativos de las estaciones de estudio.

CAPITULO 6

PROPUESTAS DE EXPLOTACION Y LIMPIEZA DE DIATOMITAS

6.1 Métodos de explotación y limpieza de diatomitas

Dentro de los objetivos planteados en el presente estudio se encuentra el de proponer un método de explotación económica de las diatomitas el cual pueda ser aplicado por los ejidatarios de la comunidad cercana al yacimiento.

Con los datos obtenidos se está en condiciones de proponer un esquema de explotación con dos variantes, según los requerimientos de las industrias.

Como se mencionó anteriormente, entre las justificaciones para la selección de las estaciones de estudio, se encontraba la factibilidad del terreno para realizar caminos de acceso que permitirán el transporte del material del yacimiento hacia las industrias. Los lugares seleccionados se encuentran cercanos a la carretera Morelia-Queréndaro, con una topografía moderada y afloramientos accesibles, lo que favorece a que la explotación se realice a cielo abierto. Este tipo de explotación tiene la ventaja de los bajos costos de preparación en la zona de aprovechamiento de la mina, debido a que únicamente se requiere despallar el terreno hasta la profundidad donde empieza el estrato de diatomita. En la región de estudio el espesor de suelos a eliminar es de aproximadamente 30 cm. En un principio se sugiere realizar la explotación de dos maneras: 1) si la industria requiere bloques, solamente se propone cortar los bloques del tamaño necesario y dejarlos secar a la intemperie para ser embalados; 2) si la industria requiere el material en polvo los procesos podrían ser los siguientes.

El primer esquema de explotación se muestra en la Figura 54.

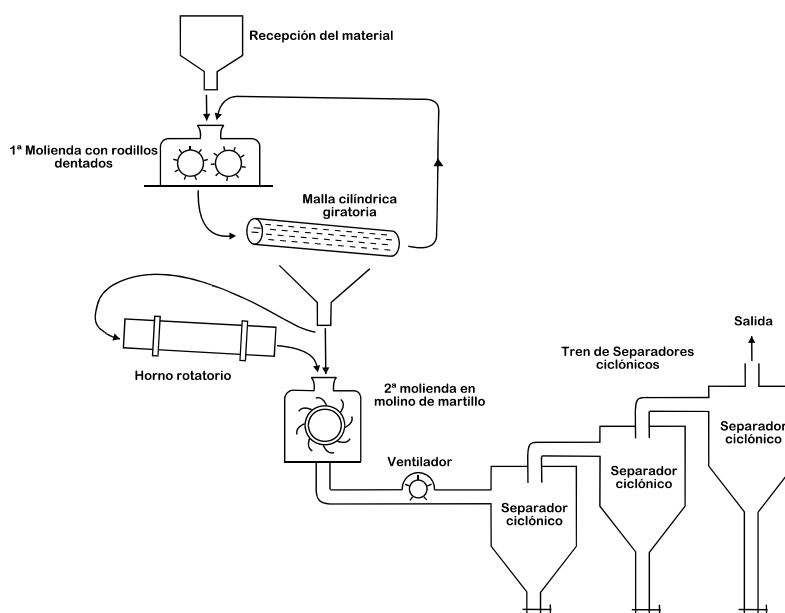


Figura 54. Esquema de explotación con tren de separadores ciclónicos. (Eardley, 1928).

En este esquema, el material pasa primeramente a través de un molino de rodillos dentados en los cuales se disgrega el material hasta un tamaño de partícula de centímetros, posteriormente es enviado a una malla cilíndrica la cual se separa el material que no esté suficientemente molido, como raíces o restos orgánicos que se encuentren presentes como impurezas de la diatomita. El material diatomáceo que no esté suficientemente molido para pasar por la malla es devuelto al proceso del molido mediante rodillos dentados.

Una vez molida la diatomita, y si el consumidor lo requiere, se puede secar a temperatura ambiente o bien puede ser calcinada en un horno rotatorio. Si no es necesario lo anterior puede entonces pasar directamente a un segundo molino de martillo en donde se molerá el material hasta pulverizarlo. Terminada la segunda molienda, la diatomita es enviada a un tren de separadores ciclónicos en donde se seleccionará por tamaño de partícula, obteniéndose la diatomita más fina en el último separador (malla 500 ó 25 μm). Este proceso no incluye la separación de la arcilla en la diatomita, por lo que este proceso sería más viable para la estación 1 en donde se encuentra el material más puro y no se requiere demasiada limpieza de las arcillas.

El segundo proceso se presenta en la Figura 55. Este es muy similar al anterior con la diferencia al final del procesamiento donde lugar de contar con un tren de separadores ciclónicos, estos se substituirían por uno de mallas vibratorias. Al igual que en el procedimiento anterior se presentan las dos etapas de molienda para pulverizar el material, posterior a esto, el material es enviado por un tornillo sinfín al tren de mallas vibratorias. En este caso la separación entre la diatomita y las arcillas puede llevarse a cabo, si en el tren se colocan mallas lo suficientemente finas para dejar pasar únicamente la arcilla que tiene tamaño de partícula menor a las diatomitas. Se sugiere que éstas sean suspendidas en agua para una mejor separación en las mallas.

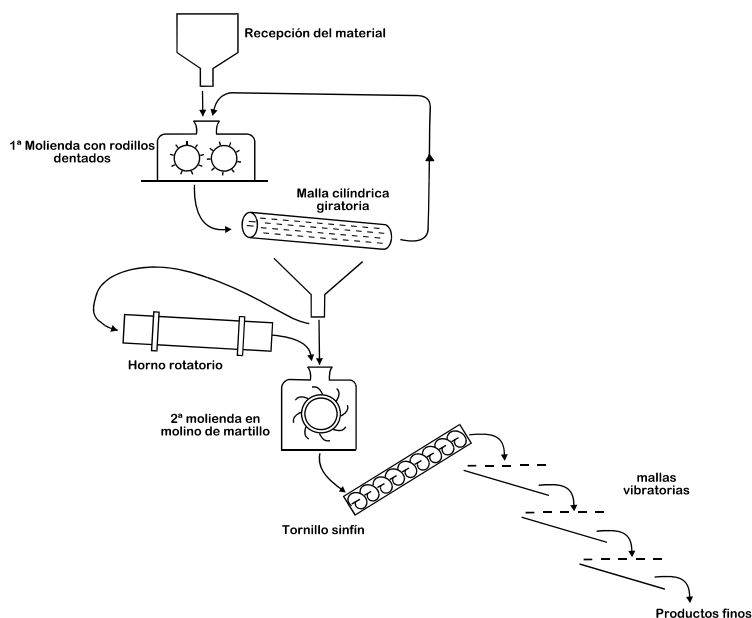


Figura 55. Esquema de explotación con tren de mallas vibratorias (modificada de Eardley, 1928).

La selección de estos procesos fue considerada en virtud del costo económico que se erogará con la explotación del material, sin olvidar que los inversionistas de esta fase serían los ejidatarios. Estos procesos son utilizados en la actualidad por la sencillez de los mismos,

los bajos costos de mantenimiento y por ende la viabilidad de acuerdo con las características de la zona de estudio.

6.2 Propuestas de separación de arcillas del material diatomáceo

En lo concerniente a la separación de las arcillas en las diatomitas no existen referencias bibliográficas al respecto. Ante esto se analizaron algunos estudios de separación de las arcillas con otros materiales (principalmente con arena), como modelos para las propuestas siguientes.

El primer método de separación se mencionó en la descripción de los procesos de explotación con las mallas vibratorias y se basa en la diferencia de tamaños que existen entre las diatomeas y las arcillas. En mallas menores o iguales a $4\ \mu\text{m}$, las arcillas que son mas finas (menores a $2\ \mu\text{m}$) pasarán la malla mientras que las diatomeas que presentan tamaños mayores a las $2\ \mu\text{m}$ permanecerán en la malla.

El segundo método para la separación de arcillas se basa en su capacidad de expansión por medio de alcohol y glicerina, produciendo la inhibición de cargas electrostáticas en la superficie para una más fácil separación (Sánchez y Villamar, 1970). El diagrama de bloques del procedimiento se presenta en la Figura 56. Debe mencionarse en este caso, que los tiempos de procedimiento son demasiado largos para un proceso continuo, además de los costos del alcohol y la glicerina a utilizar, por lo que deberá analizarse a profundidad esta opción para ver su viabilidad.

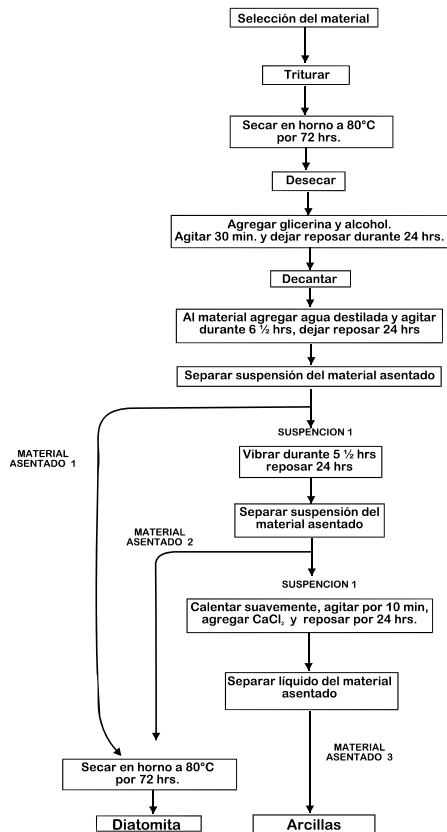


Figura 56. Diagrama a bloques para separación de arcillas por glicerina y alcohol. (Modificado de Sánchez y Villamar, 1970).

Dadas las características eléctricas que presenta la arcilla puede proponerse un método de separación que haga uso de esta propiedad. El método propondría la utilización de equipos de columnas de flotación (Figura 57). Estas son utilizadas principalmente en la industria minera extractiva, así como en el tratamiento de aguas residuales. Estos equipos utilizan el principio de afinidad electrostática por parte de un ión o molécula hacia un cierto compuesto conocido como “colector”, el cuál atrae al ión o molécula para ser atrapada y acarreada hacia una zona de separación. Todo este proceso se lleva a cabo en solución o suspensión y se vale de la ayuda de una fase gaseosa que tiene la función de acarrear los complejos formados en la columna a una zona donde serán separados de la solución o suspensión. Es necesario resaltar que esta operación tiene muy buenos porcentajes de recuperación además de ser económicamente factible. Por lo tanto, se propone realizar un estudio completo sobre las condiciones de operación de una columna de flotación para la separación de las arcillas de las diatomeas, así como del colector a utilizar, la preparación de la diatomita para evitar la interacción de las diatomeas con el colector y su factibilidad económica, etc.

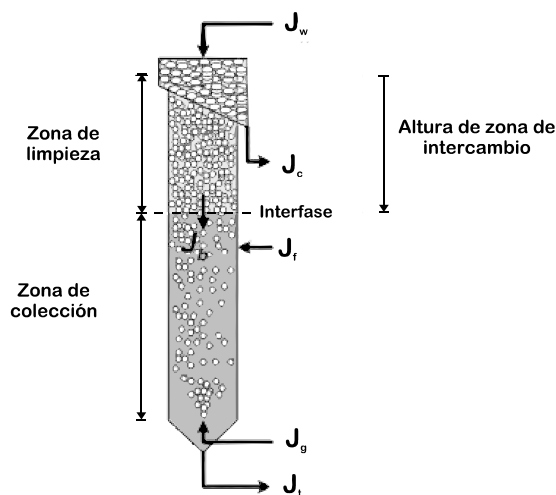


Figura 57. Esquema general de una columna de flotación (modificado Bouchard et al., 2004).

6.3 Análisis de evolución térmica de las diatomitas de la región de Charo y cavas

Como parte final de este ejercicio se realizó un estudio de calcinación del material para determinar las temperaturas a las que la arcilla y la diatomita se descomponen. Esto con el fin de obtener un método de limpieza que garantice la eliminación parcial o total de las arcillas sin afectar demasiado a las diatomeas. Las temperaturas que se reportan de la calcinación son un estimado, debido a que el horno donde se realizaron las calcinaciones no se encontraba calibrado y presentaba un desfase progresivo con las temperaturas reales de hasta 100°C. La calcinación se llevó a cabo a temperaturas entre los 600 a los 1200°C, observándose que a temperaturas mayores de 600°C las arcillas colapsan y dejan de tener estructura cristalina transformándose en silicatos o sílica amorfa (ópalo).

En la evolución térmica de la estructura en la estación 1 se observa que a una temperatura por encima de los 868°C la estructura de la montmorillonita ya no se presenta, mientras que el cambio de ópalo amorfo a cristobalita ocurre entre las temperaturas de 1000 a 1200°C. Este dato fue corroborado con DRX (Figura 58).

Algo similar ocurre en la estación 5 donde la evolución térmica de la estructura (por DRX, Figura 59) presenta una eliminación de la montmorillonita a los 1000°C sin que se afecten las diatomitas en la muestra. Entre 1000°C y 1200°C se manifiesta la evolución de la tridimita a cristobalita, además de la formación de mullita y la transformación de la diatomita amorfa a una fase cristalina.

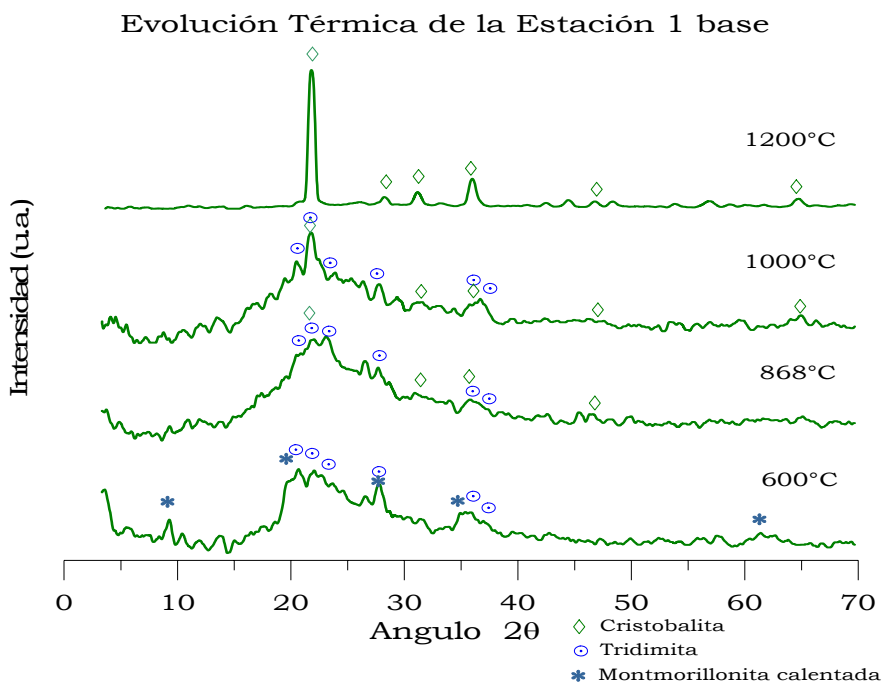


Figura 58. Evolución térmica de las diatomitas de la estación 1.

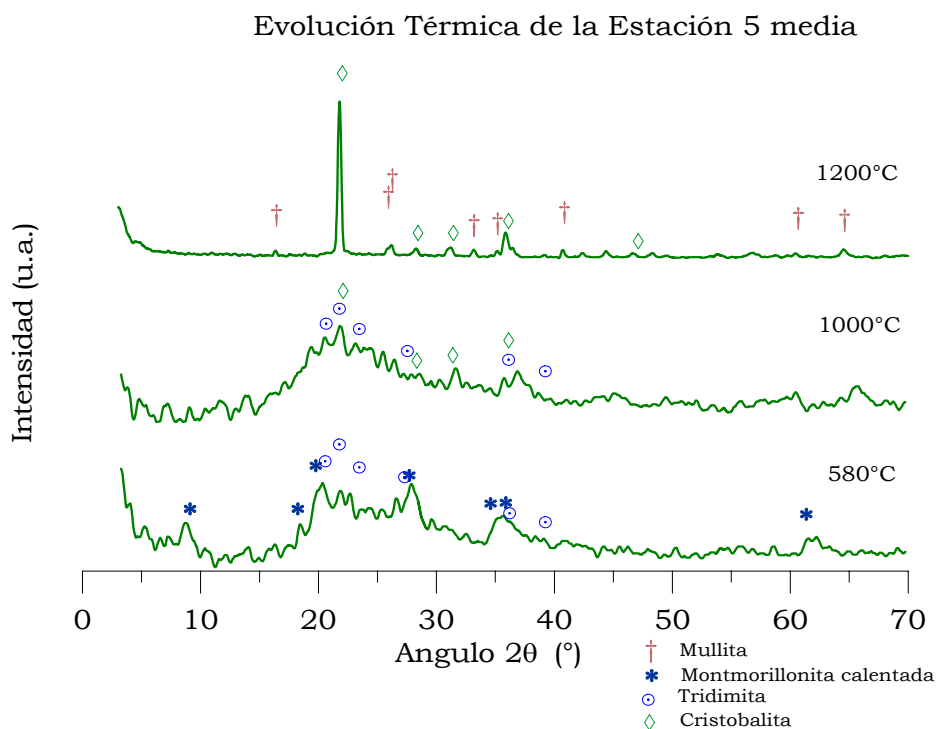


Figura 59. Evolución térmica de las diatomitas de la estación 5.

En la estación cavas se observa que tanto la montmorillonita, como la haloisita desaparecen a los 1000°C como en las otras estaciones, a los 1200°C se obtiene un material cristalino compuesto por cristobalita y muy poca cantidad de mullita (Figura 60).

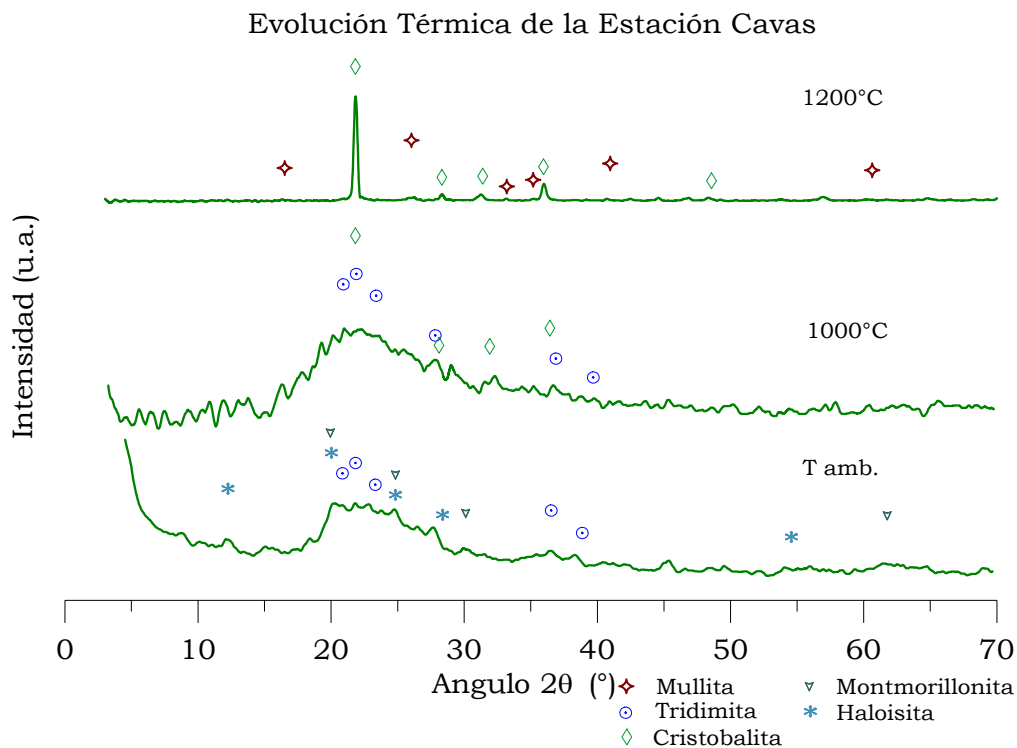


Figura 60. Evolución térmica de la diatomita de la estación Cavas.

Como resultado de la calcinación de las muestras se observa que la montmorillonita se mantiene estable hasta una temperatura cercana a los 900°C, como se reporta en la literatura. Posterior a ésta, el material se compone de productos de la descomposición de la montmorillonita, de fases cristalinas como tridimita y cristobalita, así como diatomita amorfa que permanece hasta la temperatura entre los 1100°C y 1200°C. A los 1200°C el material se encuentra en estado líquido, por lo que al enfriarse toma la estructura cristalina de la cristobalita en todas las estaciones. El comportamiento de las arcillas de las muestras es igual al reportado en literatura (García-Aragón et al, 1997), así como los valores obtenidos a partir de los análisis de DTA en donde se observa un cambio en las curvas a los 900°C aproximadamente, que se atribuye al colapso de la estructura de la montmorillonita a esa temperatura.

Por todo lo anterior, se propone para la limpieza de las diatomitas calcinarlas por un corto periodo de tiempo a una temperatura cercana a los 900°C, con lo que se aseguraría que la estructura de la montmorillonita fuese destruida para sucesivamente, formar productos menos complejos y más fáciles de remover o con menos reactividad. Debe realizarse un estudio económico para determinar la viabilidad de esta propuesta, debido a que el consumo de energía podría ser considerable para grandes volúmenes demandados.

CAPITULO 7

CONCLUSIONES

7.1 Caracterización de yacimientos

Durante la caracterización realizada a las diatomitas de la región se concluye lo siguiente:

- Es la primera caracterización fisicoquímica y mineralógica de los yacimientos de diatomita en la región norte del estado de Michoacán.
- A partir de los análisis de cinco secciones geológicas de diatomitas se ha determinado que en conjunto existen tres yacimientos con potencial para ser explotados y a los cuales se les denominan: *estación 1*, *estación 4* y *estación 5*; todos sobre la carretera Morelia–Queréndaro. Adicionalmente se determinó la existencia de otro yacimiento llamado *Cavas*, cercano a la población de Erongarícuaro.
- Los volúmenes de diatomita estimados para la explotación en el área de estudio son: Para la *estación 1* de $9.45 \times 10^6 \text{ m}^3$, mientras que para la *estación 4* y *5* el volumen estimado en conjunto es de $5.9 \times 10^6 \text{ m}^3$.
- Por medio de DRX, EIR, MEB, FRX y análisis semicuantitativos se determinó que la *estación 1* es la que contiene menor impureza por arcillas en relación a las demás estaciones; los porcentajes en peso de impurezas por arcillas oscilan de un 12 a 16%, mientras que las diatomeas son el 84 a 88% en peso restantes.
- En contraste, de los análisis de DRX, EIR, MEB, FRX y análisis semicuantitativos, se definió que las *estaciones 5* y *Cavas* son las contienen mayor impureza por arcillas. Los porcentajes encontrados son de entre un 25 a 29% en arcillas y para las diatomeas de un 71 a 75 % en peso.
- Del análisis térmico, DRX y EIR realizado a las diatomitas en estudio, se determinó que en la evolución estructural del material sólo pierde agua hasta la temperatura de 600°C y posterior a ésta el material sufre la degradación de la montmorillonita aproximadamente a los 900°C y finalmente la transformación del material a fase líquida entre las temperaturas de 1100° C y 1200°C.
- A partir de la comparación del material en estudio con yacimientos en explotación en el Perú y el oeste de México (Zacoalco), se determinó que las diatomitas del centro de México son impuras, no obstante, presentan potencial para varios procesos industriales en el estado y estados colindantes. Esto conlleva a su inminente comercialización, evitándose con esto la importación de diatomita de otras zonas del mundo.

- La caracterización de la diatomita llamada “referencia A” mostró que fue tratada térmicamente durante su preparación, por lo que perdió numerosas propiedades como la porosidad o la estructura amorfa, así como la modificación de su composición química.
- Algunas de las propiedades fisicoquímicas del material se ven afectadas con la presencia de la montmorillonita. En ocasiones en beneficio, como el aumento del área superficial de la estación *casas* hasta 10 veces al de una diatomita pura, mientras que en detrimento se encuentra la disminución del punto de fusión del material que se ve afectado hasta en 200 °C en comparación con el materia puro. Adicionalmente, en otras propiedades como porosidad y densidad el contenido de la arcilla no tiene efecto substancial.
- En lo referente a la morfología de las diatomeas, en las *estaciones 1 y 5* se determinaron que en su mayoría son del tipo penal (ovaladas) y en las *estaciones Casas, Zacoalco* así como parte de la muestra *referencia A* son del tipo centrales (circulares o cilíndricas). Debido al tratamiento térmico recibido por la diatomita de la *referencia A*, se observó que la mayoría de las diatomeas se fusionaron formando agregados de entre 2 y 12 μm .

7.2 Aplicaciones para las diatomitas de la región

La determinación de los usos para las diatomitas de la región depende principalmente de: las propiedades determinadas del material, su composición, la demanda de industrias del estado y estados colindantes, por lo tanto y debido a que la *estación 1* es la que contiene las menores cantidades de arcillas en relación a las demás estaciones analizadas (excepto la de Zacoalco actualmente en explotación) los usos se restringirán a los que requieran mayor pureza en el proceso. De lo anterior las aplicaciones más viables para esta diatomita son:

- fabricación de filtros para industrias de la bebida y de jugos
- fabricación de abrasivos ligeros para metales
- en la producción de vidrio
- en procesos de fabricación de cerámicos aislantes de baja temperatura
- como substrato en procesos de adsorción química o catálisis
- en la fabricación de cosméticos
- en la síntesis de materiales mesoporosos

Si al material de la *estación 1* se le realiza un tratamiento para separar las arcillas de las diatomitas, sus usos se hacen más específicos en procesos como:

- en la fabricación de medicamentos
- en la industria de los alimentos (Para la conservación de granos)
- en la fabricación de filtros para reactivos químicos

En la diatomita con mayores cantidades de arcilla como las encontradas en las estaciones 4, 5 y *Cavas*, las aplicaciones que pueden tener son más extensas, en virtud de que los procesos a utilizarse no son estrictos en cuanto a la pureza del material. En consecuencia, los procesos en los que las diatomitas son viables se presentan a continuación:

- agregados ligeros en la fabricación de pinturas o en la industria del hule
- cerámicos sanitarios o industriales
- procesos de adsorción de metales pesados en aguas residuales
- limpieza de tintes en procesos textiles
- preparación de sustratos para cultivos hidropónicos
- producción de lechos para mascotas
- fabricación de filtros para el tratamiento de líquidos urbanos
- fabricación de concretos de alta resistencia a la corrosión
- fabricación de insecticidas naturales
- transporte de materiales explosivos o residuos peligrosos
- fabricación de adsorbentes de humedad
- abrasivos de baja calidad

7.3 Propuesta de explotación y limpieza de diatomitas

La propuesta de explotación para las diatomitas de la región se plantea sea a cielo abierto con las siguientes etapas constituyentes:

- dos etapas de molienda para obtener una disgregación completa del material
- etapa de secado con opción de horno ó al aire libre
- etapa de clasificación de tamaño de partícula por tren de separadores ciclónicos
- una última etapa es opcional si se desea realizar una limpieza mecánica entre diatomeas y arcillas por medio de un tren de mallas vibratorias

Varias propuestas para las diatomitas son presentadas en el estudio, principalmente se hace hincapié en la utilización de columnas de flotación debido a que la recuperación de estos procesos es alta. Otra propuesta consta de la separación mecánica de las arcillas por medio de mallas vibratorias. Finalmente, existen dos propuestas que requieren de más inversión como lo es: 1) la calcinación de la diatomita a un rango de temperaturas de entre 900°C y 1000°C por un corto periodo de tiempo para eliminar a las arcillas. 2) la separación de las arcillas con la adición de glicerol y etilenglicol, con la desventaja del tiempo de procesamiento.

BIBLIOGRAFIA

1. Aguilar G., 1985, "Adsorción y Catálisis", Universidad Autónoma de Puebla, 1ª Edición, México, 311 p.
2. Anderson A. K., 1990, "Diatomaceous earth occurrences in Nova Scotia (Canada)", Bulletin ME Economic Series ME 1990-1, Report of Government of Nova Scotia, Canada, 129 p.
3. Barron John A. 2003, "Diatomite: Environmental and Geologic factors affecting its distributions", U.S.G.S., Menlo Park, U. S. A., 176 p.
4. Barsoum Michel W. 2003, "Fundamentals of Ceramics", Bristol and Philadelphia, Reprinted, U. S. A., 603 p.
5. Bernal Brooks F. W., 1998, "The Lakes of Michoacán (México): A brief history and alternative point of view", Fresh Water Forum, Vol. 10, 21 - 34
6. Bouchard J., Desbiens A., Del Villar R., 2004, "Recent Advances in bias and froth depth control in flotations columns", p. 30
7. Campa U. M. F., Coney P., 1983, "Tectonostatigraphic terrenes and mineral resources distribution in Mexico", Canadian Journal of Sciences, Canada, Vol. 20, 1040-1051.
8. Calvert R., 1930, "Diatomaceous Earth", American Chemical Society, U.S.A., 241 p.
9. Cross A. D., Jones R. A., 1969, "An introduction to practical Infra-Red spectroscopy", Butterworth & Co., London, 101 p.
10. Cullity B. D., 1959, "Elements of X-Ray Diffraction", Addison – Wesley Publishing Company INC. 2dn printing, London, 514 p.
11. Eardley-Wilmot: V. L., 1928, "Diatomite - It's occurrence preparations and uses", Mines Branch No. 691, Department of mines of Canada.
12. Elliot S., 2000, "The Physics and Chemistry of Solids", John Wiley & Sons Inc., 1st edition, U. S. A., 770 p.
13. Founie A., May 2006: "Diatomite – 2005 Minerals Yearbook", U.S. G. S., U. S. A., 6 p.
14. García Calderón N., Aragón Vera J. L., Castellanos Román Ma. A., Acevedo Sandoval O., Vallejo Gómez E., Salleiro Rebodello E., Lozano Santacruz R., Núñez Escobar R., 1997, "Apuntes del curso de Cristalografía de suelos", Sociedad Mexicana de Cristalografía, México, 127 – 143.

-
15. Garduño Monroy V. H., 1999, "*Marco Tectónico del Estado de Michoacán (Carta Geológica de Michoacán, escala 1:250000)*", Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, México, 1-9 p.
 16. Hammelmann F., Heinzmann U., Szekeres A., Kirov N., Nikolova T., February 2005, "*Deposition of Silicon Oxide Thin Films in TEOS with addition of Oxygen to the Plasma Ambient : IR Spectra Analysis*", Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, Vol. 7, No. 1, 339 - 392
 17. Haney P. J., Prewitt C. T. & Gibbs G. V., 1994, "*Silica: Physical Behavior, Geochemistry, and Materials Application*", Reviews in Mineralogy and Geochemistry No. 29.
 18. Hernández Velasco J. A., Junio 1954, "*Las Diatomitas Mexicanas y su empleo industrial*", Convención Geológica Nacional, México, 34-53 p.
 19. Hougen O. A., Watson K. M., Ragatz R. A., 1974, "*Principios de los Procesos Químicos*" Tomo I, Riverté, España, 555 p.
 20. Hsu S., Settle F., June 1997, "*Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry*", Prentice Hall, U. S. A., 247-283 p.
 21. Departamento de Geotermia del Instituto de Investigaciones Eléctricas, Mayo 1991, "*Desarrollo e Implementación de una técnica experimental para efectuar una caracterización volumétrica de medios porosos*", informe interno IIE/11/6706/101/P
 22. Israde Alcántara I., Garduño Monroy V. H., 1999, "*Lacustrine record in a volcanic intra-arc setting: The evolution of the late neogene Cuitzeo basin system (Central-Western México, Michoacán)*", Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeogeology Journal, Vol. 151, 209 – 227 p.
 23. Israde Alcántara I., 1999, "*Lagos Volcánicos y Tectónicos de Michoacán (Carta Geológica de Michoacán, escala 1:250000)*", Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, México, 45 – 73 p.
 24. Israde Alcántara I., Miller Wade E, Garduño Monroy V. H., Bradburry Barron P., 2006, "*Estratigrafía y Encuadramiento Geodinámico de las Cuencas Lacustres del centro de México*", Fondo de Cultura Económica, en prensa, México.
 25. Kalpara K., Dinesh K., 2001, "*Effect of Clay-Water interactions on swelling in Montmorillonite clay*", Department of Civil Engineering and Construction, North Dakota State University, U. S. A., 9 p.
 26. Kirk-Othmer, 1998, "*Encyclopedia of Chemical Technology*", John Wiley & Sons Inc., 4th edition, U. S. A. 27 Volumes.
 27. Kittel C., 1968, "*Introduction to Solid State Physics*", John Wiley & Sons, 4th edition, U.S.A, 648 p.
-

-
28. Levin E.t M., Robertns C. R. & Mc. Murdle H. F., 1964, "Phase Diagrams for Ceramist", American Ceramic Society INC., Vol. 3, U.S.A., 601 p.
 29. Mahammad E. F., Otten L., 1997, "Handbook of Powder Science & Technology", Chapman Hall, 2dn edition, U. S. A., 898 p.
 30. Mullin J., 2004, "Tierras de Diatomea: Depósito mineral compuesto por fósiles de algas unicelulares llamadas diatomeas", Acres USA. Journal, U. S. A.
 31. Myers D., 1998, "Surfaces, Interfaces and Colloids (Principles and Applications)", Wiley – VCH, 2 edition, U.S.A., 191 – 199 p.
 32. Ostrooumov M., 2005, "Avances Recientes de Espectrometría Infrarroja en la Mineralogía Avanzada", Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, México. 78 p.
 33. Round F. E., Crawford R. M., Mann D.Y., 2000, "The Diatomites –Biology & Mithology of the genera", Cambridge University Press, U. S. A.
 34. Sánchez Z. J., Villamar V. M., 1970, "Procedimiento de laboratorio para la separación y cuantificación de arcillas", Revista del Instituto Mexicano del Petróleo No. 4, Vol. 2, México, 76 – 81.
 35. Shaw Duncan J., 1992, "Introduction to Colloid and Surface Chemistry", Butterworth & Co., 4th edition, London, 306 p.
 36. Silverstein Robert M., Webster Francis X, 1994, "Spectrometric Identification of Organic Compounds", John Wiley and Sons INC., 6th edition, U.S.A., 119 p.
 37. Verdeja Gonzáles L. F., Sancho Martínez J. P., Barranzuela Queneche J. L., Vásquez Arrieta E. R., Marzo 1990, "Características Fisicoquímicas de las Diatomitas de Bayovar (Perú)", Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, Vol. 29 No.2, España, 87-93.
 38. Verdeja Gonzáles L. F., García Coque M. P., Barranzuela Queneche J. L., Vásquez Arrieta E. R., Pastor Rozas R., Octubre 1992, "Contribución al Estudio de las Diatomitas del Perú", Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, Vol. 31 No.5, España, 427 – 433.
 39. Vilaclara G., Rico R., Miranda J., Dezember 1997, "Effects of Perturbations of Diatom Assemblages in Tlaxcala Paleolake, Mexico", Verh. Internat. Verein Limnol. Stuttgart Germany Vol. 26, 846-851.
 40. Vizinet J., Junio 1993, "Utilización des Diatomitées", Mémoire de maitrise, Université Pierre-et-Marie Curie, Francia, 30 p.
 41. Yacamán J. M., Reyes J., 2000, "Microscopía Electrónica – Una visión al microcosmos", CONACYT y Fondo de Cultura Económica, México, 143 p.
-

42. Yuan P., Wu D. Q. He H. P, Lin Z. Y., 2004, "The Hydroxyl Species and Acid Sites on Diatomite Surface: A Combinad IR and Raman Study", Applied Surface Science Journal Elsevier, Vol. 227, 30-39.
43. Zhaolun W., Yuxiang Y., Xuping Q., Jianbo Z., Yaru C., Linxie N., 2005, "Decolouring mechanism of Zhenjiang diatomite application to printing and dyeing waste water", Environmental Chemical Letter Journal. Elsevier, Vol. 31, 33-37.

Software:

1. The International Center for Diffraction data (PCPDFWIN), 1997
2. Sigma Scan Pro Versión 5, 2000.

Internet:

1. "Introduction to TG/DTA/DSC –Thermal Processing Technologies Center", Illinois Institute of Technology, 2000

ANEXO

Principios teóricos de las técnicas de caracterización utilizadas

A.1 Principios teóricos en las técnicas de caracterización utilizadas

A.1.1 Estructura

Todos los materiales sólidos pueden ser clasificados en términos estructurales en una de tres distintas categorías (Elliot, 2000):

1. cristales.
2. fractales (cuasi cristales)
3. sólidos amorfos.

Los cristales son los sólidos estructuralmente más ordenados. Este orden está asociado con la existencia de periodicidad traslacional. Por lo tanto, un átomo o grupo de átomos formando una celda unitaria que traslacionalmente se repita esta en una forma periódica en todas las direcciones vectoriales del espacio se le considerados un cristal (Elliot-2000; Figura 61). Esta periodicidad también le confiere características anisotrópicas al cristal (sólo en una dirección).

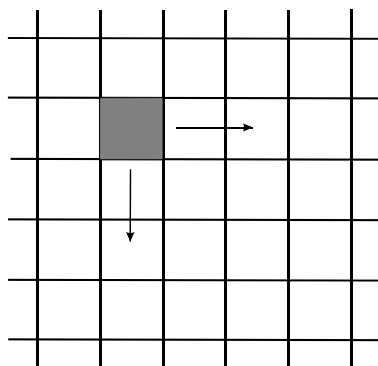


Figura 61. Desplazamiento traslacional en dos dimensiones de una celda unitaria (tomado de Elliot, 2000).

Los fractales o cuasi cristales son estructuras que se caracterizan por ser del tipo clonada. Esto significa que la estructura se observa idéntica en todas las escalas de longitud (Elliot, 2000). Ejemplo análogo de esto es la planta llamada Coliflor. La forma general (morfología) de los diminutos segmentos que forman los racimos, hacen que en gran cantidad formen la Coliflor exactamente con la misma morfología que los segmentos que la componen. Materiales reales que presentan estructuras fractales son por ejemplo los aerogeles silicios.

Un ejemplo de fractal en dos dimensiones es la estructura matemática de Sierpinski (Figura 62).

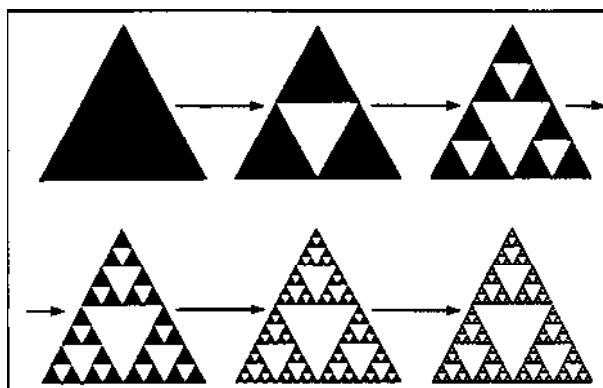


Figura 62. Estructura fractal en dos dimensiones, estructura Sierpinski (Tomado de Elliot, 2000).

Los sólidos amorfos o no cristalinos son materiales que carecen de las dos principales características de los otros tipos de materiales sólidos: no presentan orden estructural de largo alcance (periodicidad traslacional) característicos de los cristales, ni similitud en su forma como los materiales fractales (Elliot, 2000). Su estructura es mucho más compleja debido a que gran cantidad de estos materiales presentan ordenamiento de los átomos pero sólo en corto alcance y en general al azar. Aunque algunos materiales presentan ordenamiento caracterizado por la longitud del enlace más cercano, número de coordinación y ángulo de enlace, no es suficiente para considerarlos como cristales. En cambio, estas características definen una estructura de coordinación poliédrica, las cuales son destruidas a distancias en donde el enlace ya no tiene efecto, resultando en una estructura como la que se muestra en la Figura 63-b. Estos materiales presentan en su mayoría propiedades isotrópicas (iguales en todas direcciones).

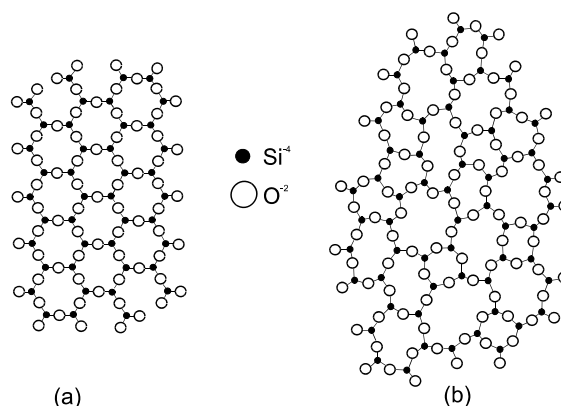


Figura 63. (a) Estructura de largo alcance en cristales como cuarzo, (b) Estructura de corto alcance en amorfos (tomado de Boursom, 2003).

Como se ha mencionado, los átomos que forman los cristales se arreglan en patrones que llegan a cubrir un espacio tridimensional. La manera más simple de ilustrar un patrón es describiendo una *celda unitaria*. Una *celda unitaria* es la región más pequeña en el espacio que, cuando se repite, describe completamente un arreglo tridimensional de átomos en un sólido (Barsoum, 2003). Otra descripción sería: el volumen más pequeño de un sólido a partir del cual se puede construir un cristal por repetición de traslaciones en 3 dimensiones.

Geoméricamente, se ha mostrado que existen siete tipos de *celdas unitarias* o *sistemas cristalinos* que pueden ser apilados para llenar un espacio tridimensional. Los siete tipos se presentan en la Figura 64 y son:

1. cúbica
2. tetragonal
3. hexagonal
4. trigonal
5. ortorrómbica
6. monoclinica
7. triclinica

Las principales diferencias que existen entre los tipos de celdas unitarias son las distancias entre los vértices de la celda, así como también los ángulos entre las caras de la misma. A estas distancias y ángulos se les conoce como *parámetros de red* o *constantes de celda* (a , b , c , α , β y γ , Figura 64).

August Bravais a principios del siglo pasado determinó mediante formulaciones matemáticas la simetría de los átomos dentro de la celda unitaria, definiéndolas en 14 posibles permutaciones, y a las que se les conoce como *redes de Bravais* (Figura 64).

Una *red* se define como un arreglo de puntos de extensión indefinida en el espacio.

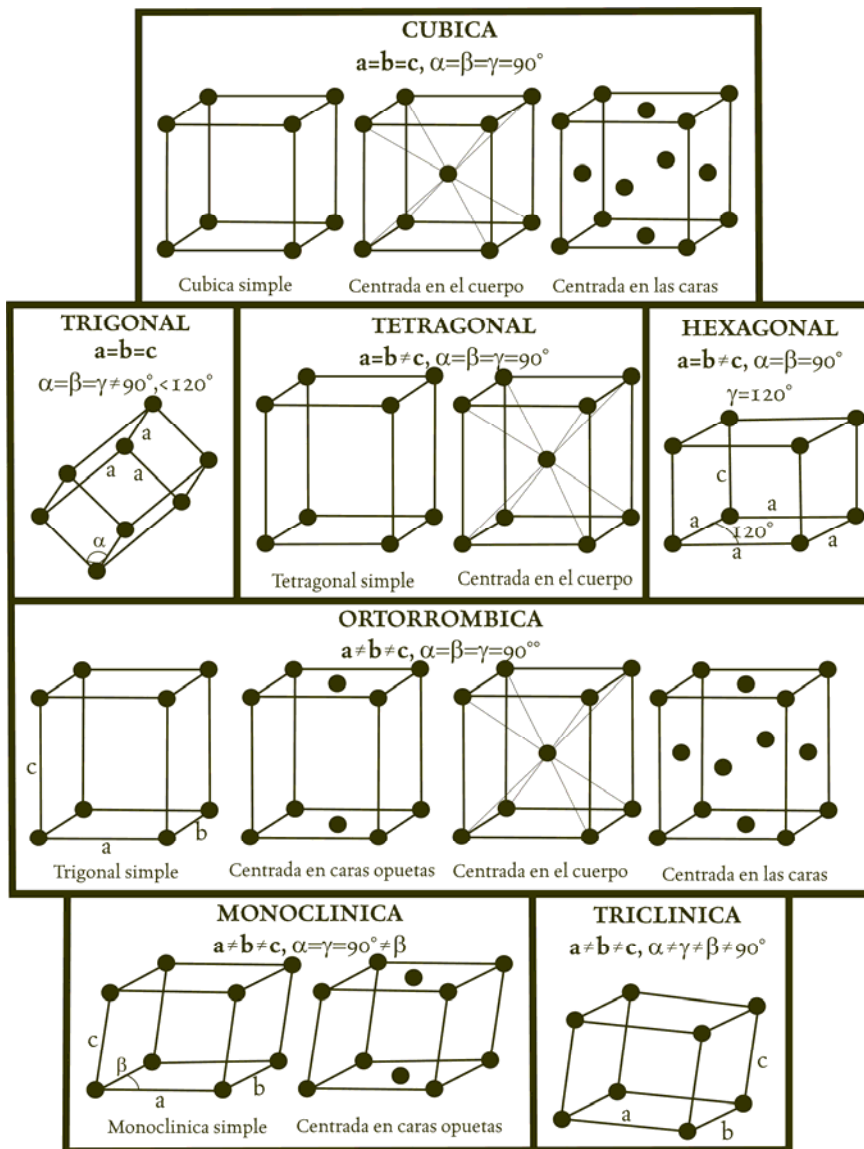


Figura 64. Sistemas Cristalinos y Redes de Bravais (tomado de Baurson, 2003).

La bibliografía reporta a las diatomitas como materiales principalmente amorfos debido a su composición química ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) y al proceso de formación de la diatomea. En tierras diatomáceas generalmente se encuentran fases cristalinas semiestables de sílica como el ópalo (C o T) y estables como cristobalita, tridimita además de, ocasionalmente, encontrarse cuarzo.

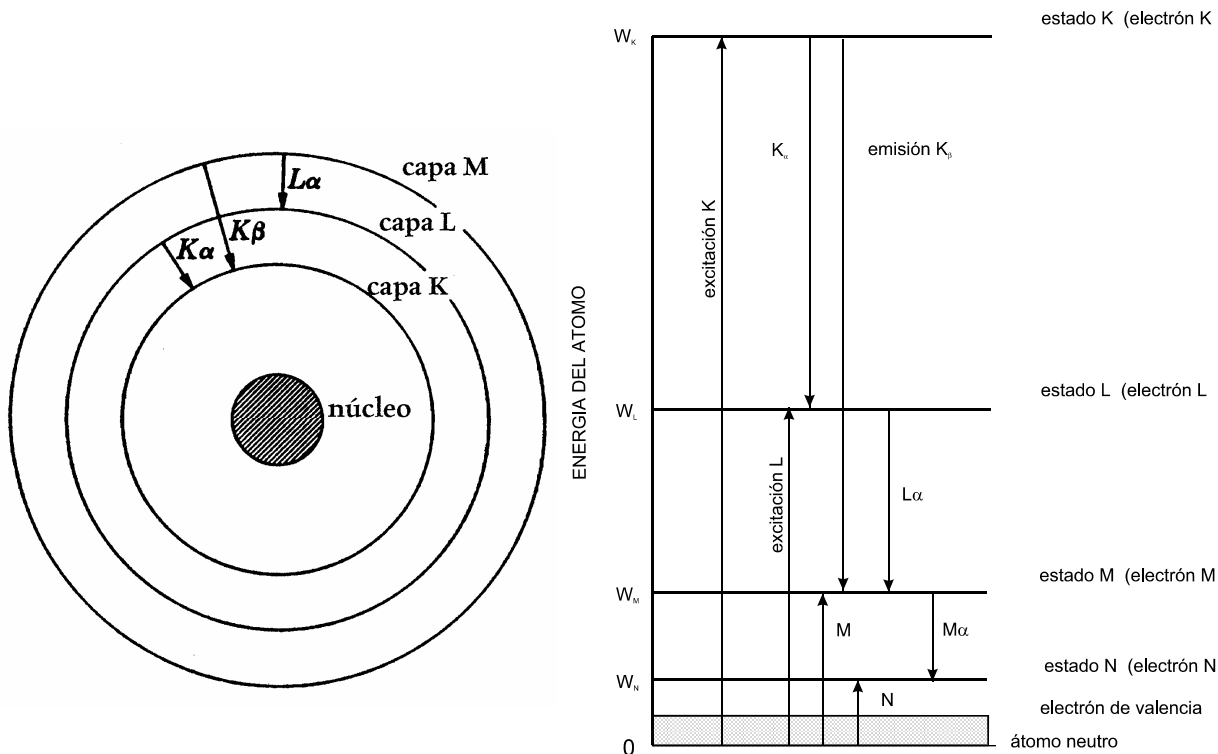
Existen varios métodos para la determinar la estructura y el cambio estructural de los materiales, algunos de estos son: microscopía electrónica de transmisión

(MET), difracción de rayos X (DRX), espectroscopia de infrarrojo (EIR), espectroscopia raman (ER), análisis térmico, etc.

A.1.2 Difracción de Rayos X (DRX)

El método se basa en la difracción de un haz de rayos X que inciden sobre cristales del material analizado. Los rayos X dentro de espectro electromagnético se encuentran entre las longitudes de onda de 10^{-3} micras hasta 10^{-6} micras. Estos fueron descubiertos por Roentgen en 1895 y posteriormente Von Laue fue el primero en utilizarlos en monocristales para obtener patrones de difracción. Investigadores como Debye-Scherrer y Bragg continuaron los estudios con rayos X generando una importante contribución a la caracterización de materiales.

Los rayos X son producidos por la excitación de los electrones más cercanos al núcleo del átomo. El método se basa en el bombardeo de electrones a un átomo. Cuando los electrones que se bombardean tienen suficiente energía pueden llegar a golpear a los electrones cercanos al núcleo y expulsarlos del átomo. Las vacancias que quedan de los electrones expulsados llevan al átomo a un estado de excitación provocando que electrones de capas más lejanas al núcleo traten de llenar estas vacancias saltando a las capas más cercanas. En sus saltos los electrones liberan energía en forma de radiación electromagnética dentro del intervalo de los rayos X y dependiendo de la capa de donde saltan, liberan una cierta cantidad de energía que está definida como K, L y M (Figuras 65-a y 65-b). Estos tipos de energía son característicos para cada elemento, lo que hace que sean también utilizados para otras técnicas de análisis cuantitativo como la fluorescencia de rayos X (FRX).



(a) Transiciones electrónicas en un átomo
 (b) Niveles de energía atómicos
Figura 65. Procesos de excitación de átomos y emisión de energías indicados por las flechas (modificado de Cullity, 1959).

Una de las técnicas utilizadas para la producción de los rayos X es aquella en la que un flujo de electrones que son acelerados para aprovechar su energía cinética, se bombardean hacia una placa de metal donde chocan y desplazan a los electrones de los átomos del metal, produciendo de este modo una gran energía que es transformada en calor y ondas electromagnéticas dentro de la longitud de los rayos X. Este proceso se lleva a cabo en un tubo sellado con unas pequeñas ventanas que permiten que las emisiones sean controladas y orientadas hacia la muestra problema (Figura 66).

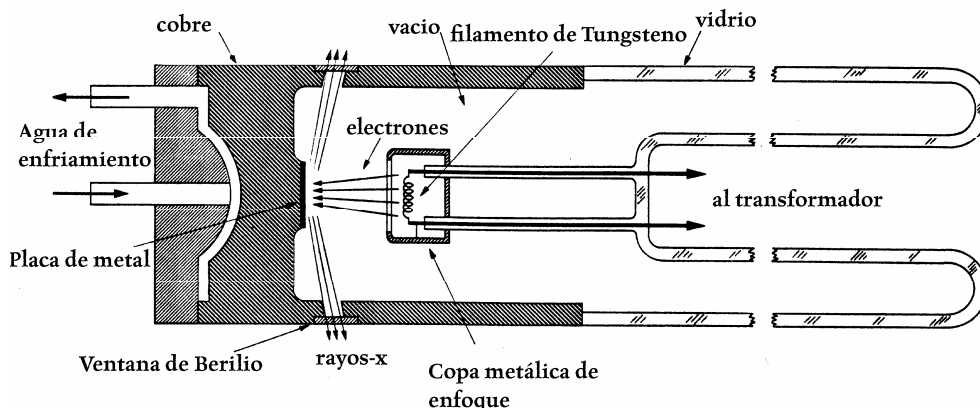


Figura 66. Sección transversal de un tubo de filamento sellado para la generación de rayos-X (modificado de Cullity, 1959).

La aplicación de los rayos X en la determinación estructural se basa en el sistema cristalino característico del material, la composición química y la relación atómica. La Ley de Bragg (ecuación A.1), relaciona las distancias interplanares de la red cristalina, el ángulo de difracción y la longitud de onda de los rayos X. Esta ley explica el fenómeno de interferencia destructiva y constructiva de los rayos difractados en cristales, lo que provoca la aparición de haces de rayos X difractados a ciertos ángulos dependiendo de la longitud de onda, así como para una estructura cristalina determinada.

$$\lambda = 2 \cdot d \cdot \text{sen } \theta \quad (\text{A.1})$$

donde :

λ = Longitud de onda (Å)

d = Distancia interplanar (Å)

θ = Ángulo de difracción de rayos X

Los patrones de difracción de los rayos X son característicos para cada material y estructura cristalina debido a que como se mencionó, se difractan en ángulos específicos para cada material. A estos patrones se les conoce como *difractogramas* y en la actualidad existen instituciones que los han estandarizado en forma de tarjetas para la mayoría de los compuestos. Ejemplo de esto se muestra en la Figura 67 para el cuarzo en donde se observan en el patrón unos picos de alta intensidad a los 20.86°, 26.64° y 50.139°, que son característicos únicamente para el cuarzo, con una red cristalina hexagonal y una longitud de onda de 1.54 Å. Las restantes intensidades proporcionan más sensibilidad a la indexación del material. Estas tarjetas presentan una tabla con intensidades relativas de los rayos difractados y el ángulo de aparición de estos (Figura 67).

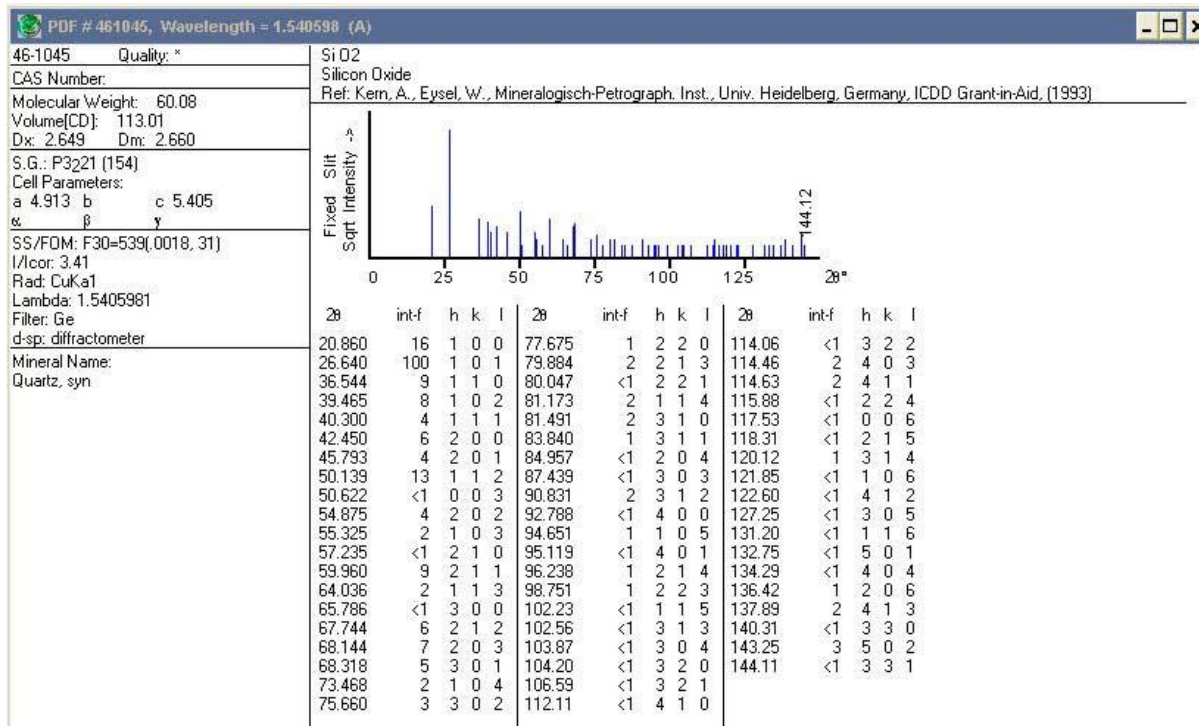


Figura 67. Tarjeta con patrón de intensidades de difracción para cuarzo (obtenido de pcpdfwin, 1996).

Para el caso de los materiales amorfos o líquidos el difractograma se observa generalmente un solo pico ancho a ángulos bajos; mientras los gases monoatómicos no presentan picos solo una curva del tipo exponencial como lo muestra la Figura 68.

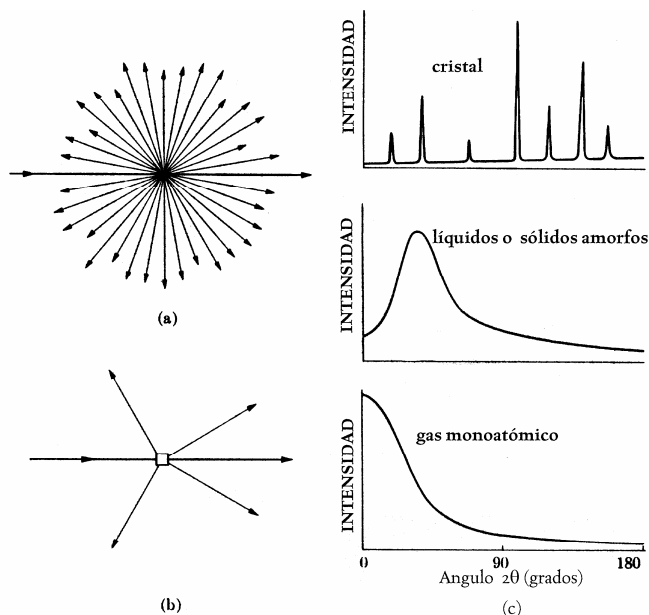


Figura 68. (a) Dispersión de rayos X por un átomo, (b) Difracción por un cristal, (c) Comparación de dispersión de rayos X por sólidos cristalinos, sólidos amorfos, líquidos y gases monoatómicos (esquemático). (tomado de Cullity, 1959).

A.1.3 Espectroscopia de infrarrojo (EIR)

Dentro de las técnicas de caracterización de materiales se encuentran técnicas espectroscópicas como la Raman, Ultravioleta, Resonancia Magnética Nuclear, Infrarrojo, etc. De estas, la espectroscopia de infrarrojo es una de las técnicas más utilizadas y económicas principalmente para la identificación de compuestos orgánicos, pero también se pueden identificar inorgánicos como especies minerales, óxidos, etc., además de no requerirse gran cantidad de muestra y en donde la preparación de ésta presenta muy pocas complicaciones o nulas según el accesorio a utilizar. En el espectro electromagnético la radiación infrarroja se encuentra colindando al espectro visible y la región de microondas. Las longitudes de onda de la radiación infrarroja se encuentran entre 0.78 a 1000 μm o números de onda entre 13333 a 10 cm^{-1} . Esta región del espectro electromagnético se ha dividido en tres zonas debido a que la mayoría de compuestos orgánicos e inorgánicos, minerales y algunos óxidos pueden ser identificados en el rango del infrarrojo desde los 4000 a 400 cm^{-1} , mientras que compuestos como sulfuros, halogenuros y óxidos se encuentran en las otras regiones del espectro. La división del espectro infrarrojo se presenta en la Tabla 31.

Tabla 31. División del espectro infrarrojo. Fuente: Settle, 1997.

	Infrarrojo cercano	Infrarrojo medio	Infrarrojo lejano
Numero de onda	13333 a 4000 cm^{-1}	4000 a 400 cm^{-1}	400 a 10 cm^{-1}
Longitud de onda	0.8 a 2.5 μm	2.5 a 25 μm	25 a 1000 μm

El principio de la espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (EIR) se basa en la absorción de radiación infrarroja por los enlaces de los compuestos analizados. Cuando esto sucede los enlaces pueden vibrar, estirarse, doblarse, rotar, etc. (Figura 69). Esta absorción es cuantificada y presentada como bandas de absorción o transmisión en gráficos llamados espectros (Figura 70). Las longitudes de onda a la que los enlaces absorben esta radiación son específicas para el tipo de enlace así como para los elementos que lo forman, por lo que hace a los espectros de infrarrojo una huella dactilar para cada compuesto. En la caracterización de materiales la determinación del espectro característico es el motivo por el cuál es muy utilizada para la determinación de la estructura en un compuesto desconocido. En general la EIR es utilizada en el infrarrojo medio, debido a que como se mencionó, los enlaces de los compuestos orgánicos así como las especies minerales se encuentran dentro de este rango. Para el infrarrojo lejano se requiere equipo óptico especializado así como una fuente de radiación especial y es utilizado para análisis de orgánicos e inorgánicos tales como sales u óxidos alcalinos, organometálicos de átomos pesados (mayores a número atómico 19), etc. Para el infrarrojo cercano su utilización se basa más en conjunto con el ultravioleta para control de procesos, debido a que la preparación de la muestra es de poca complejidad o nula.

En la representación de los espectros de EIR se utiliza la intensidad de absorción o el porcentaje de transmitancia como unidad de medición en la abscisa, mientras que en las ordenadas se utiliza la longitud de onda o el número de onda. La transmitancia (T) es la más utilizada en los gráficos en comparación de la absorción y está definida como la relación de la radiación transmitida por el analito (I) entre la radiación que incide sobre él

(I_0). La absorbancia (A) se define como el logaritmo vulgar del inverso de la transmitancia, como se muestra en la ecuación (A.2).

$$A = \text{Log}\left(\frac{I_0}{I}\right) = -\text{Log}(T) = \text{Log}\left(\frac{I_0}{I}\right) \quad (\text{A.2})$$

En el caso de las ordenadas la representación más común es en unidades de longitud de onda (λ) en micras ó en su caso se utiliza el número de onda ($\bar{\nu}$) en cm^{-1} .

La relación que existe entre la longitud de onda y el número de onda está dada por la ecuación (A.3)

$$\bar{\nu}(\text{cm}^{-1}) = \frac{10^4}{\lambda(\mu\text{m})} \quad (\text{A.3})$$

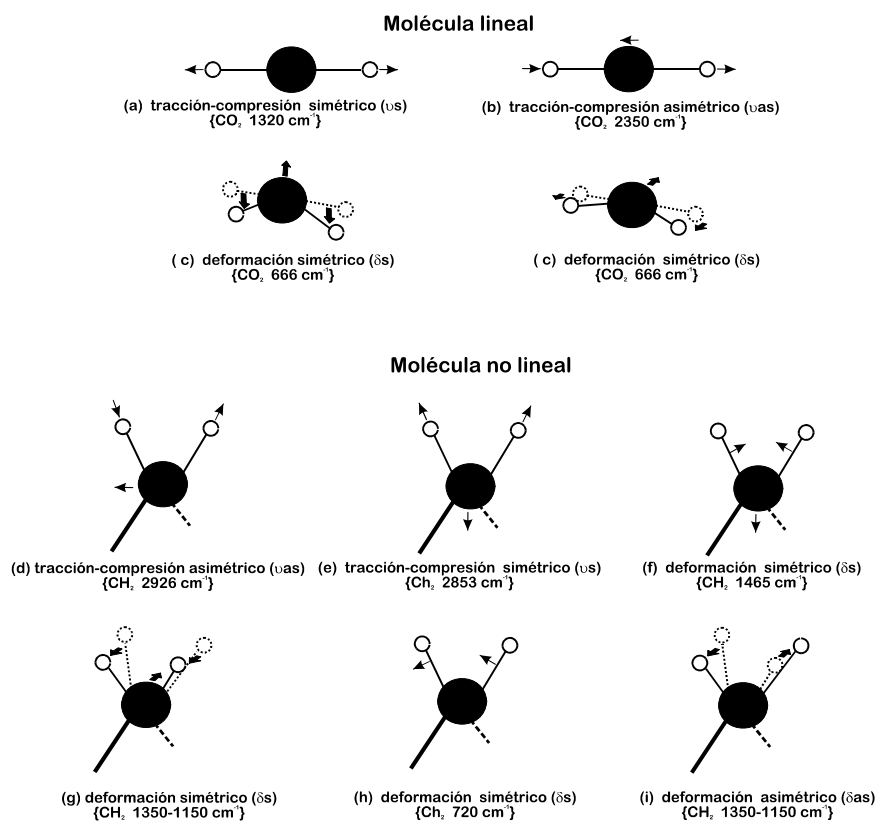


Figura 69. Movimientos vibracionales en moléculas lineales (a, b y c), y no lineales (d, e, f, g, h e i) del tipo tracción-compresión (v), de deformación (δ), simétricos(s) ó asimétricos (as). (Modificado de Silverstein, et al, 1994).

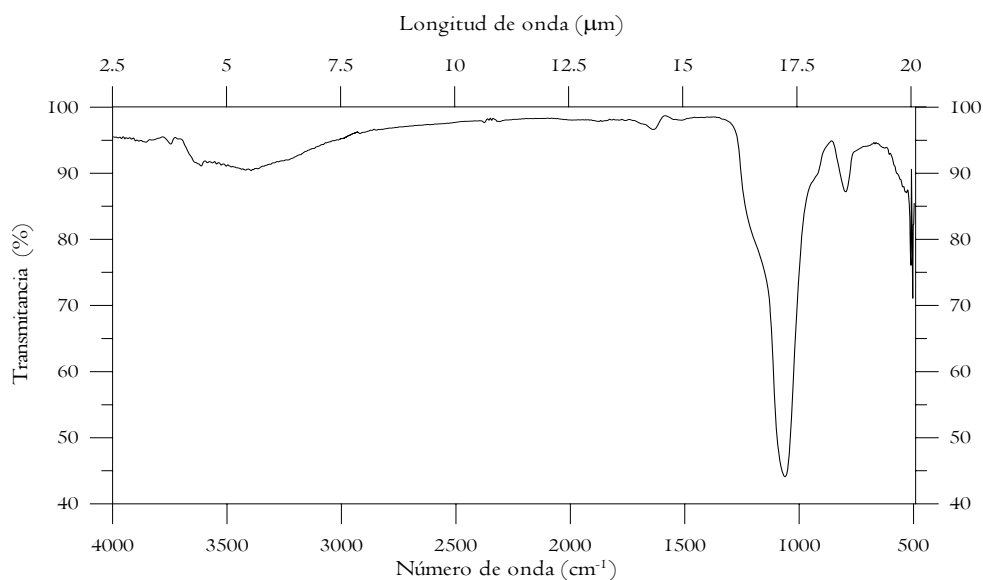


Figura 70. Ejemplo de espectro de transmisión para la diatomita de estación 1 para la región media del IR.

Descripción del espectrofotómetro por transformada de Fourier

El equipo utilizado para los análisis fue un Espectrofotómetro de infrarrojo por Transformada de Fourier de la marca “Bruker” modelo “Tensor 27” (Figura 71), el cual es de última generación y cuenta con la tecnología de un interferómetro (Figura 72). Un interferómetro no es más que la división del haz infrarrojo en dos partes, donde a una de estas se le hace recorrer una distancia distinta a la de la otra y posteriormente son vueltas a unir, obteniéndose una interferencia constructiva y destructiva en el haz resultante. El haz proporciona una gran variedad de longitudes de onda que se hacen pasar por la muestra y es posible analizar todo el espectro en una sola barrida. El resultado de lo anterior es un interferograma al cuál se le aplica transformada de Fourier para convertirlo del dominio de tiempo al de frecuencia y poder obtener un espectro como el mostrado en la Figura 70. Esta clase de equipos tienen la ventaja de tener buena resolución, así como la cantidad de tiempo requerida para análisis que se redujo a segundos en comparación con los espectrómetros difusos utilizados anteriormente.



Figura 71. Espectrofotómetro de Infrarrojo por Transformada de Fourier.

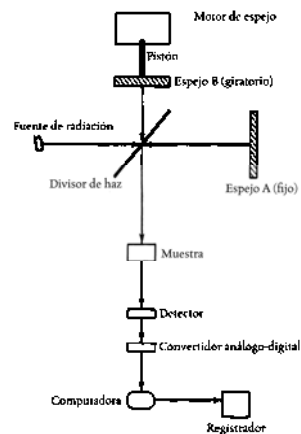


Figura 72. Esquema de un interferómetro con Transformada de Fourier (modif. de Silverstein et al, 1994).

A.1.4 Análisis Termogravimétrico (ATG) y Térmico Diferencial (ATD)

El análisis de materiales por medio de técnicas térmicas ha tenido un desarrollo importante debido a que se pueden obtener propiedades termodinámicas, propiedades estructurales, cinética química, etc. Una de estas técnicas es utilizada para la determinación de cambios estructurales en los materiales, y se le conoce como “Análisis Térmico Diferencial” (ATD). Este se basa en la medición de los cambios de temperatura sufridos por el material analizado, en referencia a la temperatura de un material inerte dentro de una atmósfera controlada. Estas diferencias de temperaturas son asociadas a la transformación del material analizado como puede ser el pasar de un estado sólido a líquido, líquido a gas, sólido a gas, cambio a una de sus fases cristalinas, inicio de reacción química, etc. El ATD es complementado con otro análisis térmico llamado “Análisis Termogravimétrico” (ATG), el cuál se basa en la medición de los cambios de peso que sufre la muestra analizada en un rango de temperaturas y tiempos dentro de la atmósfera controlada. Este tipo de análisis proporciona datos para la obtención de transformación de fases, formación de nuevos compuestos, adsorción o desorción de gases, deshidratación o desintegración del material.

Se realizó el análisis de las muestras en un equipo termogravimétrico de la marca TA Instruments modelo Q600 (Figura 73), que permite simultáneamente determinar ATD y ATG por medio de dos brazos en donde se colocan crisoles de alúmina con la muestra problema y la de referencia (Figura 74). Este equipo cuenta con una termobalanza que permite determinar la diferencia de pesos entre los dos crisoles. Cada brazo cuenta con un termopar donde se obtienen las temperaturas de los crisoles para poder hacer la comparación de ellos y determinar la diferencia de temperatura. Esquemas de lo anterior se muestran en las figuras 75 y 76.



Figura 73. Equipo termogravimétrico TA instruments Q600.



Figura 74. Crisoles de alúmina en termobalanza del equipo.

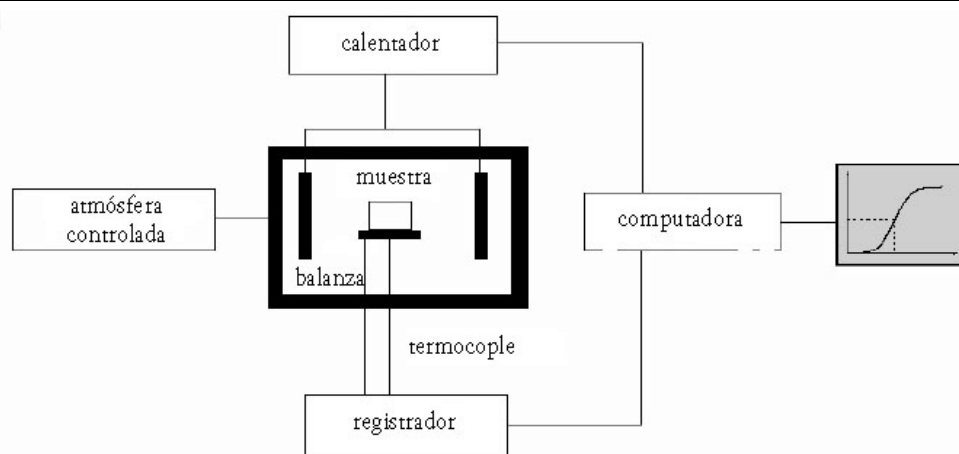


Figura 75. Esquema del arreglo para análisis termogravimétrico (ATG) (modificado de present. Instit. de Illinois).

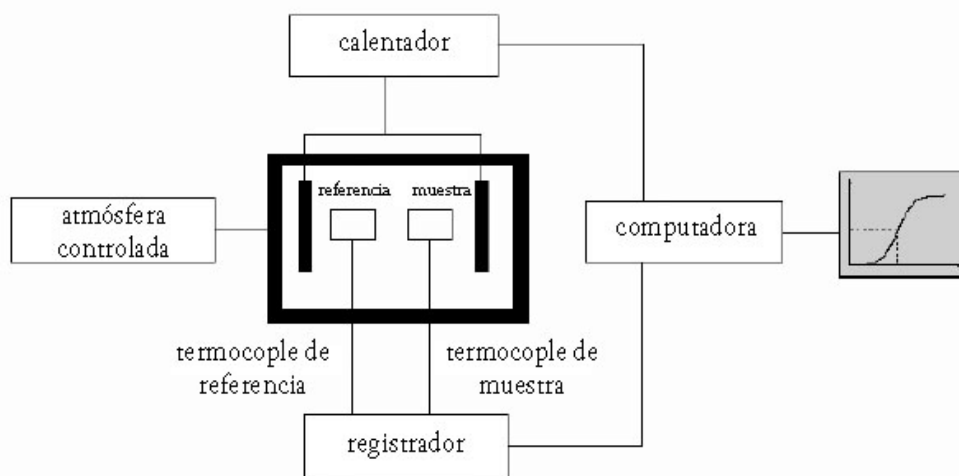


Figura 76. Esquema de arreglo para análisis térmico diferencial (ATD) (modificado de pres. de Instit. de Illinois).

A.1.5 Análisis de carbono orgánico e inorgánico

La determinación del carbono se lleva a cabo de dos maneras según la naturaleza de su fuente, si se habla de carbono orgánico se está refiriendo a todo aquel que proviene de compuestos orgánicos como lo son plantas, plásticos, animales, bacterias, etc.; mientras que el carbono inorgánico proviene principalmente de compuestos como carbonatos y bicarbonatos, además de en un muy bajo porcentaje compuestos muy raros como los carburos.

El principio de funcionamiento del Coulómetro modelo 5014 de la marca UIC es por medio de la titulación de una solución donde se ha absorbido CO_2 como producto de la calcinación de material analizado ó por la descomposición de los carbonatos de la muestra al ser atacados con un ácido. Mientras se lleva a cabo la titulación de la muestra, la solución en la celda cambia de color permitiendo el paso de un haz de luz a través de ella, la

intensidad del haz atravesando la celda es convertida a una medición de transmitancia con la que a su vez se obtendrá la concentración de carbono en la muestra la cual es reportada en por ciento en peso o en microgramos de carbono. El equipo es mostrado en la Figura 77.



Figura 77. Coulómetro UIC 5014.

A.2 Propiedades fisicoquímicas

A.2.1 Fundamentos teóricos de densidad y picnómetros

La densidad de un material está definida como la cantidad de masa que se encuentra contenida en un volumen específico; se le considera como una propiedad intensiva de la materia. Esto significa que es independiente de la cantidad de materia que se encuentre, así por ejemplo, se tiene la misma densidad en un cubo de hielo que en un iceberg.

Se debe considerar que en la naturaleza existe siempre la imperfección. Un ejemplo de esto es, a nivel molecular, durante la formación de un material cristalino en donde siempre existen imperfecciones en la red cristalina que impiden que se forme un cristal perfecto. Otro ejemplo, es la cantidad de espacios atrapados que se forman al sinterizarse un material que no son visibles a simple vista. A estos espacios se les considera como porosidad cerrada debido a que no tienen conexión unos con otros. Sin embargo existen espacios macroscópicos o microscópicos entre partículas del material, los cuales se comunican entre si y a los que se les conoce como porosidad abierta. Estas imperfecciones afectan a la densidad, por lo que se han definido tres tipos de densidad según las imperfecciones antes mencionadas:

1. *densidad aparente (o bruta)*. Cuando partículas son colocadas en un volumen específico (aparente), existe porosidad abierta y cerrada en el material. La densidad aparente incluye en el cálculo el volumen de la porosidad abierta, cerrada y del material. La siguiente ecuación define el concepto:

$$\text{Densidad aparente} = \frac{\text{masa del material}}{\text{vol. por. abierta} + \text{vol. por. cerrada} + \text{vol. partículas}} \quad (\text{A.4})$$

2. *densidad real*. Para el cálculo se considera sólo el volumen de la partícula, así como la porosidad cerrada que no puede ser obtenida por algún equipo. Esto conlleva a obtener un volumen menor al volumen aparente, por lo que en general la densidad aparente es menor a la real. La ecuación se presenta a continuación:

$$\text{Densidad real} = \frac{\text{masa del material}}{\text{vol. partículas} + \text{vol. por. cerrada}} \quad (\text{A.5})$$

3. *densidad ideal (o teórica)*. Cuando los átomos o moléculas se arreglan perfectamente en la red cristalina, el material resultante no tiene defectos, por lo que se puede obtener teóricamente el volumen de la celda unitaria y la masa de los átomos o moléculas que la constituyen. Con lo anterior, es posible obtener la densidad ideal del material. Como es conocido, ningún material es perfecto por lo que la densidad ideal solo es obtenida teóricamente. La ecuación de densidad ideal se representa de la siguiente forma:

$$\text{Densidad ideal} = \frac{\text{masa de la celda unitaria}}{\text{volumen de celda unitaria}} \quad (\text{A.6})$$

Para la determinación de la densidad real de las muestras se utilizaron dos picnómetros de gases, los cuales son descritos a continuación.

Picnómetro de gas de la marca “Micromeritics” modelo Accupyc 1330 trabaja con el principio de desplazamiento de un gas inerte para el cálculo del volumen de las partículas (Figura 78). El equipo contiene una celda de volumen conocido la cual es llenada con un gas inerte (helio) a presión. Cuando la muestra se coloca en la celda, ésta se llena con el gas que penetra en los pequeños poros abiertos, con lo cual sólo es medido el volumen de las partículas que conforman el material con su porosidad cerrada. Para el cálculo del volumen el equipo realiza una comparación entre una calibración previa y el gas requerido para llenar la celda con el material analizado. Este equipo tiene una precisión de hasta $\pm 0.02\%$ del volumen de la celda.

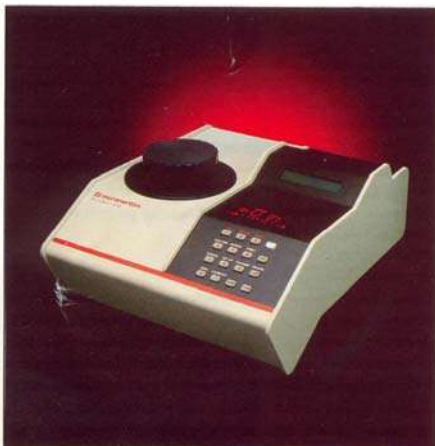


Figura 78. Picnómetro Micromeritics Accupyc 1330.

Picnómetro de gas construido en el Instituto de Investigaciones Eléctricas (IIE) en Cuernavaca Morelos por el M. en C. Enrique Contreras López (Figura 79-a). El equipo tiene el mismo principio de funcionamiento que el picnómetro anterior, trabaja con helio como gas inerte y se basa en el desplazamiento de gas desde un pistón de capacidad variable hacia una celda de volumen constante. La diferencia entre este equipo y el anterior es la capacidad de las celdas, debido a que como se observa en la Figura 79-b, existe la posibilidad de manejar volúmenes variables de hasta 300 cm³, mientras que el picnómetro micromeritics sólo llega a los 12 cm³. El proceso es igual que el anterior: la muestra es colocada en la celda, se llena con helio y se determina la distancia que recorre el pistón para alcanzar una presión determinada. Con ésta se calcula el volumen de gas y se le resta al de la celda para obtener el volumen del material.

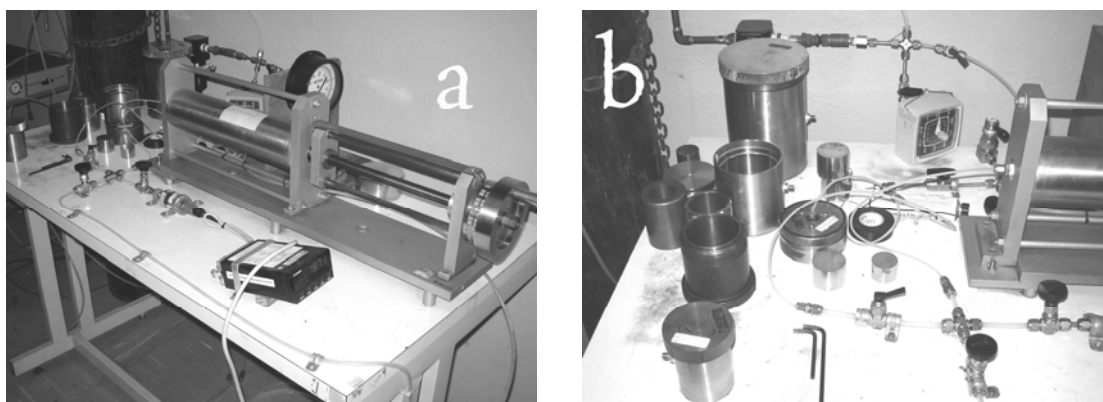


Figura 79. a) Picnómetro de gas del Instituto de Investigaciones Eléctricas, b) Celdas de diferente capacidad del picnómetro .

Los cálculos necesarios para determinar el volumen de partículas de la muestra son indirectos, debido a que se mide el volumen de la celda y la del gas desplazado; ejemplo de esto es la ecuación siguiente para el picnómetro del IIE (Reporte IIE, 1991):

$$\text{vol. material} = \text{vol. de partículas} + \text{vol. poros cerrados} \quad (\text{A.7})$$

$$\text{vol. material} = \text{vol. celda} - A_{tr} \cdot L \quad (\text{A.8})$$

donde:

vol. material = volumen de partículas + volumen de poros cerrados (cm³)

vol. celda = volumen de la celda (cm³)

A_{tr} = Area transversal del pistón con gas (cm²)

L = Longitud de desplazamiento del pistón (cm)

A.2.2 Porosidad efectiva

Todos los materiales presentan imperfecciones en menor o mayor grado, por lo que durante su formación se presentan varias circunstancias que desvían las propiedades de las condiciones ideales, siendo la porosidad una de ellas. Los poros son espacios llenos principalmente por gases que se presentan cuando un material está en proceso de formación. El gas, trata de escapar del cuerpo del material y en ocasiones, cuando éstos salen, dejan espacios en la superficie que llegan a conectar a los que se encuentran en el interior, formando una red de poros en donde un fluido puede pasar de un lado a otro del material sin quedar atrapado; a esto se le conoce como porosidad abierta. Existe la contraparte en donde los gases no llegan a escapar y se mantienen en el interior del material; a esto se le conoce como porosidad cerrada. Es consabido que la porosidad cerrada no puede ser medida directamente por lo que se calcula por métodos indirectos, mientras que la porosidad abierta puede ser medida por medio de un picnómetro o de un porosímetro.

Generalmente, se representa a la porosidad como un porcentaje del volumen que ocupan los poros abiertos en relación al volumen aparente del material. Así, la ecuación para la porosidad efectiva se presenta de la siguiente manera:

$$\phi_{\text{efectiva}} = \frac{V_{\text{poros abiertos}}}{V_{\text{aparente}}} \cdot 100 \quad (\text{A.9})$$

Es importante resaltar que la propiedad de la porosidad en las tierras diatomáceas es fundamental para procesos de filtrado, dado que del 70% de su producción es para este fin. En la introducción de este trabajo se describieron las características de los poros con tamaño micrométrico del material. Esta porosidad proporciona una excelente propiedad para la filtración de partículas muy pequeñas o moléculas de gran tamaño, además de ser inerte a la mayoría de los químicos. La literatura reporta para diatomitas puras una porosidad entre 65 y 85 % del volumen del material (Kirk-Othmer, 1998).

Para la determinación de la porosidad efectiva se utilizaron datos obtenidos de los picnómetros. Estos se refieren al volumen aparente y al volumen del material. La ecuación para el cálculo del volumen de poros abiertos es la siguiente:

$$V_{\text{aparente}} = V_{\text{partículas}} + V_{\text{poros abiertos}} + V_{\text{poros cerrados}} \quad (\text{A.10})$$

Substituyendo la ecuación (A.7) en (A.10) se obtiene:

$$V_{\text{aparente}} = V_{\text{material}} + V_{\text{poros abiertos}} \quad (\text{A.11})$$

$$V_{\text{poros abiertos}} = V_{\text{aparente}} - V_{\text{material}} \quad (\text{A.12})$$

A.2.3 Área superficial específica

El área superficial se considera como la cuantificación de la superficie total de un material considerando pliegues, porosidades e irregularidades de la misma por cada unidad de masa del material. La importancia que representa la determinación del área superficial específica, radica en el hecho de que es esta la que interactúa con los alrededores del material con gases, líquidos y otros sólidos. En general cuando un material se reduce en tamaño, su área superficial lo hace inversamente, aunque en materiales con porosidad muy pequeña puede presentar una reducción en el área superficial muy pequeña. Por lo tanto, se tienen materiales con un área superficial tan pequeña como unos cuantos centímetros cuadrados por gramo de material y en otras ocasiones como en materiales con microporosidad pueden alcanzar hasta los cientos de metros cuadrados por gramo de material. Ejemplo de esto es el carbón activado de hasta $1200 \text{ m}^2/\text{g}$ o la sílica gel que alcanza los $800 \text{ m}^2/\text{g}$ (Kirk-Othmer, 1998).

El área superficial específica está muy correlacionada con velocidades de disolución, así como otro tipo de fenómenos como catálisis, propiedades electrostáticas de polvos, dispersión de luz, opacidad, retención de humedad, etc., que afectan el comportamiento de los polvos o sólidos porosos. Ante esto, la determinación del área superficial es una de las principales técnicas de caracterización de materiales porosos, ya que representa la rugosidad de la superficie del material, así como de la porosidad que éste contenga.

La determinación del área se hace por métodos indirectos en virtud de que la obtención de una medición directa de la superficie es muy compleja. La medición en general se basa en la determinación del volumen de un gas condensado que se adsorbe en la superficie del material problema y que proporciona indirectamente la cuantificación de la superficie. El gas normalmente utilizado es N_2 por su pequeño diámetro molecular que le permite introducirse en los espacios pequeños de la superficie del material (Figura 80), además de ser un gas inerte a la mayoría de los compuestos.

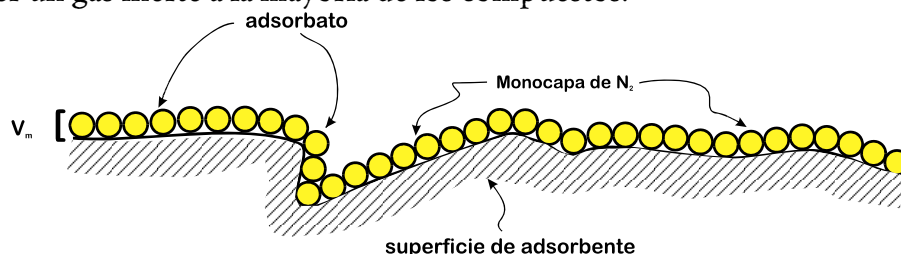


Figura 80. Esquema de la adsorción de una monocapa de nitrógeno en una superficie irregular (modif. de Mahammad et al. 1997).

La obtención del área involucra la operación unitaria de adsorción ó absorción. Esta se define como el mecanismo donde existe una transferencia de masa caracterizada por la atracción de moléculas desde lo que se llama adsorbato hacia la superficie del material llamado adsorbente; cualquiera de estos dos puede estar en fase líquida, sólida o gaseosa. La transferencia de masa entre las moléculas del adsorbato y la superficie del adsorbente se deben a fuerzas físicas o químicas. Cuando las moléculas de adsorbato son atraídas por fuerzas físicas (como lo serían las fuerzas de Van Der Waals que relativamente son débiles y no llevan a una reacción química en la superficie) se les conoce como adsorción

física; mientras que si las fuerzas de atracción llegan a ser tan fuertes (que tengan la suficiente energía para producir una reacción química entre las moléculas del adsorbato y las de la superficie del adsorbente) se le conoce como una adsorción o absorción química.

Desde el siglo XVII se han estudiado los mecanismos de adsorción y se han propuesto varias hipótesis para determinar el volumen adsorbido del gas en una superficie. Los principales mecanismos se representan en sistemas de temperatura constante llamados isotermas (Figura 81), debido a que es más sencillo controlar la temperatura de estos procesos a comparación de la presión o el volumen.

Los mecanismos más importantes que tratan de explicar la adsorción de un volumen de gas son:

- “*Isoterma de Langmuir*” en donde el mecanismo supone la existencia de una monocapa de moléculas del adsorbato en la superficie del adsorbente (Figura 80).
- “*Isoterma de Brunnauer-Emmett-Teller (BET)*” la cual toma en cuenta no solamente la monocapa de moléculas en la superficie del material sino también de capas subsecuentes que se forman sobre ésta (Figura 82). Considera además otros factores como la fuerza de atracción que tenga la superficie del adsorbente para determinar el número de capas que se formarán sobre la superficie, además de la interacción que existe entre las moléculas del adsorbato en las capas que se forman, esto con la finalidad de realizar un modelo más cercano a la realidad ya que el modelo de Langmuir es considerado como ideal.

Existen otros modelos de isotermas que en general presentan algunas de las consideraciones hechas en la de BET, pero las diferencias principales radican sobre las interacciones entre capas e interacciones entre moléculas del adsorbato y adsorbente.

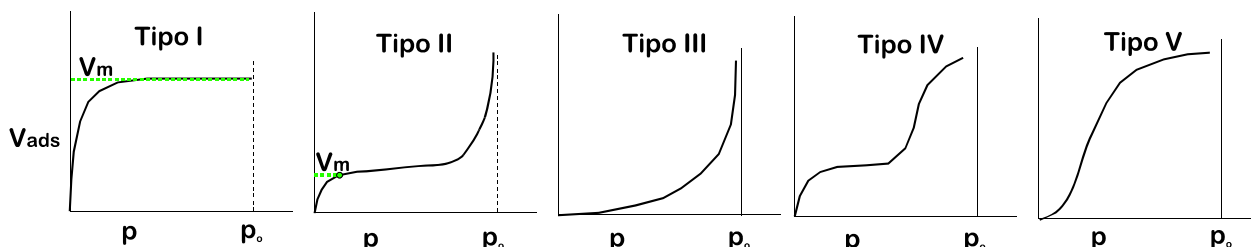


Figura 81. Isotermas de adsorción. Isoterma de Langmuir (Tipo I), Isoterma de BET (Tipo II y IV). (Modif. de Shaw, 1992 y Drew-Myers, 1998).

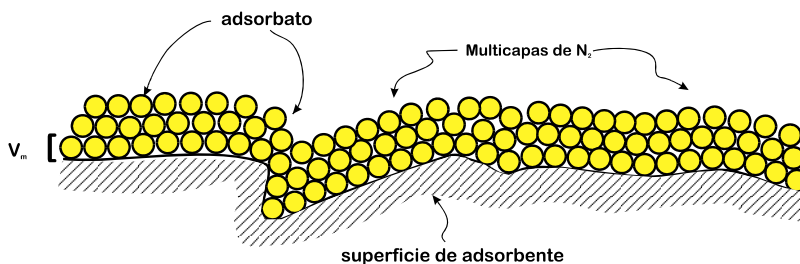


Figura 82. Esquema de adsorción en multicapas de nitrógeno (modificado de Mahammad et al., 1997).

En el cálculo del área superficial específica se utiliza en la mayoría de los equipos el modelo de la isoterma de BET en virtud que el modelo representa más la realidad del mecanismo de adsorción. La ecuación de la isoterma de BET para la obtención del volumen de la monocapa adsorbida se presenta en la ecuación (A.13), mientras que las ecuaciones utilizadas en la obtención de la superficie específica son las (A.14) y (A.15).

$$\frac{p}{V(p_o - p)} = \frac{1}{V_m c} + \frac{(c-1)p}{V_m c p_o} \quad (\text{A.13})$$

donde:

- V = volumen adsorbido de vapor a cntp.
- V_m = volumen de la monocapa a cntp
- P = presión parcial del adsorbato
- P_o = presión de vapor del adsorbato
- c = constante de equilibrio de adsorción –desorción en superficie

$$A_s = \frac{V_m k}{w} \quad (\text{A.14})$$

$$k = \frac{N_a A}{M_v} \quad (\text{A.15})$$

donde:

- A_s = área superficial específica
- w = peso de la muestra
- N_a = Número de Avogadro
- A = área por molécula de gas adsorbido
- M_v = moles gramo por volumen de gas

El equipo utilizado para la determinación del área superficial específica de las muestras problema es de la marca “Quanta-Chrome” modelo “Quantasorb Jr.”(Figura 83).

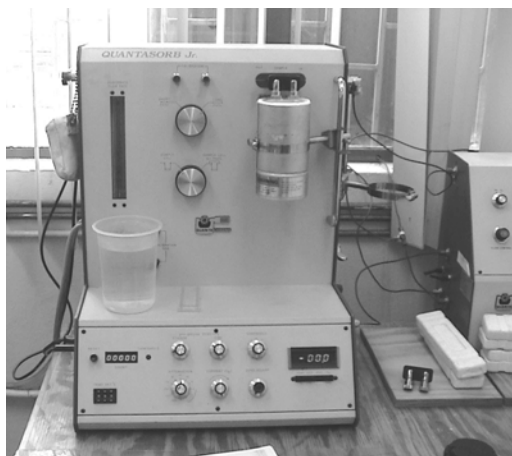


Figura 83. Equipo de adsorción Quantachrome modelo Quantasorb Jr.

Este equipo trabaja con una mezclas de gases de He / N₂ en una relación 0.25, que es un valor dentro del intervalo de la isoterma de BET para el cálculo del volumen de la monocapa adsorbida.

A.2.4 Determinación de tamaño de partícula

Se realiza la determinación de tamaño de partícula para proporcionar un aproximado de los requerimientos de molienda de un material. Una aplicación de esto es el proceso de fabricación de cerámicos refractarios donde se ocupa material de tamaño micrométrico para una buena sinterización del material. Los equipos que se utilizaron en la determinación fueron:

1.- Horiba Capa 300. Equipo con rango de medición de partículas entre 0.01 y 20 μm , que se basa en la ley de Stokes (ecuación A.16) para fuerza de sedimentación en partículas pequeñas. El equipo determina la transmitancia de un haz de luz a través de una suspensión problema, la cual se compara con el medio de suspensión (solvente) como referencia. Ambas substancias son colocadas en una centrífuga del equipo donde a cada cierto tiempo toma lecturas de transmitancia mientras se van precipitando las partículas de la suspensión por efecto de la fuerza centrífuga. Los datos de transmitancia junto con las propiedades fisicoquímicas del material y la referencia son introducidos a la ecuación de Stokes, para posteriormente, obtener la representación porcentual de tamaño de partícula. Es conveniente mencionar que el equipo considera a las partículas como esferas perfectas para una simplificación de cálculo. El equipo se presenta en las Figura 84.



Figura 84. Equipo determinador de tamaño de partícula Horiba Capa 300.

$$V = \frac{1}{18} \left[\frac{(\rho_s - \rho_f)gd^2}{\mu} \right] \quad (\text{A.16})$$

Donde: V = velocidad de sedimentación g = aceleración gravitacional
 ρ_s = densidad de la muestra ρ_f = densidad del fluido de suspensión
 d = diámetro de la partícula μ = viscosidad del fluido de suspensión

2.- Coulter LS-100. Este equipo tiene un rango de medición en partículas de entre 0.4 a 900 μm (Figura 85) con un principio de funcionamiento basado en la dispersión de un haz láser al impactar con las partículas de la muestra que se encuentran suspendidas en el aire (Figura 85a). La intensidad y ángulo de dispersión del haz son obtenidos por medio de detectores colocados en arreglo parabólico (Figura 85-a) y con los cuales se resuelven algoritmos que proporcionan la distribución en porcentaje de volumen. El principio de funcionamiento así como el equipo se muestra en las Figura 85 y 85a.

85



Figura 85. Equipo Coulter LS-100.

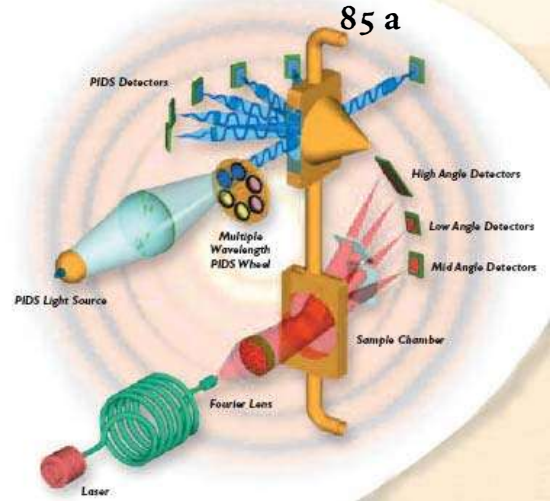


Figura 85a. Principio de funcionamiento de dispersión de láser.

A.2.5 Morfología del material

Otra técnica complementaria en la determinación del tamaño de partícula es la Microscopía Electrónica de Barrido (MEB). Esta técnica permite ampliaciones hasta 300 000 X nominales. Para observar la morfología del material en estudio y su tamaño se utilizaron únicamente 10 000 X. La MEB se basa en el principio de detección de electrones secundarios que son emitidos por la superficie del material analizado (Figura 86 y 86a). Inicialmente un haz de electrones es incidido en la muestra problema, éstos electrones al impactar el material emiten varios tipos de haz entre los cuales se hallan: electrones secundarios, retrodispersados, difractados, transmitidos y rayos-X. Los electrones secundarios son encausados hacia detectores que ayudan a formar la imagen en la pantalla del microscopio. Para que los electrones sean emitidos se requiere de un pequeño voltaje aunado a que la superficie no los absorba, en virtud de lo anterior, las superficies metálicas son las más óptimas para esto. Cuando la superficie absorbe electrones se recomienda que sean “metalizadas”, es decir, cubiertas con una fina capa micrométrica de metal para que puedan reflejar los electrones. Los metales comúnmente utilizados para este fin son: la plata, el oro y el cobre. En este caso se utilizó el cobre como material para el metalizado de las muestras problema.

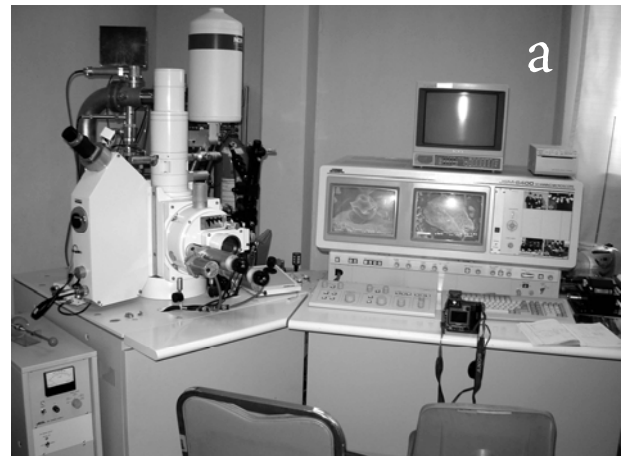
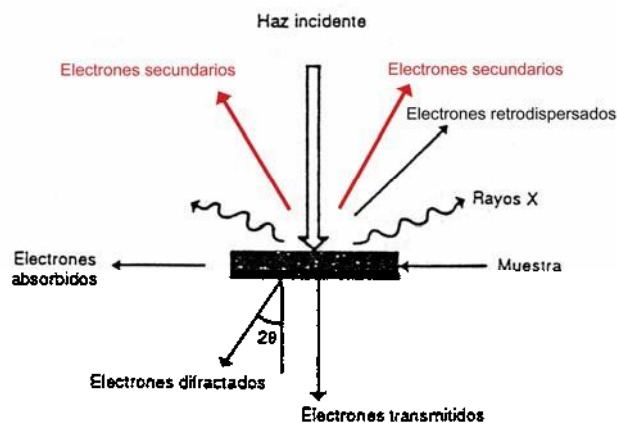


Figura 86. Patrón de electrones sobre un material (modif. Yacamán et al, 2000)

a) Microscopio Electrónico de Barrido JEOL 6400.