UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

**CARACTERIZACIÓN DEL AÑIL NATURAL, PALIGORSKITA Y AZUL
MAYA SINTÉTICO POR MEDIO DE LA TÉCNICA FOTOACÚSTICA**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

**MAESTRO EN CIENCIAS E INGENIERÍA DE
MATERIALES**

P R E S E N T A

I.M. CARLOS ALDEBARÁN ROSALES CÓRDOVA

Asesores de Tesis: Dr. Antonio S. de Ita de la Torre
Dra. Rosalba Castañeda Guzmán

AGRADECIMIENTOS

A la Dra. Deyanira Ángeles y la Dra. Argelia Pérez por ayudarme a pulir mi tesis y así conseguir un buen trabajo final.

Al Laboratorio de Química de la Universidad Autónoma Metropolitana por permitirme realizar mis análisis termogravimétricos.

Al Departamento de Materiales en la Escuela Superior de Físico-Matemáticas en el Instituto Politécnico Nacional por ayudarme a realizar los análisis de difracción.

A Conacyt por apoyarme con una beca y así impulsarme en la obtención de mis logros académicos.

Primero que nada quiero agradecer a Dios y a mis padres, porque han estado conmigo en todos los momentos importantes de mi vida, y con su apoyo, dedicación y consejos me han convertido en el hombre que soy ahora, sin ellos nada de esto tendría significado.

A mis asesores, el Dr. Antonio de Ita y la Dra. Rosalba Castañeda, por esos largos momentos en los cuales me tuvieron paciencia para compartirme un poco de su vasto conocimiento, gracias por ayudarme a conseguir uno de mis mas grandes sueños.

A mi hermano el "conejo", porque a pesar de que no está ahí físicamente, su apoyo moral es incondicional.

Y por supuesto a ti, porque has estado conmigo en los buenos y los malos momentos, porque me has apoyado, aconsejado y soportado, gracias!!

ÍNDICE

INTRODUCCIÓN	1
 CAPÍTULO 1. AZUL MAYA	
1.1 Aspectos generales de la Cultura Maya	3
1.2 Historia y elementos que conforman al Azul Maya	3
1.3 Características principales del Azul Maya	5
1.4 Estudio del Azul Maya	5
1.5 Métodos de caracterización utilizados en el Azul Maya.....	6
1.5.1 Difracción de Rayos X	
1.5.2 Fluorescencia de Rayos X	
1.5.3 Emisión de partículas inducidas por rayos X	
1.5.4 Raman	
1.5.5 Espectroscopia de rayos X y Microscopía de transmisión electrónica	
1.5.6 Análisis Térmico Diferencial	
 CAPÍTULO 2. FOTOACÚSTICA Y ANÁLISIS TÉRMICO	
2.1 Surgimiento y desarrollo de la fotoacústica.....	10
2.2 Análisis Fotoacústico con láser pulsado	12
2.3 Análisis térmico	14
2.3.1 Análisis Térmico Diferencial	
2.3.2 Análisis Termogravimétrico	
 CAPÍTULO 3. MÉTODO	
3.1 Planteamiento del problema.....	18
3.1.1 Pregunta de Investigación	
3.1.2 Objetivos	
3.1.3 Hipótesis	
3.2 Materiales.....	18

3.3 Aparatos.....	19
3.3.1 Preparación e identificación del Azul Maya sintético	
3.3.2 Análisis Térmico Diferencial	
3.3.3 Fotoacústica	
3.4 Procedimiento	20
3.4.1 DRX de la Paligorskita	
3.4.2 Elaboración del Azul Maya Sintético	
3.4.3 Comprobación de la resistencia al ataque de los ácidos	
3.4.4 Análisis Fotoacústico del añil, paligorskita y Azul Maya sintético	
3.4.5. Análisis Termogravimétrico del añil, paligorskita y Azul Maya sintético	

CAPÍTULO 4. DESCRIPCIÓN Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

4.1 Paligorskita	33
4.1.1 Análisis Termogravimétrico	
4.1.2 Análisis Fotoacústico	
4.1.3 Comparación entre las gráficas de fotoacústica y TGA	
4.2 Añil Natural.....	38
4.2.1 Análisis Termogravimétrico	
4.2.2 Análisis Fotoacústico	
4.2.3 Comparación entre las gráficas de fotoacústica y TGA.	
4.3 Azul Maya Sintético 10% sin tratamiento térmico	41
4.3.1 Análisis Termogravimétrico	
4.3.2 Análisis Fotoacústico	
4.3.3 Comparación entre los resultados obtenidos con la técnica fotoacústica y termogravimétrica	
4.4 Azul Maya Sintético 1% con tratamiento	44
4.4.1 Análisis Termogravimétrico	
4.4.2 Análisis Fotoacústico	
4.4.3 Comparación entre las gráficas de fotoacústica y TGA	
4.5 Azul Maya Sintético 10% con tratamiento térmico.....	53
4.5.1 Análisis Termogravimétrico	
4.5.2 Análisis Fotoacústico	
4.5.3 Comparación entre las gráficas de fotoacústica y DTA	

4.6 Comparación entre los espectros del Azul Maya 1 y 10%.....	60
CAPÍTULO 5. DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES	65
BIBLIOGRAFÍA	69

ÍNDICE DE FIGURAS

Capítulo 1

Figura 1. Estructura de la Paligorskita.....4

Figura 2. Estructura molecular del índigo.....5

Capítulo 2

Figura 1. Señal fotoacústica.....13

Figura 2. Esquema del diseño experimental empleado para las mediciones fotoacústicas.....13

Figura 3. Gráfica representativa del Análisis Térmico Diferencial.....16

Capítulo 3

Figura 1. Difractómetro empleado.....20

Figura 2. Comparación del difractograma de la arcilla Yucateca contra los difractogramas de las distintas paligorskitas encontrados en la base de datos. Muestra grande= arcilla Yucateca.....21

Figura 3. Comparación entre los difractogramas de la arcilla proveniente del estado de Yucatán y las paligorskitas de la base de datos que más se asemejan a dicha arcilla. Muestra grande (negro) = arcilla Yucateca.....21

Figura 4. Reducción del tamaño de partícula de la paligorskita.....22

Figura 5. Reducción del tamaño de partícula del añil.....22

Figura 6. Mezcla mecánica entre la paligorskita y el añil.....23

Figura 7. Azul Maya sintético 1%.....23

Figura 8. Azul Maya sintético 10%.....24

Figura 9. Azul Maya sintético 1%, sin calentar.....24

Figura 10. Azul Maya sintético 10%, sin calentar.....25

Figura 11. Azul Maya sintético 1%, con tratamiento.....25

Figura 12. Azul Maya sintético 10%, con calentamiento.....26

Figura 13. Azul Maya sintético 1%, con calentamiento.....26

Figura 14. Azul Maya sintético 10%, con tratamiento.....26

Figura 15. Respuesta del Azul Maya Sintético al ataque de los ácidos.....27

Figura 16. Respuesta del añil ante el ataque de los ácidos.....28

Figura 17. Muestra de paligorskita pegada a la varilla de cuarzo.....29

Figura 18. Señal Fotoacústica en tiempo real.....30

Figura 19. Montaje de los elementos necesarios para el análisis fotoacústico.....30

Figura 20. Laser empleado.....31

Figura 21. Aparato TA empleado para realizar los análisis térmicos.....	31
Figura 22. Llenado de charolas de alúmina con el material a analizar.....	32

Capítulo 4

Figura 1. TGA y DTGA de la paligorskita.....	33
Figura 2. Análisis fotoacústico de la paligorskita.....	34
Figura 3. Análisis fotoacústico de la paligorskita en el intervalo de temperatura de 25 a 300 °C.....	35
Figura 4. Análisis fotoacústico de la paligorskita en el intervalo de temperatura de 300 - 600 °C.....	35
Figura 5. Análisis fotoacústico de la paligorskita en el intervalo de temperatura de 600 - 1000 °C.....	36
Figura 6. Comparación entre la gráfica de TGA y el análisis fotoacústico.....	37
Figura 7. Comparación entre la gráfica del análisis fotoacústico y la derivada de TGA.....	37
Figura 8. TGA y DTGA del añil natural.....	38
Figura 9. Análisis fotoacústico del añil natural.....	39
Figura 10. Comparación entre la gráfica de TGA y análisis fotoacústico del añil natural.....	40
Figura 11. Comparación entre la gráfica del análisis fotoacústico y la derivada de TGA del añil natural.....	40
Figura 12. Análisis termogravimétrico y su derivada del Azul Maya sintético 10% sin tratamiento.....	41
Figura 13. Análisis fotoacústico del Azul Maya sintético 10% sin tratamiento.....	42
Figura 14. Comparación entre los resultados del análisis termogravimétrico y fotoacústico del Azul Maya 10 % sin tratamiento.....	42
Figura 15. Comparación entre los resultados del análisis fotoacústico y la derivada del peso del Azul Maya 10 % sin tratamiento.....	43
Figura 16. TGA y DTGA del Azul Maya 1 % con tratamiento.....	44
Figura 17. Pérdida de peso de la paligorskita y Azul Maya 1 % con tratamiento.....	45
Figura 18. TGA de la paligorskita, Azul Maya 1 % con tratamiento y añil.....	45
Figura 19. Comparación entre las derivadas del peso del Azul Maya 1 % con tratamiento, paligorskita y añil natural.....	46
Figura 20. Análisis fotoacústico del Azul Maya sintético 1 % con tratamiento.....	46
Figura 21. Análisis fotoacústico en el intervalo de temperatura de 25 - 300°C del Azul Maya sintético 1 % con tratamiento.....	47
Figura 22. Análisis fotoacústico en el intervalo de temperatura de 300 a 600 °C del Azul Maya sintético 1% con tratamiento.....	48
Figura 23. Análisis fotoacústico en el intervalo de temperatura de 600 a 1000 °C del Azul Maya sintético 1 % con tratamiento.....	48
Figura 24. Análisis fotoacústico de la paligorskita vs. análisis fotoacústico del Azul Maya sintético 1 % con tratamiento.....	49

Figura 25. Comparación del análisis fotoacústico entre el Azul Maya sintético 1% con tratamiento y el añil natural.....	50
Figura 26. Comparación entre el análisis termogravimétrico y el fotoacústico del Azul Maya sintético 1% con tratamiento.....	51
Figura 27. Comparación entre el análisis fotoacústico y la derivada de masa del Azul Maya sintético 1% con tratamiento.....	51
Figura 28. Análisis termogravimétrico del Azul Maya sintético 10 % con tratamiento.....	52
Figura 29 Análisis termogravimétrico de la paligorskita y Azul Maya sintético 10 % con tratamiento.....	53
Figura 30. Comparación entre el añil natural, la paligorskita y Azul Maya sintético 10% con tratamiento.....	53
Figura 31. Derivada del peso de la paligorskita, añil y Azul Maya sintético 10 % con tratamiento.....	54
Figura 32. Análisis fotoacústico del Azul Maya Sintético 10 % con tratamiento.....	54
Figura 33. Análisis fotoacústico en el intervalo de temperatura de 45 a 300 ° C del Azul Maya sintético 10 % con tratamiento.....	55
Figura 34. Análisis fotoacústico en el intervalo de temperatura de 300 a 600 ° C del Azul Maya sintético 10 % con tratamiento.....	55
Figura 35. Análisis fotoacústico en el intervalo de temperatura de 600 a 1000 ° C del Azul Maya sintético 10 % con tratamiento.....	56
Figura 36. Comparación entre el espectro fotoacústico de la paligorskita y el Azul Maya sintético 10 % con tratamiento.....	57
Figura 37. Comparación entre el espectro de TGA y el análisis fotoacústico del azul maya 10 % con tratamiento.....	58
Figura 38. Comparación entre el espectro fotoacústico y la derivada de TGA del azul maya 10 % con tratamiento.....	58
Figura 39. Comparación entre los espectros obtenidos por TGA de los azules maya sintético 1 y 10 % con tratamiento	59
Figura 40. Comparación entre los espectros de los cuatro materiales empleados.....	60
Figura 41. Comparación entre los espectros fotoacústico de los azules maya sintético 1 y 10 % con tratamiento.....	61
Figura 42. Comparación entre los espectros fotoacústicos de la paligorskita y los azules maya 1 y 10 % con tratamiento.....	61
Figura 43. Comparación entre los espectros fotoacústicos del añil y los azules maya 1 y 10% con tratamiento.....	62
Figura 44. Comparación entre los cuatro espectros fotoacústicos realizados a los distintos materiales empleados en esta tesis.....	63

INTRODUCCIÓN

Una de las culturas que más ha destacado en los diversos estudios de los investigadores, debido a sus avances científicos, tecnológicos, astronómicos así como artísticos fueron los Mayas, cultura que habitó el sureste de México, Guatemala, Honduras y el Salvador, durante un periodo aproximado de 3000 años.

Esta cultura desarrollo un pigmento (el cual fue bautizado varios siglos después como Azul Maya) a base de una arcilla (paligorskita) y un colorante (añil) —la técnica exacta que ellos emplearon para realizar el pigmento aún no se ha logrado deducir con certeza. Éste pigmento era empleado para la decoración de vasijas, murales y en ocasiones para pintar el cuerpo de los individuos que eran sometidos a sacrificio, pero la razón por la cual dicho pigmento ha cautivado a la comunidad científica por décadas es debido a tres características importantes que presenta:

- a) La singular asociación que existe entre la arcilla y el colorante
- b) La resistencia al ataque de los ácidos, ya sea temperatura ambiente o en caliente
- c) El que a pesar de haber sido sometido a distintas condiciones climáticas a consecuencia del paso del tiempo aún se observa un persistente color azul en los distintos murales en donde se ha comprobado que se trata de Azul maya

El Azul Maya ha sido estudiado por una amplia cantidad de técnicas de caracterización, como lo son: Emisión de partículas inducidas por rayos X (PIXE) [13], Espectroscopía de rayos X (XAS) [14], Microscopía de transmisión electrónica de alta resolución (HRETM) [13], Fluorescencia de rayos x (XRF) [15], Raman [16], Análisis térmico diferencial (DTADSC, TGA) [17], Difracción de rayos X[18], Microscopia Electrónica de Barrido, entre otras.

Los resultados obtenidos con los estudios de las técnicas de caracterización mencionadas lograron responder diversas preguntas, pero sigue sin responderse la razón por la cual no se observa el añil en el espectro del azul maya. En la presente investigación se empleó una técnica de caracterización nunca antes usada en el pigmento, esta técnica es conocida como Fotoacústica, la cual consiste básicamente en hacer incidir energía electromagnética en el material, lo cual genera un volumen de expansión - compresión, produciendo una onda característica del material que viajara a través de él y será detectada por un transductor, el cual manda la señal a un osciloscopio en donde se muestra la señal fotoacústica en tiempo real, con dichas gráficas se detectan los cambios estructurales que presenta el material analizado al ser sometido a un incremento de temperatura controlado. La aportación de este estudio es

presentar evidencia acerca de si es posible observar el añil en el espectro del azul maya a través del empleo de la técnica fotoacústica.

La presentación de este trabajo se divide en 5 capítulos. El primero capítulo habla acerca de la cultura Maya, haciendo énfasis en el pigmento que ellos producían al mezclar la paligorskita y el índigo para posteriormente calentarlo y producir este característico pigmento conocido hoy en día como Azul maya, el segundo capítulo aborda los principios generales de la técnica fotoacústica y se da una breve explicación de los principios físicos que envuelven a la técnica fotoacústica con laser pulsado, en el tercer capítulo se muestra el método empleado en la presente investigación, el cual se dividió en: planteamiento del problema, materiales, aparatos y procedimiento, en el cuarto capítulo se realizó el análisis y descripción de los resultados, por último en el capítulo quinto se presenta la discusión y conclusiones de la investigación.

CAPÍTULO 1

AZUL MAYA

El presente capítulo se refiere a una de las culturas más interesantes y enigmáticas de nuestra historia, los mayas. Especialmente, se estudia un pigmento que ellos desarrollaron y que producían al mezclar un material orgánico con uno inorgánico, el cual es conocido actualmente como azul maya. Las propiedades que presenta el Azul Maya es la razón por la cual este pigmento ha cautivado a distintas disciplinas científicas. En la parte final del capítulo se señalan las aportaciones que se han encontrado al emplear distintas técnicas de caracterización en el pigmento y se explica la razón por la cual se empleó una técnica de muy reciente creación e implementación para el estudio de este, ya legendario pigmento.

1.1 Aspectos generales de la Cultura Maya

En la historia de México existieron diversas culturas que enriquecieron nuestro país profundamente, como lo son: Toltecas, Totonacas, Olmecas, Aztecas y Mayas, etc. cada una de ellas ha dejado su huella imborrable en la memoria de nuestra nación, pero sin lugar a dudas, la civilización que nos ha marcado más es la Maya, debido a sus avances científicos, astronómicos y tecnológicos.

Esta cultura se asentó en lo que ahora son Belice, Guatemala y el sureste de México; en los estados de Campeche, Chiapas, Tabasco, Quintana Roo y Yucatán, durante un periodo aproximado de 3500 años comprendido entre 2000 a. C. y 1546 d. C.

Una de las tantas cosas sorprendentes que se han descubierto y estudiado acerca de los mayas es un pigmento con un tono azul y a veces azul turquesa que utilizaban para pintar sus murales, códices, cerámicas y hasta como decoración corporal.

1.2 Historia y elementos que conforman al Azul Maya

Merwin [1], en 1931 descubre un pigmento con un tono azul turquesa al hacer una expedición al templo de los "Guerreros" el cual se encuentra ubicado en la zona arqueológica que hoy se conoce como Chichén Itzá, en el estado Yucatán. En 1942, —un año después— dicho pigmento fue bautizado por Gettens como Azul Maya dada la combinación del tono —color— y la civilización representativa del lugar donde se encontró.

A partir de ese año se inicia el estudio del Azul Maya analizando las pinturas que Merwin había encontrado, se determina que el pigmento presenta propiedades poco comunes, como lo son la inusual resistencia al ataque de los ácidos ya sea a temperatura ambiente o a altas temperaturas, la singular asociación entre los elementos que la componen, etc.. La primera pregunta que trataron de responder los distintos investigadores y científicos que se habían avocado al estudio del azul maya fue: ¿Cuáles son los elementos que componen a este característico pigmento?

Es así, como se especula que el pigmento está formado por una singular asociación entre arcillas y tintas vegetales, siendo resultado de la mezcla de 2 elementos principalmente: la paligorskita y el colorante llamado índigo, contenido en las hojas de añil —*indigofera suffruticosa*.

La paligorskita es una arcilla fibrosa cuya fórmula química es $[\text{Si}_8\text{Mg}_5\text{O}_{20}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$, aunque en algunos casos hay variaciones en sus componentes [2,3,4, 5]. La dimensión promedio de la celda está entre 0.1 y 2 μm [6], con una anchura entre 100 a 300 Å, tiene una estructura anisotrópica con canales porosos y dimensiones de 4.1 Å de ancho x 10.5 Å de alto y 16.2 Å de profundidad, como se observa en el esquema de la figura 1.

Figura 1. Estructura de la Paligorskita[59] 1* = agua zeolítica, 2* = 1er agua coordinada, 3* = 2da agua coordinada

Bradley en 1940, fue el primero en deducir que la estructura de la paligorskita es monoclinica [7], sin embargo, desde entonces varios investigadores han estudiado su estructura reportando una simetría ortorrómbica [8], ambas estructuras son reconocidas, sin embargo, la estructura ortorrómbica es la mayormente aceptada.

El índigo natural presenta un color azul muy intenso, es prácticamente insoluble en cualquier disolvente, su estructura es monoclinica en fase cristalina. Las dimensiones de la molécula de índigo natural son: 14 Å de longitud y 3.4 Å de espesor [6].

Figura 2. Estructura molecular del índigo[9]

1.3 Características principales del Azul Maya

Desde que Merwin dio inicio al estudio del Azul Maya, dicho pigmento ha llamado la atención de diferentes disciplinas de la ciencia como: arqueología, etnología, ingeniería, y muchas otras más, debido a que este pigmento presenta características poco comunes como lo son:

- 1) Su alta resistencia al ataque de los ácidos concentrados en caliente —ácidos nítrico, sulfúrico y clorhídrico—, agua regia, sosa cáustica, hipoclorito de sodio, etc. [10,11].
- 2) Su inusual estabilidad química —la cual ha creado debate científico, con teorías que sugieren que el índigo sella los canales de la paligorskita [12,13] o penetra dentro de ellos [14,15,16].
- 3) Composición: la extraña asociación que forman la mezcla de un material orgánico —añil— con un material inorgánico —paligorskita.
- 4) La persistencia del color a pesar de ser expuesto a distintas condiciones climáticas a consecuencia del paso del tiempo.

Todas estas características presentes en el Azul Maya son inusuales, ya que no las tienen los otros pigmentos azules o de otro color utilizados por las distintas civilizaciones del mundo.

1.4 Estudio del Azul Maya

Las investigaciones en un inicio, no pudieron avanzar rápidamente, debido a que las muestras se tenían que extraer raspando parte de los murales en donde se encontraba este pigmento, lo cual ocasionaba dos problemas: a) la destrucción del patrimonio mundial, b) la obtención de pocos miligramos, los cuales en ocasiones no eran suficiente para poder analizarlos debido a las limitantes que presentaban los aparatos y/o instrumentos de aquella época.

Conforme fue pasando el tiempo y evolucionaron las técnicas de análisis de materiales fue posible avanzar en la respuesta a las preguntas que habían surgido con respecto al Azul Maya.

De manera que en la actualidad, se supone que el pigmento se compone de la combinación de una arcilla blanca con estructura tubular denominada paligorskita, —anteriormente conocida como atapulgita—, con un colorante azul marino llamado índigo o añil —aunque la información reportada acerca de este último elemento es controvertible—, el cual es extraído de la planta de añil, este colorante era utilizado desde hace miles de años para teñir la ropa. Si esta combinación es calentada (los valores de la temperatura y tiempo varían mucho según los diferentes investigadores) durante un periodo de 2 horas a una temperatura de 200 °C aproximadamente, se produce un pigmento con un tono azul o azul turquesa el cual presenta las características especiales reportadas para el Azul Maya. Actualmente se acepta que la temperatura de fabricación es el factor importante que le otorga la estabilidad al Azul Maya.

1.5 Métodos de caracterización utilizados en el Azul Maya

A partir de su descubrimiento se le han aplicado al Azul Maya muchos métodos de caracterización. A continuación se señalan los más citados por los investigadores. Es importante recalcar que no están escritos en secuencia de importancia. 1) Emisión de partículas inducidas por rayos X (PIXE) [17], 2) Espectroscopía de rayos X (XAS) [18], 3) Microscopía de transmisión electrónica de alta resolución (HRETM) [17]; 4) Fluorescencia de rayos X (XRF) [19], 5) Raman [20], 6) Análisis térmico diferencial (DTA, DSC, TGA) [21], 7) Difracción de rayos x (XRD) [22] y muchas otras.

Todos estos métodos de caracterización se han utilizado con la intención de revelar la naturaleza de este pigmento y ganar información sobre la forma en que se produce la estabilidad térmica del pigmento así como el proceso de fabricación según las distintas técnicas.

1.5.1 Difracción de Rayos X

A través del análisis por difracción de rayos X [22,23] se observó más de una clase de arcillas, y se demostró la presencia en gran cantidad de una arcilla llamada paligorskita en la composición del Azul Maya, conocida como Sakalum en el dialecto maya de Yucatán [24].

1.5.2 Fluorescencia de Rayos X

Se analizaron por medio de XRF [19] seis muestras de distintos sitios arqueológicos: 4 prehispánicos —Cacaxtla, Tamuín, El Tajín, Tajín Chico— y 2 del siglo XVI —Cuauhtinchan, Jiutepec—, observándose en todas las muestras un alto contenido de Ca y Fe. Debido al alto contenido de calcio se cree que las pinturas se realizaban en “fresco”, utilizando el siguiente procedimiento: la cal (CaO) se creaba a partir de yeso mediante calcinación a temperatura elevada, después se convertía en cal apagada (Ca(OH)₂) cuando era mezclado con agua; posteriormente, el pigmento era aplicado al sustrato mojado, durante el proceso de secado. Parte de la cal apagada flotaba hacia la superficie y reaccionaba con el CO₂ del aire, formando una capa de calcita (CaCO₃) que

hacia a las pinturas en “fresco” extremadamente duras. Por la compactación y cementación de la calcita a través de cientos de años, haciendo a las pinturas muy resistentes a los cambios climáticos y conservándolas así por un largo tiempo.

La presencia de Fe, es explicada a partir de 4 hipótesis: (a) óxidos de Fe, en particular hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), era usada como un pigmento rojo en los murales, y pudo haber estado presente en forma residual, o mezclado con pigmentos de otros colores —como el azul—, (b) Fe es muy frecuente encontrarlo mezclado con arena, arcillas y otros minerales los cuales eran los minerales usados para preparar el sustrato, (c) Fe siempre está presente en la paligorskita —el componente principal del Azul Maya— como sustituto de algunos cationes; (d) se ha argumentado también que las impurezas de Fe en el Azul Maya que provienen de las hojas de añil son fundamentales para la estabilización del pigmento [25]. Sin embargo, esta hipótesis ha sido refutada por varios autores [12,14]. Considerando las 4 hipótesis mencionadas, se llegó a la conclusión de que el Azul Maya seguramente fue pintado encima de una capa roja, explicando así las grandes cantidades de hierro presente en distintas áreas de las muestras.

1.5.3 Emisión de partículas inducidas por rayos X

Al utilizar la técnica de emisión de partículas inducidas por rayos X (PIXE) [19], en las mismas seis muestras mencionadas anteriormente, se encontraron dos matices distintos de azul y altos contenidos de Ca, Fe y Mg —estos elementos aparecen en la paligorskita—, la concentración de Mg en el primer pigmento —azul turquesa—, es mucho más baja (menor al 50 %) en comparación con el porcentaje encontrado en el segundo pigmento —azul marino. Por tal motivo se concluyó que los Mayas al elaborar el pigmento utilizaban distintos compuestos y modificando así su tonalidad, siendo estos compuestos a base de Ca —carbonatos u óxidos.

En una nueva investigación [17] utilizando la técnica PIXE, se analizaron 5 muestras de distintos sitios arqueológicos del México Prehispánico: Cacaxtla, Tumuín, El Tajín, Tajín el chico y Santa Cecilia Acatitlán, encontrando altos contenidos de Fe y presencia de iones de Fe que sustituyen al Mg y/o Al en la capa octaédrica de la paligorskita [26]. En cuanto al análisis cuantitativo, se encontraron concentraciones de Ca en un intervalo entre 30 y 50 % siendo estas concentraciones muy cercanas a las de la calcita (40 %). Confirmando así que la técnica usada para realizar los murales era al “fresco”.

1.5.4 Raman

Al analizar el Azul Maya con Raman, las bandas de espectro observadas son atribuidas a la molécula de indigotín [27], al comparar los espectros del Azul Maya con el del índigo, se identificó que la mayoría de las bandas estaban desplazadas una longitud de onda mayor, siendo su desplazamiento aproximado de 10 cm^{-1} ; sin embargo el desplazamiento de algunas de estas bandas no es significativo, en algunos casos se observaron nuevas bandas, las cuales no se encuentran en el espectro del índigo. De lo anterior se derivaron 3 posibilidades: 1) que las nuevas bandas pertenezcan a la

paligorskita, 2) debido a la simetría en las cavidades de la matriz de la paligorskita y 3) a consecuencia de la distorsión en la molécula de índigo.

1.5.5 Espectroscopia de rayos X y Microscopía de transmisión electrónica

Con las técnicas de espectroscopia de rayos X (XAS) [18] y microscopía de transmisión electrónica de alta resolución (HRETM) [19], se analizaron dos tipos de Azul Maya: autentico y sintético, las muestras de Azul Maya auténtico fueron de Chichen Itzá y Tulum, se encontraron nanopartículas de hierro fuera y dentro de la paligorskita.

Para HRTEM se encontraron nanopartículas de óxido de hierro, con dimensiones de 1 a 10 nm, las cuales no están presentes en el índigo ni en la arcilla por separado, no existiendo diferencias significativa entre las nanopartículas encontradas en las muestras autenticas y sintéticas [17].

En otro estudio utilizando la misma técnica (HRTEM), se halló una fase amorfa de SiO_2 , con partículas de Fe encapsuladas dentro del sustrato y partículas oxidadas de Fe en la superficie [25]. Estos resultados son muy parecidos a los de L. A. Polette et al. [18].

Con la espectroscopía de rayos x [18], se encontró que el Azul Maya contenía solo una fase de óxido férrico (Fe_2O_3), que fue progresivamente convirtiéndose en oxihidróxido férrico ($\text{FeO}(\text{OH})$) debido a la humedad y calor prevaleciente en la península de Yucatán, la única fase de transición metálica detectada con estas técnicas fue la del hierro, se cree que estas nanopartículas surgen cuando la arcilla y el índigo son calentados, debido a que durante este proceso las partículas de índigo precipitan y se unen a la superficie de la arcilla. Se piensa que estas nanopartículas afectaron el color del Azul Maya, pudiendo ser esta una explicación parcial de su brillantez.

1.5.6 Análisis Térmico Diferencial

El Análisis Térmico Diferencial es otra de las técnicas que sirve para caracterizar materiales, en el caso del Azul Maya el cual es un pigmento formado por una parte orgánica y una inorgánica, se determinaron las temperaturas de estabilidad térmica, se demostró que el principal componente del Azul Maya es la arcilla y no el colorante, en los azules sintéticos esto queda muy claro y no así en los naturales, esencialmente porque las muestras son muy pequeñas y la desventaja más importante de esta técnica es que es destructiva [21, 28].

En la tabla 1, se muestra el resumen de los hallazgos que involucran a cada una de las técnicas mencionadas.

Difracción de rayos x	Presencia en gran medida de una arcilla blanca, ahora conocida como paligorskita
Fluorescencia de rayos x	Alto contenido de Ca y Fe
Emisión de partículas inducidas por rayos x	Dos matices distintos de azul y altos contenidos de Ca, Fe y Mg

Raman	Se cree haber identificado el añil en el azul maya al haber detectado bandas similares, solo que en el azul maya desplazadas una longitud de onda mayor.
Espectroscopia de rayos X y Microscopía de transmisión electrónica de alta resolución	Azul maya original y sintético: partículas de Fe dentro y fuera de la paligorskita. No existiendo diferencias significativa entre las nanopartículas encontradas en las muestras auténticas y sintéticas
Análisis Térmico Diferencial	Se determinaron las temperaturas de estabilidad térmica, se demostró que el principal componente del Azul Maya es la arcilla y no el colorante, en los azules sintéticos esto queda muy claro y no así en los naturales

Tabla 1. Hallazgos encontrados en el Azul Maya con el empleo de las distintas técnicas de caracterización

El empleo de las técnicas de caracterización ya mencionadas ha servido para responder muchas preguntas que han surgido acerca de este pigmento, pero aún sigue en pie una de las cuestiones que más ha cautivado a los investigadores, ¿Por qué razón no se observa el añil en el espectro del Azul Maya?, las investigaciones que han intentado dilucidar dicha pregunta no son lo suficientemente convincentes para dar por concluido esta particularidad.

Por lo que en la presente investigación se intenta aportar evidencia para avanzar en la explicación de dicho comportamiento utilizando un método de caracterización denominado Fotoacústica, el cual no ha sido utilizado con anterioridad en éste pigmento. Este método consiste básicamente en la detección de cambios estructurales por medio del empleo de un láser pulsado el cual incide en la muestra, generando señales llamadas fotoacústicas.

Es importante señalar el problema que se enfrenta al estudiar el resultado de la tecnología prehispánica, ya que es difícil diferenciar el resultado producido voluntariamente por los hombres. Es, por lo tanto muy importante realizar estudios a fin de integrar y aprovechar el conocimiento generado en el pasado con el conocimiento presente.

CAPÍTULO 2

FOTOACÚSTICA Y ANÁLISIS TÉRMICO

En el siguiente capítulo se hace una revisión histórica del desarrollo de la fotoacústica, comenzado desde Graham Bell hasta llegar al empleo de las diferentes técnicas fotoacústicas en la caracterización de materiales.

Se da una breve descripción de los principios físicos que envuelven a la técnica fotoacústica con láser pulsado, así como una explicación de las mediciones fotoacústicas empleadas en esta tesis. Por último se abordan los principios generales de la técnica de Análisis Térmico y se da una breve explicación de cada una de las gráficas que se obtienen con dicho método.

2.1 Surgimiento y desarrollo de la Fotoacústica

A finales del siglo XIX, Graham Bell descubrió el efecto fotoacústico [29- 30], el cual consiste básicamente en la generación de señales acústicas en materiales después de una excitación con luz modulada o pulsada. Bell utilizó la luz solar modulada con un disco perforado y detectó la respuesta con un altavoz.

Investigaciones posteriores fueron mejorando dicha técnica hasta llegar a lo que se conoce actualmente como técnica convencional (microfónica) en la cual no se detecta el calor directamente, sino el efecto de calentar el aire encerrado en celdas —celdas fotoacústicas— en la parte posterior del material a medir. Este calor moverá la superficie posterior del material generando regiones de condensación - rarefacción en el aire encerrado en la celda, este efecto se traducirá en una onda acústica que podrá ser detectada con un micrófono en la región del audio. Una síntesis de este desarrollo y de los principales modelos teóricos relacionados con la fotoacústica convencional puede encontrarse en las referencias [31-32].

Sin embargo, el problema que existe al detectar el sonido con un micrófono es que los acoplamientos acústicos entre el aire caliente y el micrófono —aunque éste sea muy sensible— son malos, por las grandes diferencias entre las impedancias de los equipos.

En 1963, White [33] sugirió la posibilidad de generar ondas elásticas en sólidos por irradiación con láser pulsado. Utilizando láseres pulsados [34-35], se simplifica la instrumentación utilizada en la técnica convencional (microfónica).

Posteriormente, Jackson y Amer[36] y otros [37-38], fueron los primeros en emplear sensores piezoeléctricos (PZT) para detectar ondas mecánicas en fotoacústica. En la actualidad los sensores piezoeléctricos se pueden encontrar desde aquellos que responden en frecuencias de unos cuantos Hz hasta los MHz, además, los sensores pueden utilizarse en un gran número de condiciones experimentales y son fáciles de manejar.

El empleo de láseres pulsados presenta varias ventajas en comparación con la técnica microfónica, las cuales son:

- a) No se necesita contacto mecánico, la posición y la forma de la fuente pueden modificarse.
- b) Las ondas mecánicas pueden generarse en sólidos en altas temperaturas.
- c) El transductor puede utilizarse en un gran número de condiciones experimentales y son fáciles de manejar.
- d) La configuración del transductor puede ser muy compacta permitiendo construir dispositivos simples y así los especímenes no requieren celdas.
- e) Los transductores piezoeléctricos presentan buen acoplamiento acústico ya que se encuentran adosados al material.
- f) Mayor energía electromagnética.
- g) Los pulsos de los láseres pueden ser muy angostos temporalmente (μs -fs), así la onda acústica generada tendrá un amplio espectro y por lo tanto el monitoreo de la señal puede realizarse también en una región amplia del espectro, por ejemplo en las regiones ultrasónicas, se pueden utilizar los piezoeléctricos (PZT), los cuales son económicos.

Estas ventajas, es lo que convierte a la excitación con láser pulsado, en una técnica útil en la caracterización de los materiales. Sin embargo, el modelado de la generación de ondas mecánicas con láseres, es muy reciente y estos modelos aún son muy simplificados.

Es importante considerar que al usar láser pulsado para irradiar materiales, hay que distinguir dos casos que dependen de la potencia óptica aplicada en la superficie del material: el régimen de ablación y el régimen termoelástico.

En el régimen de ablación se modifica la superficie irradiada ya que la densidad de potencia es tan alta que ocurre fusión y evaporación, este evento es destructivo. En el régimen termoelástico no se modifica la superficie irradiada ya que los pulsos láser son de baja potencia, por ello de suerte que no es destructivo [34].

El régimen termoelástico es el que se empleó en la presente investigación, ya que a pesar de que en ambos regímenes es posible obtener información útil sobre los cambios estructurales¹, es el régimen termoelástico el de mayor interés para caracterizar materiales, pues representa una técnica no destructiva, como ya se indicó arriba.

¹En esta investigación se definirán a los cambios estructurales como variaciones en el parámetro de red como lo pueden ser: transiciones de fase, cambio de estructura cristalina, cambio magnético, cambio de la posición de un átomo de la red, o del tamaño de la celda, evaporación y descomposición.

El proceso físico generado por el empleo de pulsos electromagnéticos en el análisis fotoacústico se definirá como: “la energía del pulso electromagnético absorbida por el material, excitará a sus átomos y después de cierto tiempo estos se desexcitarán decayendo en energía radiativa y/o no radiativa —la componente radiativa del decaimiento vendrá representada por luz re-emitida, tal como fluorescencia, en tanto que la componente no radiativa será caracterizada por señales acústicas ultrasónicas. La señal de interés es esta última—, al final de todos los procesos lo que quedará será calor, este calor expandirá la zona iluminada, que pasado un tiempo se contraerá. Con esto, se tendrá una expansión - compresión que será la causa de la onda mecánica, la cual viajará dentro del material a la velocidad del sonido característico del material” [pág. 6, 39].

Una descripción muy completa y documentada respecto a la técnica puede encontrarse en la literatura y en particular en Castañeda [39].

2.2 Análisis Fotoacústico con láser pulsado

Consiste básicamente en generar ondas acústicas en el material a partir de la excitación con luz de láser pulsado —pulso de 7 ns— y sensores piezoeléctricos para detectar las señales acústicas. Esta metodología ha demostrado una alta sensibilidad y una alta resolución señal-ruido. La señal fotoacústica de una muestra depende, en el método de acoplamiento directo [40,41] de la expansión térmica ΔV_{th} [42,43] del volumen irradiado V_0 , que para el caso isotrópico es:

$$\Delta V_{th} = \frac{\beta}{\rho C_p} H(1)$$

donde β es el coeficiente de expansión volumétrico, C_p es el calor específico a presión constante, ρ es la densidad y H es el calor depositado en el volumen V_0 . Esta expansión térmica local genera una onda de presión la cual viaja a la velocidad del sonido a través del material.

Cada pulso láser genera una señal fotoacústica representativa del material en el estado termodinámico que prevalezca, y no cambiará hasta que un parámetro externo —en este caso la temperatura— modifique la **estructura del material**. La señal fotoacústica se observa como una curva de voltaje contra tiempo. En la fig. 1 se muestra una curva típica de la señal fotoacústica, donde el primer pico corresponde a la señal acústica longitudinal, y los picos subsecuentes se deben a los rebotes de la señal en las caras de la muestra y el PZT.

Figura 1. Señal fotoacústica, T_i = tiempo de arribo, p-p = pico a pico, Máx = 1er máximo, Min = 1er mínimo [44]

La gráfica de estabilidad fotoacústica —la cual nos muestra los cambios estructurales que suceden en el material— se obtuvo llevando a cabo el siguiente procedimiento:

El osciloscopio promedia 200 señales fotoacústicas tomadas en tiempo real cada cinco grados Celsius, posteriormente, se correlaciona el promedio obtenido en la temperatura i –ésima con el promedio obtenido en la temperatura $i + 1$, este resultado nos muestra los cambios estructurales detectados en el material durante cinco grados, este procedimiento se sigue sucesivamente hasta correlacionar el promedio de todas las temperaturas tomadas, finalmente se gráfica cada una de las correlaciones obteniendo así la gráfica de estabilidad.

En la fig. 2 se muestra el esquema que se emplea para realizar las mediciones fotoacústicas.

Figura 2. Esquema del diseño experimental empleado para las mediciones fotoacústicas. Bs=Divisor de haz, L= lente, SR= Sistema de refrigeración[39]

La calibración de este sistema experimental, así como los estudios realizados para determinar las variaciones de la señal fotoacústica en función de parámetros tales como el enfoque del haz láser y la intensidad del láser, etc., pueden verse en la referencia [44].

En la actualidad, la técnica fotoacústica ha sido empleada en la caracterización de una gran variedad de materiales sin importar la naturaleza del mismo ya que posee características muy especiales como lo son:

- 1.- Un alto grado de sensibilidad al detectar cambios estructurales.
- 2.- Optimiza la alta relación señal/ruido propia de la técnica —relación entre la señal acústica medida con el PZT, vista en el osciloscopio y el ruido acústico aéreo y el ruido eléctrico que se puede introducir en la medición.
- 3.- El ruido generado es normalmente muy bajo, debido a que se excita con pulsos de luz muy cortos y se detectan ondas ultrasónicas de alta frecuencia, y cuando ha llegado a ser necesario, es posible emplear filtros pasabanda en el sistema de amplificación.

“En teoría, determinar la velocidad del sonido por fotoacústica es simple, sin embargo, los errores asociados a la medición del tiempo de arribo son grandes. Por ejemplo, puede haber ruido que impida determinar el tiempo de arribo con errores de ns, que inducen cambios en la velocidad de sonido de decenas de m/s, análogamente para la determinación del espesor en los materiales, primero hay que suponer que el material presenta caras paralelas y que es factible medir con errores inferiores a los μm , pues estos acarrear errores en la velocidad de sonido de decenas de m/s” [pag 22,39] La técnica fotoacústica se ha refinado en los últimos años para minimizar estos errores [45,46,47,48,49]

Son pocos los métodos que permiten determinar la velocidad de sonido en función de la temperatura, por este motivo el empleo de esta técnica es ideal para determinar los cambios estructurales debido a la versatilidad que presenta al permitir diseñar arreglos experimentales en donde es factible introducir el parámetro temperatura.

2.3 Análisis térmico

En 1899, Robert – Austen fue el primer investigador en emplear el análisis térmico para la identificación de distintas propiedades en los materiales. Posteriormente, tuvieron que pasar varias décadas antes de que se le diera una importancia real a este método de caracterización, y no fue hasta 1947 cuando se vieron las aplicaciones múltiples de esta técnica en los compuestos orgánicos. Algunos ejemplos de las propiedades que se pueden determinar son:

- a) Calores de transición
- b) Calores específicos
- c) Diagramas de fase

- d) Pureza
- e) Estabilidad térmica
- f) Curado de polímeros
- g) Evaluación de catálisis
- h) Fenómenos de cristalización
- i) Puntos de fusión
- j) Caracterización de arcillas
- k) Caracterización de minerales
- l) Puntos de Curie

Actualmente el análisis térmico puede dividirse en 5 “clases” de métodos [50,51]:

- 1) Calorimetría de barrido diferencial (DSC = DifferentialScanningCalorimetry)
- 2) Análisis Térmico Diferencial (DTA = DifferentialThermalAnalysis)
- 3) Análisis Mecánico Dinámico (DMA = DynamicMechanicalAnalysis)
- 4) Análisis Termogravimétrico (TGA = ThermogravimetricAnalysis)
- 5) Análisis Termomecánico (TMA = ThermomechanicalAnalysis)

En la presente investigación se empleó el Análisis Termogravimétrico y su derivada para identificar los cambios estructurales que se presentan en la paligorskita, añil y azul maya sintético.

Pauliks and Erdey fueron los primeros en realizar en una misma gráfica la medición simultánea de TGA y DTA [52].

2.3.1 Análisis Térmico Diferencial

Esta técnica consiste en comparar el cambio de temperatura que ocurre en el material estudiado con respecto a uno inerte —que no sufre cambio alguno con la temperatura— mientras los dos se encuentran sometidos a un programa de cambio de la temperatura muy bien controlado.

En la figura 3 se muestra una gráfica característica de un análisis térmico, donde la línea roja representa el análisis térmico diferencial, se observan picos endotérmicos —56, 132, 238 °C—, los cuales en la presente investigación están asociados a cambios de fase, deshidratación, reducción, fusión, etc., por otro lado se observan picos exotérmicos —286, 451, 483 °C— que pueden representar cristalización, oxidación, descomposición, etc.

Figura 3. Gráfica representativa del Análisis Térmico Diferencial

Es importante aclarar que la gráfica del análisis térmico diferencial mostrado en la figura 3 es simplemente demostrativa, no tiene relación alguna con los materiales estudiados en la presente investigación.

Con la gráfica de análisis térmico diferencial se puede almacenar mucha información en forma de curvas térmicas, a continuación se definirán cada uno de los términos presentes en la gráfica.

Línea base

La línea base representa la zona de la curva térmica, donde el flujo de calor diferencial es aproximadamente cero.

Pico

El pico es la parte de la curva que tiene pendiente hacia arriba o hacia abajo y regresa a la línea base.

Pico exotérmico

Es el punto en el cual la temperatura de la muestra va por encima de la temperatura del material de referencia debido a un cambio físico o químico. El pico es exotérmico debido a que la muestra libera calor.

Pico endotérmico

Es el punto en el cual la temperatura de la muestra cae por debajo de la temperatura del material de referencia debido a un cambio físico o químico. El pico es endotérmico debido a que la muestra absorbe calor.

El área debajo de cada curva está relacionada con la entalpía de la transformación y es también función de la masa.

Esta técnica dinámica puede ser usada cualitativamente así como cuantitativamente, pero hay que tener presente la influencia de dos tipos de factores:

- a) Los que depende del equipo: la atmósfera del horno, la forma y el tamaño de este, la forma, tamaño y geometría de los recipientes para la muestra, el material inerte, la velocidad de calentamiento, localización y forma del termopar.
- b) Los que dependen de la muestra: tamaño de la partícula, su conductividad térmica, capacidad calorífica, cantidad y cristalinidad, su dilatación y forma de presentación

Una descripción más extensa y con mayor detalle sobre el análisis térmico diferencial puede encontrarse en la referencia [50].

2.3.2 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO

Se llama termogravimetría dinámica cuando la muestra es calentada de tal manera que la temperatura del horno esté variando en forma lineal [53]. Un material es térmicamente estable si al aumentar o disminuir la temperatura éste no se altera, una medida de esta estabilidad es la variación de la masa. Esta técnica consiste básicamente en observar la pérdida de masa que ocurre en el material durante el calentamiento con un programa de la variación de la temperatura.

Al igual que en análisis térmico diferencial los resultados que se obtengan dependerán de dos tipos de factores: el instrumental y el de la muestra misma.

En la figura 3, la línea punteada azul representa el resultado de un análisis termogravimétrico, se observa que el material analizado se descompone debido al aumento de temperatura al cual es sometido, lo cual se traduce en una pérdida de masa, posteriormente sucesivas reacciones de descomposición ocurren al mismo tiempo que la temperatura va aumentando, por tanto una gráfica de TGA muestra una serie de distintas formas de curvas debido a la pérdida de masa [54].

CAPÍTULO 3

MÉTODO

3.1 Planteamiento del problema

3.1.1 Pregunta de Investigación

¿Al ser sometido a un incremento controlado de temperatura el añil, paligorskita y azul maya sintético ocurrirán cambios estructurales que puedan ser mejor detectados por la técnica fotoacústica que por la termogravimétrica?

3.1.2 Objetivos

Objetivo general: Identificar, por medio del análisis fotoacústico y utilizando como base el análisis termogravimétrico, los cambios estructurales que ocurren en la paligorskita, añil y Azul Maya sintético al ser sometido a un incremento controlado de temperatura.

Objetivos específicos:

- 1.- Preparar el Azul Maya sintético.
- 2.- Probar la propiedad de resistencia al ataque de los ácidos del Azul Maya sintético.
- 3.- Describir el comportamiento gráfico del añil, paligorskita y Azul Maya sintético durante el Análisis fotoacústico.
- 4.- Identificar las temperaturas de transiciones que caracterizan a la paligorskita, añil y Azul Maya sintético durante el análisis fotoacústico y el análisis termogravimétrico.
- 5.- Buscar una explicación para las transiciones que caracterizan a la paligorskita, añil, y Azul Maya sintético en el Análisis fotoacústico, por medio del análisis termogravimétrico.

3.1.3 Hipótesis

Existen cambios estructurales que suceden en el añil, paligorskita y Azul Maya sintético asociados a tratamientos a distintas temperaturas en el intervalo de 25 a 1000 °C que pueden ser mejor detectados con la técnica fotoacústica que por la técnica de Análisis termogravimétrico.

3.2 Materiales

I. Paligorskita: arcilla químicamente no reactiva, no tóxica, no radioactiva, inocua, completamente inerte —fórmula y propiedades ya mencionadas en el capítulo I. Es importante mencionar que en la presente investigación se recolectó dicha arcilla yendo físicamente al estado de Yucatán por ella.

II. Índigo: comprado en el estado de Oaxaca, este colorante es el resultado de la extracción del colorante de la planta añil, siendo un tinte azul con una longitud de onda asociada de 4500 a 4770 Å —características y propiedades ya han sido especificadas en la sección: "historia y elementos que conforman al azul maya" en el capítulo I.

Azul Maya Sintético: En el laboratorio de Ciencia de Materiales de la Universidad Autónoma Metropolitana unidad Azcapotzalco, se sintetizaron tres pigmentos con las características que se describen a continuación: el primero con 1%, el segundo con 10% de índigo, por último un tercer pigmento también con una cantidad de 10% de índigo, pero a diferencia de los otros dos, este último no fue sometido a tratamiento alguno.

3.3 Aparatos

3.3.1 Preparación e identificación del Azul Maya sintético

- a) Horno Carbolite, modelo CSF-1200 ²
- b) Difractómetro de rayos X, Bruker, modelo D-8-discover ²
- c) Microscopio óptico Olympus, modelo PMG-3 ¹
- d) Balanza electrónica Mettler Toledo, modelo AB204-S ¹

3.3.2 Análisis Térmico Diferencial

- a) Aparato TA modelo SDT Q600³
- b) PC con programa TA Instrument Explorer³
- c) Nitrógeno para mantener la atmósfera inerte

3.3.3 Fotoacústica

- a) Láser Nd: YAG de Continuum, modelo Surelite I⁴ operando a 10 Hz (la frecuencia puede variar de 1-10 Hz), con longitud de onda de 532 nm, y un ancho de pulso de 7 ns.
- b) Sensor piezoeléctrico⁴: es una cerámica cilíndrica de 3 mm de diámetro y 4 mm de longitud, con sus dos caras plateadas, cuya frecuencia de resonancia es 240 KHz, este transductor fue encapsulado en un conector BNC (según diseño propuesto por Patel y Tam[55] cuyas dimensiones son de 51 mm de largo, la carcasa tiene un diámetro exterior de 9.5 mm. Para mayores detalles sobre la instrumentación empleada, ver la referencia[39].

¹Ubicado en el Área de Materiales en la Universidad Autónoma Metropolitana

²Ubicado en el Departamento de Materiales en la Escuela Superior de Físico-Matemáticas en el Instituto Politécnico Nacional

³ Ubicado en el Laboratorio de Química de Materiales, Área de Química en la Universidad Autónoma Metropolitana

⁴ Ubicado en el Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico en la Universidad Nacional Autónoma de México

c) Osciloscopio Tektronix TDS 540⁴: permite la adquisición y promediación de un gran número de señales, en sincronía con cada pulso de excitación, a través de una interfaz GPIB.

d) Horno Omega⁴: 15.5 cm de largo por 4.2 cm de diámetro interior, se empleó una temperatura de calentamiento de 5.5 °C/min.

e) Controlador de Omega Engineering modelo CN2011k, tipo K⁴ con una resolución de 0.5 °C.

3.4 Procedimiento

3.4.1 DRX de la Paligorskita

Se empleó difracción de rayos x para identificar la arcilla procedente de Yucatán. La radiación que se manejó en el difractómetro fue de cobalto con un filtro de hierro, se utilizó una longitud de onda de 1.79 Angstroms (Å), voltaje de 40 kV y 35 mA. En la figura 1 se observa el difractómetro utilizado.

Figura 1. Difractómetro empleado

Una vez que se obtuvo el difractograma de la arcilla procedente del estado de Yucatán, se comparó con los difractogramas de las distintas paligorskitas que se tenían en la base de datos para corroborar que dicha arcilla tuviera las mismas características.

En la figura 2 se observa la comparación entre los distintos difractogramas de las paligorskitas —se compararon siete diferentes tipos de paligorskita, cada una de ellas está representada por un color distinto—, es muy clara la coincidencia entre los picos de las distintas arcillas. Las arcillas más parecidas —debido a que coinciden mayor número de picos— con la del estado de Yucatán son aquellas que están representadas por los colores azul y verde.

Figura 2. Comparación del difractograma de la arcilla Yucateca contra los difractogramas de las distintas paligorskitas encontrados en la base de datos. Muestra grande= arcilla Yucateca.

Se seleccionaron de la base de datos las arcillas más parecidas a aquella proveniente del estado de Yucatán. En la figura 3 se muestra la similitud entre dichas arcillas, comprobando así que se trata de un tipo de paligorskita la que se trajo de Yucatán.

Figura 3. Comparación entre los difractogramas de la arcilla proveniente del estado de Yucatán y las paligorskitas de la base de datos que más se asemejan a dicha arcilla. Muestra grande (negro) = arcilla Yucateca

Al haber identificado que la arcilla proveniente del estado de Yucatán es paligorskita, en futuras ocasiones en esta investigación se hará referencia a esta simplemente con el nombre de paligorskita.

3.4.2 Elaboración del Azul Maya Sintético

Se colocó la paligorskita en un mortero de porcelana para reducir el tamaño de sus partículas, véase figura 4, este procedimiento se repitió para el añil, véase figura 5.

Figura 4. Reducción del tamaño de partícula de la paligorskita

Figura 5. Reducción del tamaño de partícula del añil

Se elaboraron dos tipos de Azul Maya sintético con las siguientes cantidades:

- a) 5.05 g de paligorskita y 0.5 g de añil (Azul Maya sintético 10%)
- b) 5.15 g de paligorskita y 0.05 g de añil (Azul Maya sintético 1%)

Cada elemento se pesó en la balanza electrónica, una vez listas las cantidades, se mezclaron mecánicamente la arcilla con su respectiva cantidad de colorante. En la figura 6 se observa el resultado de la mezcla mecánica del Azul Maya sintético 1%.

Figura 6. Mezcla mecánica entre la paligorskita y el añil

En las figuras 7 y 8 se observa el resultado de fotografiar con el microscopio óptico las dos relaciones de azul maya sintético antes de calentar.

Se aprecia que en la figura 7 existe menor cantidad de añil (puntos oscuros) que en la figura 8, donde se observa una mayor cantidad de colorante, aunque en las dos figuras es muy claro que la mezcla es heterogénea, esto se debe a que no ha sufrido ningún tratamiento, y como se sabe, durante el calentamiento la molécula orgánica —añil— cubre la superficie de la arcilla formando un pigmento orgánico/inorgánico estable [6].

Figura 7. Azul Maya sintético 1%.

Figura 8. Azul Maya sintético 10%.

En las figuras 9 y 10 se empleó el estereomicroscopio para fotografiar al Azul Maya sintético antes de calentar.

En la figura 9 se observa que el color de la mezcla es mucho menos intenso que el que se aprecia en la figura 10, lo cual indica que al mezclar la arcilla con mayor cantidad de colorante el resultado es un tono azul marino intenso, es importante enfatizar que el azul maya sintético al momento de ser calentado cambia su tonalidad.

Figura 9. Azul Maya sintético 1%, sin calentar.

Figura 10. Azul Maya sintético 10%, sin calentar.

Posteriormente, se calentaron las mezclas en el horno a una temperatura de 200 °C durante 30 minutos, cumplido este tiempo se sacaron las muestras y se fotografiaron de nuevo con el microscopio óptico —figuras 11 y 12—, y con el estereomicroscopio —figuras 13 y 14.

Figura 11. Azul Maya sintético 1%, con tratamiento.

Figura 12. Azul Maya sintético 10%, con calentamiento.

Figura 13. Azul Maya sintético 1%, con calentamiento.

Figura 14. Azul Maya sintético 10%, con tratamiento.

Subsecuentemente se procedió a corroborar su resistencia al ataque de los ácidos —prueba de Gettens[11] — una de las propiedades más características del Azul Maya.

3.4.3 Comprobación de la resistencia al ataque de los ácidos

Los ácidos que se emplearon fueron ácido clorhídrico —HCl—, ácido nítrico —HNO₃— y ácido sulfúrico —H₂SO₄—, se realizaron cuatro ataques con distintas concentraciones de ácido a los dos tipos de Azul Maya sintético, siendo las siguientes:

- 1.- Ácido concentrado —los tres tipos de ácido.
- 2.- 10 gotas de agua por 1 de ácido —relación 10 a 1.
- 3.- Ácido concentrado en caliente —aproximadamente 130 °C.
- 4.- 10 gotas de agua por 1 de ácido en caliente —mezcla calentada aproximadamente a 130 °C.

En la figura 15 se observa la respuesta del Azul Maya sintético ante el ataque de los ácidos, siendo su respuesta nula para el ácido clorhídrico, no así para el ácido nítrico, ya que es ligeramente atacado cuando se empleó el ácido concentrado en caliente pero, es despreciable su respuesta, ya que se sigue conservando el color; el ácido que mayor descomposición le produce al azul maya sintético es el ácido sulfúrico, aunque se puede apreciar con claridad que independientemente del ácido y/o el tipo de concentración que se emplee para atacarlo dicho pigmento sigue conservando su tonalidad.

Figura 15. Respuesta del Azul Maya Sintético al ataque de los ácidos.

En la figura 16 se muestra la respuesta del material orgánico ante el ataque de los distintos ácidos empleados, no fue necesario aplicarle distintas concentraciones, ya que

la respuesta de descomposición ante el ácido concentrado y ácido con gotas de agua fue muy notoria.

Figura 16. Respuesta del añil ante el ataque de los ácidos

3.4.4 Análisis Fotoacústico del añil, paligorskita y Azul Maya sintético

Se hace incidir en la muestra analizada un haz de luz electromagnética con una longitud de onda de 532 nm, lo cual genera un diferencial de calor en la zona iluminada, creando así un volumen de expansión - compresión en el material que a su vez genera una onda característica del material que viaja a través del mismo y es detectada por un sensor piezoeléctrico que se encuentra en el otro extremo, dicho sensor convierte la señal mecánica en eléctrica y la envía a un osciloscopio, en donde se guardan las señales fotoacústicas en tiempo real, finalmente con un software comercial (MATLAB) se realiza un análisis de las señales para obtener las gráficas de estabilidad del material.

Pero, el método mencionado anteriormente no es tan sencillo como parece, por lo cual a continuación se describe con mayor detalle el procedimiento empleado para analizar fotoacústicamente cada uno de los materiales —añil, paligorskita y Azul Maya sintético (distintas composiciones).

Se usó una varilla de cuarzo para poder introducir la muestra al horno y mantener alejado el sensor piezoeléctrico del mismo. Este procedimiento se llevó acabo de la siguiente forma: en un extremo de la varilla se pegó el material, empleando una cerámica (OMEGA) a base de agua que fragua en 12 horas, y no sufre cambios hasta los 1400 °C —véase figura 17—, al otro extremo de la varilla se adosó con Kola-loka (pegamento instantáneo a base de cianoacrilato, esto quiere decir que pega en segundos) el sensor piezoeléctrico, el cual estaba conectado al osciloscopio mostrando en tiempo real la señal fotoacústica característica de cada material —véase figura 18.

Se empleó un sistema de refrigeración por circulación de agua al analizar cada uno de los materiales —debido al calentamiento de la muestra hasta 1000 °C—, el cual consiste en una manguera de 3 mm de diámetro enrollada en forma de serpentín en un volumen pequeño de forma cilíndrica de aproximadamente 5 cm de longitud formado con plastilina epóxica, con un cilindro interior de diámetro similar a la varilla de cuarzo y un cilindro exterior de cobre. El flujo del agua se controló con una llave de paso.

Se colocó el horno en el extremo donde se encuentra ubicada la muestra, se programó para que avanzara a una velocidad de 5.5 °C/min, debido a que el horno está abierto por los dos extremos se puso fibra de vidrio combinada con fibra de diamante en la zona donde se encuentra la muestra para evitar corrientes de aire, la descomposición del transductor, y pérdidas de temperatura. En la figura 19 se muestra el resultado del procedimiento mencionado anteriormente, siendo importante mencionar que para que existiera mayor precisión en el experimento se empleó una mesa holográfica, la cual tiene la intención de minimizar al máximo cualquier movimiento que se pudiera generar en el experimento.

Figura 17. Muestra de paligorskita pegada a la varilla de cuarzo

Figura 18. Señal Fotoacústica en tiempo real

Figura 19. Montaje de los elementos necesarios para el análisis fotoacústico

Se programó el láser —figura 20— para que cada segundo emita 10 pulsos, esto es un pulso cada 100 milisegundos. Cada pulso dura de cinco a siete nanosegundos, y se hace un promedio de la información obtenida durante 20s (aproximadamente 200 señales), posteriormente se guarda en el osciloscopio. Este promedio se correlaciona con el promedio de los siguientes 20s correspondientes a la siguiente medición, el resultado de dicha correlación representa los cambios estructurales presentes en el material a la temperatura medida en ese momento —con una desviación estándar de 5 °C—. Este procedimiento se repite sucesivamente cada cinco grados hasta llegar a los 1000 °C.

Figura 20. Laser empleado

La técnica aun no está automatizada, por tal motivo se tiene que estar guardando manualmente el promedio de las 200 señales en el osciloscopio durante el tiempo que dure todo el análisis —aproximadamente tres horas y media.

3.4.5. Análisis Termogravimétrico del añil, paligorskita y Azul Maya sintético

El equipo que se empleó para realizar los distintos análisis termogravimétricos se observa en la figura 21. Antes de realizar cualquier análisis, se tiene que tarar la balanza del aparato para eliminar cualquier peso que no sea generado por la muestra.

Figura 21. Aparato TA empleado para realizar los análisis térmicos

Una vez realizado este procedimiento, cuidadosamente se agrega de 2 a 5 mg del material a analizar en las "charolas" de alúmina —obsérvese figura 22—, posteriormente se cierra el aparato y se introducen en la PC los valores de velocidad de calentamiento y velocidad de flujo del nitrógeno siendo 5 °C/min y 100 ml/min

respectivamente. El material de referencia que se empleó para realizar los análisis de las distintas muestras fue también alúmina.

Figura 22. Llenado de charolas de alúmina con el material a analizar

Una vez realizado el experimento, se empleó el programa TA Instrument Explorer para realizar las gráficas de pérdida de masa características de cada material analizado.

CAPÍTULO 4

DESCRIPCIÓN Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

En el presente capítulo se muestran las gráficas obtenidas al analizar el añil, paligorskita y Azul maya sintético (distintas composiciones) con las dos técnicas empleadas (fotoacústica y termogravimétrico), posteriormente se describen y analizan cada una de los resultados obtenidos para cada material, finalmente se comparan los resultados entre las dos técnicas para así conocer sus semejanzas y diferencias al detectar los cambios estructurales que ocurren en el material al ser sometido a un incremento de temperatura controlado.

4.1 Paligorskita

4.1.1 Análisis Termogravimétrico

En la figura 1, se muestra la gráfica del análisis termogravimétrico (TGA) y la derivada de la masa (DTGA) de la paligorskita, se aprecia que antes de 100 °C hay una pérdida de masa del 8 %, la cual es atribuida a la pérdida de agua adsorbida y agua zeolítica, entre 100 y 250 °C se encuentra la segunda pérdida, que es del 13 %, la cual se debe a la pérdida de la primer agua coordinada y al agua zeolítica residual, por último, el tercer cambio se presenta entre 400 y 550 °C con una pérdida del 18 % y ésta es debido a la pérdida de la segunda agua coordinada o agua estructural—los distintos tipos de agua que se pierden en la estructura se pueden observar en la figura 1 del capítulo 1.

Figura 1. TGA y DTGA de la paligorskita

4.1.2 Análisis Fotoacústico

Se define estabilidad fotoacústica como la capacidad de una sustancia para mantener sus propiedades termoelásticas apreciablemente constantes ante un incremento de la

temperatura y es la variable que se coloca en el eje vertical de las gráficas, el eje horizontal es la temperatura.

En la figura 2 se muestran los cambios estructurales —picos— que presenta la paligorskita al ser analizada fotoacústicamente.

Figura 2. Análisis fotoacústico de la paligorskita

Para poder mostrar con mayor claridad cada uno de los picos que presenta la paligorskita, se dividió la gráfica en tres intervalos de temperatura: a) 25-300 °C, b) 300 – 600 °C y c) 600 – 1000 °C. Es importante aclarar que la escala en "y" fue modificada dependiendo del intervalo de temperatura mostrado, esto con la intención de apreciar de mejor forma los cambios estructurales presentes.

En la figura 3, se muestran los picos que presenta la paligorskita en el primer intervalo de temperatura, de 25 a 300 °C. Se observa un pequeño pico a 45 y otro a 90 °C. El primero es atribuido a la pérdida de agua adsorbida por el material, mientras que el segundo representa la pérdida del agua zeolítica. Posteriormente hay un cambio estructural el cual inicia a 190 y termina a 255 °C —dicho cambio está caracterizado por tres picos, el primero a 218, el segundo a 222 y el tercero a 240 °C—, este cambio, en general representa la pérdida de la primera agua coordinada. Es importante considerar que esta técnica es capaz de detectar las impurezas —calcita y dolomita, esta última se encuentra en mayor cantidad debido a la cercanía de depósitos de magnesio cerca del océano— en el material, por tal motivo esta transformación no ocurre como se presenta en el análisis termogravimétrico donde solo se ve un solo pico, lo cual se debe a que el análisis termogravimétrico detecta pérdidas de masa, mientras que fotoacústica cambios estructurales.

Figura 3. Análisis fotoacústico de la paligorskita en el intervalo de temperatura de 25 a 300 °C

En la figura 4, se muestran los picos que presenta la paligorskita en el segundo intervalo de temperatura, de 300 a 600 °C. Entre 350 y 475 °C se observa un cambio estructural en la arcilla el cual es interpretado como el reacomodo de la estructura por la pérdida de la segunda agua coordinada. Esta agua no produce grandes cambios estructurales como los observados en la primera agua coordinada. Hay que notar que esta gráfica tiene una escala vertical muy amplificada con respecto a la de la figura 3.

Figura 4. Análisis fotoacústico de la paligorskita en el intervalo de temperatura de 300 - 600 °C

En la figura 5 se muestra el análisis fotoacústico de la paligorskita, en donde se observan los cambios estructurales que presenta la arcilla en el tercer intervalo de temperatura, siendo muy evidentes los picos que se observan en el intervalo de temperatura entre 750 y 850 °C, los cuales están asociados a la destrucción de la estructura de la paligorskita. Este cambio estructural no aparece en TGA ni en su derivada.

Figura 5. Análisis fotoacústico de la paligorskita en el intervalo de temperatura de 600 - 1000 °C

4.1.3 Comparación entre las gráficas de fotoacústica y TGA.

En la figura 6 y 7, se muestra la comparación entre las gráficas de TGA y fotoacústica, y la gráfica fotoacústica y la derivada de TGA respectivamente, es claro que los cambios detectados por fotoacústica en la pérdida del agua zeolítica entre 50 y 100 °C, no son muy notorios en comparación con los observados en análisis termogravimétrico, lo cual se debe a que esta agua no se encuentra enlazada con la estructura, confirmando así dos datos importantes: primero, el agua inicial que se pierde en la estructura de la paligorskita es la zeolítica, y segundo, que a pesar de que la pérdida del agua zeolítica no está ligada directamente a la estructura de la arcilla, la técnica fotoacústica es capaz de detectarla.

La pérdida de la primera agua coordinada la cual se presenta entre 175 y 275 °C, en el análisis fotoacústico se presenta en tres etapas —tres picos—, mientras que en análisis termogravimétrico se observa un solo pico. La diferencia en la cantidad de picos entre una técnica y la otra, responde a la alta sensibilidad de la técnica fotoacústica ya que ésta es capaz de percibir cada una de las impurezas del material.

La pérdida de la segunda agua coordinada entre 400 y 550 °C, se observa con mucha claridad en análisis termogravimétrico, no así en fotoacústica, esta información lleva a generar la hipótesis de que dicha pérdida no representa un cambio estructural importante en el material.

Por último, la técnica fotoacústica presenta cinco picos en el cambio estructural detectado en el intervalo de 750 a 850 °C —cambio que no se aprecia con análisis termogravimétrico ni en su derivada. Lo más importante, es que estos picos indican la existencia de grandes cambios estructurales en el material que llevan a la destrucción de la estructura original. Estos picos podrían representar algunas impurezas en el material, las cuales son detectadas visiblemente con la técnica, pero aquí se requiere de alguna otra técnica para confirmar la presencia de esas impurezas.

Figura 6. Comparación entre la gráfica de TGA y el análisis fotoacústico

Figura 7. Comparación entre la gráfica del análisis fotoacústico y la derivada de TGA

4.2 Añil Natural

4.2.1 Análisis Termogravimétrico

En la figura 8, se muestran los resultados del análisis termogravimétrico —y su derivada— del añil natural al ser calentado de temperatura ambiente hasta 1000 °C, este pigmento presenta dos pérdidas de masa perceptibles: la primera es del 6 % y termina hasta los 90 °C, la cual está asociada a un cambio endotérmico que aparece en la curva de análisis térmico diferencial [56], y se debe a la pérdida de agua de adsorción del pigmento. La segunda pérdida es del 28 %, termina hasta los 350 °C y esta nos indica la sublimación del pigmento.

La descomposición del añil —aunque no se observa con mucha claridad en esta curva— empieza a los 450 y termina a los 550 °C. Finalmente, existe una pérdida de masa continua pero lenta que llega a ser de un total del 50 % a los 1000 grados Celsius.

Figura 8. TGA y DTGA del añil natural

4.2.2 Análisis Fotoacústico

En la figura 9 se muestran los cambios estructurales que presenta el añil al ser analizado fotoacústicamente. Se observan tres cambios estructurales en el material. El primero, es un pequeño pico a 50 °C el cual es interpretado como la pérdida de agua adsorbida por el material, el segundo, el cual se debe a la sublimación del pigmento, se observa en el intervalo de 175 a 320 °C y se da en 5 etapas —5 picos—, una posible interpretación de esta serie de picos es la existencia de una gran cantidad de impurezas en el colorante debido a que se trata de un material natural y orgánico. Por último, el tercer cambio inicia a los 500 °C, y este se debe a la descomposición del añil.

Es importante aclarar que este análisis se realizó solo hasta 800°C ya que la descomposición del añil ocurre aproximadamente a 500 °C y se considera que no existe motivo para observar su respuesta más allá de la temperatura mencionada.

Figura 9. Análisis fotoacústico del añil natural

4.2.3 Comparación entre las gráficas de fotoacústica y TGA.

En las figuras 10 y 11 se muestran las comparaciones entre las gráficas de TGA vs. fotoacústica y fotoacústica vs. DTGA respectivamente.

La pérdida de agua en el pigmento que se observa en TGA en el intervalo de temperatura entre 50 y 90 °C no es detectado en fotoacústica con tanta claridad, de acuerdo a estos resultados se genera la hipótesis de que el cambio no modifica considerablemente la estructura —a pesar de ello fotoacústica lo detecta.

El segundo cambio en el añil, el cual ha sido asociado a la sublimación, es detectado por fotoacústica en un intervalo entre 175 y 320 °C, y este sucede en 5 etapas —5 picos—, con esta información se ha generado la hipótesis de que el material al cambiar de estado sólido a gaseoso genera distintos cambios estructurales debido a la sublimación como lo pueden ser: un reacomodo de la estructura, cambio del tamaño de la celda y/o cambio de estructura cristalina, mismo cambio —sublimación— que se observa en una sola etapa —un pico— en la gráfica de TGA.

Por último, es claro que la gran cantidad de picos que se observan desde 535 °C en la gráfica fotoacústica, se debe a que la descomposición del pigmento representa un gran cambio estructural en el material, mientras que dicho fenómeno en TGA se observa con dificultad ya que no involucra una pérdida considerable de masa.

Figura 10. Comparación entre la gráfica de TGA y análisis fotoacústico

Figura 11. Comparación entre la gráfica del análisis fotoacústico y la derivada de TGA

4.3 Azul Maya Sintético 10% sin tratamiento térmico

4.3.1 Análisis Termogravimétrico

En la figura 12 se muestran las pérdidas de masa detectadas en el Azul Maya sintético sin tratamiento, esto es solo la mezcla mecánica de paligorskita y añil, sin calentamiento, donde se observan tres cambios principales: el primero, por debajo de 150 °C se debe a la pérdida del agua zeolita de la arcilla, el segundo, entre 175 y 250 °C corresponde a la pérdida de la primer agua coordinada, el tercero, se detecta entre 425 y 550 °C y responde a la pérdida de la segunda agua coordinada. Este espectro es muy parecido al observado al analizar la arcilla sola, situación que sera discutida mas adelante en el presente capítulo.

Figura 12. Análisis termogravimétrico y su derivada del Azul Maya sintético sin tratamiento

4.3.2 Análisis Fotoacústico

En la figura 13 se observan los cambios estructurales detectados por medio de la técnica fotoacústica en el Azul Maya sintético sin tratamiento térmico. Se aprecian una serie de picos que parecieran nunca estabilizarse, esto se debe a tres factores: a) la técnica es muy sensible al detectar los cambios estructurales que ocurren en el material que se esté analizando, b) los materiales analizados en esta investigación son dos elementos naturales, uno orgánico (colorante) y el otro inorgánico (arcilla), por lo cual presentan muchas impurezas en su estructura, c) se ha comprobado que el factor que le da estabilidad al pigmento es la temperatura, por consiguiente la combinación de estos tres factores ocasiona que se observen esta gran cantidad de picos en el material.

Figura 13. Análisis fotoacústico del Azul Maya sintético sin tratamiento

4.3.3 Comparación entre los resultados obtenidos con la técnica fotoacústica y termogravimétrica

En la figura 14 y 15, se muestran los resultados obtenidos en el análisis termogravimétrico y fotoacústico y el análisis fotoacústico y la derivada del análisis termogravimétrico respectivamente, notándose la clara diferencia entre los cambios detectados entre las técnicas, ya que la técnica fotoacústica muestra una gran sensibilidad al detectar los cambios estructurales, mientras que en el análisis termogravimétrico el espectro solo muestra los tres cambios principales observados en la arcilla.

Figura 14. Comparación entre los resultados del análisis termogravimétrico y fotoacústico del Azul Maya sin tratamiento

Figura 15. Comparación entre los resultados del análisis fotoacústico y la derivada del peso

4.4 Azul Maya Sintético 1% con tratamiento

4.4.1 Análisis Termogravimétrico

En la figura 16 se muestran las tres pérdidas de masa que presenta el Azul Maya sintético 1% con tratamiento térmico al ser calentado desde temperatura ambiente hasta 1000 °C. La primera, se observa aproximadamente a 85 °C y se debe a la pérdida del agua zeolita e involucra un decremento de masa del 8 %. La segunda, con una disminución de masa del 17 %, responde a la pérdida de la primera agua coordinada y se da a 200 °C. Por último, a 480 °C se aprecia la última pérdida que se debe a la segunda agua coordinada y el decremento es del 18.5 %.

Figura 16. TGA y DTGA del Azul Maya 1% con tratamiento

En la figura 17 se muestran conjuntamente las pérdidas de masa de la paligorskita y el Azul Maya sintético, para mostrar el grado de relación que existe entre dichas pérdidas, se empleó una correlación de Pearson con un nivel de significancia del 0.05. Debido a que los dos espectros se observan muy similares, se obtuvo la correlación de todo el intervalo de temperatura empleado en el tratamiento, obteniendo lo siguiente:

Temperatura ambiente a 1000 °C $r(18966) = 0.997$, $p \leq 0.05$

De acuerdo a los valores obtenidos, se corrobora la alta relación que existe entre las pérdidas de masa detectadas en la paligorskita y las pérdidas de masa detectadas en el Azul Maya sintético 1%, siendo una correlación significativa y fuerte la encontrada entre estos dos materiales.

Figura 17. Pérdida de peso del la paligorskita y Azul Maya

En la figura 18 y 19 se muestra la comparación entre las pérdidas de masa y su derivada respectivamente, del añil, paligorskita y Azul Maya sintético. Al analizar dichas figuras, es clara la similitud entre el espectro del Azul Maya sintético y el de la paligorskita —como ya se mencionó anteriormente—, aunque tiene mayores pérdidas de masa la arcilla en comparación con el pigmento a partir de 500 °C. El añil, a diferencia de la arcilla y el pigmento, parece no tener relación entre sus pérdidas de masa características y las pérdidas de masa del pigmento.

Figura 18. TGA de la paligorskita, Azul Maya 1% con tratamiento y añil

Figura 19. Comparación entre las derivadas del peso del Azul Maya 1 % con tratamiento, paligorskita y añil natural

Es importante recalcar que con esta técnica los cambios característicos del añil al ser calentado de temperatura ambiente a 1000 °C no se observan en el espectro del Azul Maya sintético —como se observa en la figura 18 y 19.

4.4.2 Análisis Fotoacústico

En la figura 20 se muestran los tres cambios estructurales detectados en el Azul Maya sintético con la proporción del 1 % con tratamiento térmico al ser calentado desde temperatura ambiente hasta 1000 °C. De la misma forma que se procedió con los resultados del análisis fotoacústico de la paligorskita, se dividió la gráfica en tres intervalos de temperatura de 25 a 300 °C, de 300 a 600 °C, y de 600 a 1000 °C, con la intención de mostrar de manera más explícita los cambios estructurales que se presentan en el material.

Figura 20. Análisis fotoacústico del Azul Maya sintético

En la figura 21 se muestran los cambios estructurales detectados en el Azul Maya sintético en el primer intervalo de temperatura de 25 a 300 °C, de acuerdo al espectro de la arcilla se sabe que la pérdida del agua zeolítica se da por debajo de 100 °C, lo cual no se alcanza a ver con claridad con fotoacústica, es muy probable que la razón por la cual la técnica no la detecte es debido a que este tipo de agua no se encuentra ligada con la estructura —como se mencionó en el resultado del análisis termogravimétrico de la paligorskita.

El primer cambio que se detecta con claridad inicia a 190 y termina a 270 °C, éste se debe al reacomodo de la estructura a consecuencia de la pérdida de la primera agua coordinada del azul Maya sintético.

Es importante aclarar que la escala en el eje de las "y" para los tres intervalos de temperatura empleados para mostrar los cambios estructurales que presenta el material no son iguales, ya que están en función de la amplitud del pico.

Figura 21. Análisis fotoacústico del Azul Maya sintético en el intervalo de temperatura de 25 - 300°C

En la figura 22 se muestra el segundo intervalo de temperatura de 300 a 600 °C, en el cual se observa un pico bien definido, que comienza a los 360 y termina a los 480 °C, este constituye el segundo cambio estructural detectado en el Azul Maya sintético.

Figura 22. Análisis fotoacústico del Azul Maya sintético en el intervalo de temperatura 300 a 600 °C

En la figura 23 se muestra el tercer intervalo de temperatura de 600 a 1000 °C, se puede observar un cambio estructural que inicia a los 750 y termina a los 870 °C y se da en 5 etapas — 5 picos —, dicho cambio está asociado a la descomposición del Azul Maya sintético.

Figura 23. Análisis fotoacústico del Azul Maya sintético en el intervalo de temperatura de 600 a 1000 °C

En la figura 24 se muestra la comparación entre el análisis de estabilidad fotoacústico de la paligorskita y el Azul Maya sintético.

Para conocer el grado de relación existente entre los cambios estructurales detectados en los dos materiales, se utilizó una correlación de Pearson con un nivel de significancia de 0.05, para ello se dividió la gráfica en tres intervalos distintos (los tres picos característicos), obteniendo lo siguiente:

Ambiente a 300 °C $r(58) = 0.519$, $p \leq 0.05$

La correlación significativa obtenida en este intervalo de temperatura se confirma al observar la gráfica, ya que es clara la relación que existe en los dos espectros entre: los pequeños picos —pérdida de agua zeolita— que se observan por debajo de 100 °C, y la serie de picos (pérdida de la primera agua coordinada) que se observan entre 190 y 300 °C.

Para el segundo intervalo:

315 a 510 °C $r(40) = 0.293$, $p > 0.05$

Se obtuvo una correlación no significativa, lo cual es evidente al observar el pico bien definido que presenta el Azul Maya sintético, y no así el espectro de la paligorskita. Con esta información se genera la hipótesis de que el pico bien definido parece no pertenecer del todo al espectro de la arcilla, siendo este de los hallazgos importantes que fotoacústica nos permite detectar.

Tercer intervalo:

700 a 1000 °C $r(60) = 0.752$, $p \leq 0.05$

La gran similitud que se observa en la figura 20 entre la descomposición de la arcilla y el pigmento se corrobora con la correlación significativa y el grado de correlación alto. Estos resultados indican que en la descomposición del Azul Maya sintético no se observa el añil o colorante, probablemente debido a la poca cantidad —1 %— que se empleó para la fabricación del Azul Maya sintético.

Figura 24. Análisis fotoacústico de la paligorskita vs. análisis fotoacústico del Azul Maya

En la figura 25 se muestran los cambios estructurales detectados para el Azul Maya sintético 1% y el añil natural, al analizar los espectros se planteó la hipótesis de que el pico bien definido que se observa en el Azul Maya sintético a 405 °C está relacionado con la sublimación del añil y la pérdida de la segunda agua coordinada.

La sublimación en el espectro del añil se detecta en el intervalo de 175 a 320 °C, se cree que el primer pico se debe a la sublimación del índigo y la segunda serie de picos a la sublimación del dehydroindigo [6], la razón por la cual la técnica fotoacústica detecta dichos cambio en el Azul Maya sintético ahora desplazado hacia la derecha 60 grados Celsius, quizá se deba a la estabilidad que adquiere el pigmento al ser calentado, —debido a que el colorante sella los canales de la arcilla—, lo cual ocasiona que el material orgánico sublime a mayor temperatura.

Es importante mencionar que los picos de sublimación del índigo son mucho menos intensos y amplios en el Azul Maya que en el índigo por sí solo, indicando así que la interacción entre las uniones de la paligorskita y el colorante son más fuertes que los puentes de hidrógeno.

Figura 25. Comparación del análisis fotoacústico entre el Azul Maya sintético y el añil natural

4.4.3 Comparación entre las gráficas de fotoacústica y TGA

En la figura 26 y 27 se muestra la comparación entre la gráfica de: TGA y fotoacústica, derivada de TGA y fotoacústica respectivamente. Esto se hace con la intención de observar con mucha mayor claridad las similitudes y las diferencias al detectar los cambios que ocurren en los materiales analizados.

El primer cambio que se observa en el pigmento se da en el intervalo de temperatura de 50 a 100 °C, este se debe a la pérdida del agua zeolita y es detectado claramente con el análisis termogravimétrico, mientras que con la técnica fotoacústica no se observa el cambio con claridad, debido a que este tipo de agua no se encuentra ligada directamente con la estructura, ocasionando así que la técnica prácticamente no la detecte.

El segundo cambio —el cual se debe a la pérdida de la primer agua coordinada— se detecta tanto con fotoacústica como con TGA, ya que al momento de que existiera pérdida de agua en el material, existe un reacomodo en la estructura del mismo.

El tercer cambio el cual se da en el intervalo de temperatura de 350 a 500 °C, es detectado como un pico muy bien definido con fotoacústica, mientras que con TGA y su derivada se aprecia sólo sutilmente. Debido a que fotoacústica es muy sensible, se cree que la técnica es capaz de percibir los dos cambios (la pérdida de la segunda agua coordinada que se debe a la arcilla y la sublimación del colorante) que ocurren en el pigmento a esa temperatura. La razón por la cual los dos cambios se observan como un solo pico quizá es debido a la baja cantidad de añil que se utilizó al producir el Azul Maya sintético al 1%.

Por último, la descomposición del Azul Maya sintético 1% se presenta en el intervalo de temperatura entre 700 a 1000 °C, en donde se aprecia que la técnica de análisis termogravimétrico detecta pérdidas de peso casi imperceptibles, a diferencia de los resultados obtenidos con el análisis fotoacústico, ya que se observa un pico bien definido —el cual probablemente se debe a reacomodos en la estructura y/o un cambio de fase.

Figura 26. Comparación entre el análisis termogravimétrico del Azul Maya sintético y el fotoacústico.

Figura 27. Comparación entre el análisis fotoacústico y la derivada del peso

4.5 Azul Maya Sintético 10% con tratamiento térmico

4.5.1 Análisis Termogravimétrico

En la figura 28 se muestran las gráficas del análisis termogravimétrico y su derivada obtenidas al analizar el Azul Maya sintético 10 %, en donde se aprecia que por debajo de 100 °C existe una pérdida de masa la cual se debe —como se ha mencionado antes— a la pérdida del agua zeolita, la segunda pérdida, la cual se aprecia entre 150 y 225 °C corresponde a la pérdida de la primer agua coordinada, y la tercer pérdida, la cual se observa entre 230 y 450 °C, pertenece a la pérdida de la segunda agua coordinada.

Por último, a diferencia del espectro del Azul Maya sintético con menor cantidad de añil, se observan pérdidas de masa que inician desde 460 y terminan hasta 1000 °C, las cuales se cree que se deben a la destrucción progresiva de los elementos que constituyen al Azul Maya o pigmento —es importante considerar que se trata de la unión de dos elementos naturales, uno orgánico y el otro inorgánico, por lo cual pueden existir muchas impurezas en el producto final, en nuestro caso el Azul Maya sintético.

Figura 28. Análisis termogravimétrico del Azul Maya sintético 10 %

En la figura 29 se observan conjuntamente las pérdidas de masa detectadas en la arcilla y el Azul Maya sintético. De igual forma como se hizo para la figura 17, se empleó una correlación de Pearson con un nivel de significancia de 0.05 para conocer el grado de relación que existe entre las pérdidas de peso detectadas en la paligorskita y el Azul Maya sintético 10%, debido a la similitud entre los espectros se realizó la correlación en todo el intervalo de temperatura empleado, obteniendo los siguientes resultados:

Temperatura ambiente a 1000 °C $r(18938) = 0.981$, $p \leq 0.05$

Aunque al observar la gráfica pareciera existir mayor diferencia entre ésta y la mostrada en la figura 17, estadísticamente se obtiene una correlación significativa y fuerte, lo cual indica la existencia de una estrecha relación entre los tres cambios estructurales detectados en la arcilla y los tres cambios principales del pigmento.

Figura 29 Análisis termogravimétrico de la paligorskita y Azul Maya sintético

La comparación entre las pérdidas de masa y sus derivadas de los materiales empleados: paligorskita, añil natural y Azules Maya sintéticos, se muestran en la figura 30 y 31 respectivamente, en la cual se aprecia la estrecha relación que existe entre los espectro del Azul Maya y la paligorskita —aunque se observa una pequeña diferencia a partir de 800 °C, donde la pérdida de masa del pigmento es mayor que en la de la arcilla. La información más importante del análisis mostrado en esta figura, es que a pesar de haber empleado 10 veces más cantidad de colorante para la producción del Azul Maya sintético, esta técnica no es capaz de observar los cambios del añil en el espectro del Azul Maya sintético.

Figura 30. Comparación entre el añil natural, la paligorskita y el Azul Maya sintético

Figura 31. Derivada del peso de la paligorskita, añil y Azul Maya sintético

4.5.2 Análisis Fotoacústico

Los cambios estructurales detectados por medio de la técnica fotoacústica en el Azul Maya sintético 10 % con tratamiento térmico al calentarlo desde temperatura ambiente hasta 1000 °C se muestran en la figura 32. Al igual que los anteriores materiales analizados por medio de esta técnica, se dividió en tres intervalos de temperatura: a) de 25 a 300 °C, b) de 300 a 600 °C y c) de 600 a 1000 °C, para observar con mayor claridad cada cambio presente en el material.

Figura 32. Análisis fotoacústico del Azul Maya Sintético

En la figura 33, se observa un pequeño pico que inicia aproximadamente a 85 y termina a 115 °C, el cual representa un cambio estructural mínimo que ocurre en el material a consecuencia de la pérdida del agua zeolítica —la razón por la cual esta técnica no la detecta con claridad es debido a que no hay un cambio estructural notable con esa pérdida de agua—, un segundo pico bien definido que inicia a 200 y termina a 285 °C, el

cual responde al cambio de la estructura al presentarse la pérdida de la primer agua coordinada.

Figura 33. Análisis fotoacústico del Azul Maya sintético en el intervalo de temperatura de 45 a 300 ° C

En la figura 34 se observan dos cambios estructurales: el primero, inicia a 375 y termina en 470 °C, el segundo inicia a 480 y termina a los 565 °C, se cree que estos cambios se deben a la sublimación del añil y a la pérdida de la segunda agua coordinada respectivamente, más adelante se mostrará la comparación entre los espectros de los dos Azules Maya sintéticos realizados para intentar confirmar esta hipótesis.

Figura 34. Análisis fotoacústico del Azul Maya sintético en el intervalo de temperatura de 300 a 600 ° C

Por último, en la figura 35 se muestra la descomposición del Azul Maya sintético, la cual inicia con pequeños cambios estructurales detectados desde 650 ° C, aunque los cambios más notables inician a 750 ° C.

Es evidente que a mayor porcentaje de añil —10 %— en el Azul Maya sintético, la técnica fotoacústica detecta un mayor número de picos al momento que sucede la descomposición del Azul Maya sintético.

Figura 35. Análisis fotoacústico del Azul Maya sintético en el intervalo de temperatura de 600 a 1000 ° C

En la figura 36 se muestra la comparación entre el análisis fotoacústico de la paligorskita y el Azul Maya sintético.

Para conocer la relación existente entre los cambios estructurales detectados en los dos materiales, se utilizó (al igual que en Azul Maya 1%) una correlación de Pearson con un nivel de significancia de 0.05, para ello se dividió la gráfica en tres intervalos distintos (los tres picos característicos), obteniendo lo siguiente:

ambiente a 310 °C $r(54) = 0.776$, $p \leq 0.05$

Se obtuvo una correlación significativa entre los espectros de los dos materiales, su grado de correlación es fuerte, indicando así que existe una gran relación entre: los pequeños picos —pérdida de agua zeolita— que se observan por debajo de 100 °C, y la serie de picos (pérdida de la primer agua coordinada) que se observan entre 190 y 300 °C.

En el segundo intervalo:

315 a 600 °C $r(58) = 0.05$, $p > 0.05$

En este intervalo de temperatura se obtuvo una correlación no significativa, lo cual es evidente al observar las dos series de picos que presenta el Azul Maya, lo cual no se aprecia en el espectro de la paligorskita.

Para el tercer intervalo:

700 a 1000 °C $r(60) = 0.033$, $p > 0.05$

En este último intervalo de temperatura donde ocurre la descomposición del pigmento y la arcilla, se obtuvo una correlación no significativa debido a que en el espectro del Azul Maya se observa mayor cantidad de picos.

Figura 36. Comparación entre el espectro fotoacústico de la paligorskita y el Azul Maya

4.5.3 Comparación entre las gráficas de fotoacústica y DTA

En las figuras 37 y 38 se muestran dos comparaciones, la primera es entre el análisis fotoacústico y el análisis termogravimétrico, y la segunda involucra al análisis fotoacústico y la derivada del análisis termogravimétrico.

En las dos gráficas mostradas, es evidente el desplazamiento que existe en los picos y/o pérdidas de masa entre una técnica y la otra, esto responde a tres situaciones, la primera, se debe a que los cambios estructurales —que se observan con fotoacústica— están asociados indirectamente a los cambios de masa detectados por análisis termogravimétrico, la segunda, a pesar de haber empleado los mismos materiales (esto se refiere al mismo lote en ambos materiales) para producir el Azul Maya sintético, estos son naturales —uno orgánico y el otro inorgánico—, y estos pueden contener muchas impurezas, y la tercera, la técnica fotoacústica tiene una desviación estándar de 5 °C por cada medición, lo cual puede recorrer la gráfica hacia la izquierda o derecha.

Figura 37. Comparación entre la gráfica de TGA y el análisis fotoacústico del azul maya 10%

Figura 38. Comparación entre la gráfica de análisis fotoacústico y la derivada de TGA del azul maya 10%

4.6 Comparación entre los espectros del Azul Maya 1 y 10%

Con la intención de conocer el grado de variación conjunta que tienen las pérdidas de masa detectadas en los dos Azules Maya sintéticos, se empleó una correlación de Pearson con un nivel de significancia de 0.05, y debido a la aparente similitud entre los dos espectros, dicha correlación se hizo en todo el intervalo de temperatura obteniendo el siguiente resultado:

Ambiente a 1000 °C $r(18929) = 0.991$, $p \leq 0.05$

Se obtuvo una correlación significativa y fuerte —casi perfecta—, entre el espectro del Azul Maya sintético 1 % y el espectro del Azul Maya sintético 10 %, indicando así que independientemente de la cantidad de añil, la técnica de análisis termogravimétrico detecta en los mismos intervalos de temperatura las pérdidas de masa para los dos pigmentos.

Figura 39. Comparación entre los espectros obtenidos por TGA de los azules maya sintético 1 y 10% con tratamiento

En la figura 40, se muestra la comparación de los análisis termogravimétrico realizados a los distintos materiales empleados en esta investigación, es clara la relación existente entre los espectros de los azules maya con el espectro de la paligorskita, independientemente de que el pigmento haya sido sometido a un tratamiento. La única diferencia perceptible es la pérdida de masa debido a la descomposición, que sufre el Azul Maya 10 % a partir de 800 °C.

Figura 40. Comparación entre los espectros de los cuatro materiales empleados

Para conocer las diferencias y similitudes que se observan al hacer la comparación de los análisis fotoacústicos entre los dos azules maya sintéticos —figura 41— se empleó una correlación de Pearson con un nivel de significancia de 0.05, dividiendo la gráfica en tres intervalos:

Primer intervalo: ambiente a 310 °C $r(54) = 0.534$, $p \leq 0.05$

Se encontró una correlación significativa y moderada entre la pérdida del agua zeolítica y la primer agua coordinada, aunque este último cambio se nota mucho más definido en el Azul Maya con mayor cantidad de añil.

Segundo intervalo: 315 a 600 °C $r(58) = 0.311$, $P \leq 0.05$

La correlación en este intervalo de temperatura es significativa, y su grado de correlación es entre moderado y débil, debido a que el cambio estructural detectado en este intervalo se observa como un solo pico bien definido en el espectro del pigmento con menor contenido de añil, curva negra, mientras que en el espectro del Azul Maya sintético con mayor contenido de añil ocurren dos cambios en vez de uno, curva azul.

Estos resultados podrían generar la hipótesis de que a mayor cantidad de añil empleado para producir el Azul Maya sintético es mucho más clara la separación entre la sublimación del colorante y la pérdida de la segunda agua coordinada en el pigmento, lo cual es razonable.

Tercer intervalo: 700 a 1000 °C $r(60) = 0.180$, $P > 0.05$

Por último, en el ultimo intervalo de temperatura (el cual representa la descomposición del pigmento) se encontró una correlación no significativa, debido a que en el espectro de color azul dicha descomposición se aprecia mucho más ruidosa

—con mayor cantidad de picos—, esto debido, evidentemente al mayor contenido del material natural y orgánico (añil).

Figura 41. Comparación entre los espectros fotoacústicos de los azules maya sintético 1 y 10 % con tratamiento

En la figura 42 se muestran los espectros fotoacústicos de la paligorskita y los azules maya sintéticos con distintas relaciones, observándose las dos diferencias más claras mencionadas anteriormente, primero, los dos picos observados en el espectro de color rosa —con mayor cantidad de añil— entre 400 y 600 °C, y segundo, la mayor cantidad de picos que se observa en el descomposición del azul Maya sintético al 10 %.

Figura 42. Comparación entre los espectros fotoacústicos de la paligorskita y los azules maya 1 y 10 % con tratamiento

En la figura 43 se muestra el resultado del análisis fotoacústico del añil y el Azul Maya (con distintos porcentajes de colorante), en la cual se aprecia que el añil —curva naranja— presenta dos cambios estructurales (los cuales se deben a la sublimación del

colorante) entre 200 y 400 °C. Al observar el espectro del Azul Maya sintético con mayor cantidad de añil, se piensa que este cambio (sublimación) en el colorante se observa recorrido algunos grados hacia la derecha (entre 360-550 °C), lo cual se podría explicar por la estabilidad que se genera durante el tratamiento térmico en el Azul Maya sintético por el enlace que se forma entre el oxígeno carbonilo del dehydroindigo y la superficie de Al^{3+} de la red Si-O en la paligorskita.

Figura 43. Comparación entre los espectros fotoacústicos del añil y los azules maya 1 y 10% con tratamiento

Por último, en la figura 44 se muestra la comparación entre los cambios estructurales detectados para cada uno de los materiales —paligorskita, Azul Maya 10% sin tratamiento, Azul Maya 1 y 10 % con tratamiento— analizados en esta investigación, donde destaca la gran variedad de picos de distintas amplitudes que se observan en el espectro del Azul Maya sintético sin tratamiento, lo cual se debe a dos razones: primero, a la alta sensibilidad de la técnica al detectar todas las impurezas que contienen la arcilla y el colorante, y segundo, la mezcla entre la arcilla y el colorante fue simplemente mecánica, y se produce una reacción química con el añil durante la prueba. Aun así, los picos característicos del pigmento se observan en el espectro fotoacústico del azul maya sintético sin tratamiento.

Figura 44. Comparación entre los cuatro espectros fotoacústicos realizados a los distintos materiales empleados en esta tesis

CAPÍTULO 5

DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES

Debido a las distintas investigaciones que se han realizado con la técnica fotoacústica [44,45, 46, 39, 57,58] en la caracterización de materiales, se ha generado la hipótesis de que existen reacomodos en la estructura antes y después de los cambios estructurales detectados en el material analizado, es por esta razón que en las gráficas fotoacústicas mostradas en el capítulo anterior de la presente investigación se observan series de picos en el intervalo de temperatura donde ocurren los cambios estructurales característicos de cada material analizado.

Paligorskita

Los resultados obtenidos en esta investigación con la técnica de análisis termogravimétrico son similares a los encontrados por otros autores [56,59,60] confirmando así que la arcilla traída del estado de Yucatán se trata de paligorskita (Sakalum). Ésta presenta tres cambios principales al calentarse: el primero, se debe a la pérdida del agua zeolítica, el segundo, representa la pérdida de la primer agua coordinada y el tercero, el cual responde a la pérdida de la segunda agua coordinada.

En el espectro fotoacústico de la paligorskita no se observa con claridad la pérdida de la segunda agua coordinada, concluyendo así que esta pérdida no produce grandes cambios estructurales en el material, sin embargo éste resultado deriva nuevas preguntas de investigación, como lo son: ¿realmente no involucra un cambio estructural la pérdida de la segunda agua coordinada?, si es así, ¿Cómo se encuentra ligada a la estructura de la arcilla?, ¿otros tipos de paligorskita presentan las mismas características?

Añil

El análisis fotoacústico mostrados en la figura 9, revela dos hallazgos importantes, primero, existe un pico bien definido y una serie de picos en el intervalo de temperatura entre 200 y 400 °C, segundo, la descomposición del colorante inicia en 510 °C, estos resultados coinciden con los encontrados por las distintas investigaciones [6, 56,61]. Con esto, se concluye que el primer pico bien definido se debe a la sublimación del índigo, mientras que la siguiente serie de picos son el resultado de la sublimación del dehydroindigo [62]. Dicha conclusión genera distintas preguntas de investigación las cuales podrán responderse en futuros trabajos: ¿el primer pico bien definido se debe realmente solo a la sublimación del índigo?, ¿la serie de picos encontrada es el resultado de la sublimación del índigo y dehydroindigo?

Azul Maya sintético

Distintos autores [56,60,10,6] han reportado que los cambios que ocurren en el Azul Maya sintético al ser calentado desde temperatura ambiente hasta 1000 °C son muy similar a los cambios que se observan en el espectro de la arcilla al ser sometida al mismo incremento de temperatura, indicando así que no se observan los cambios del índigo en el espectro del Azul Maya sintético.

En la presente investigación con el empleo de la técnica fotoacústica se cree haber detectado al índigo en el espectro del Azul Maya sintético, para lo cual se compararon los resultados del análisis fotoacústico del Azul Maya sintético (distintas relaciones) contra los de la paligorskita los cuales se observan en las figuras 20 y 30 respectivamente. Se encuentra que para las dos comparaciones existe una relación en los cambios estructurales encontrados en la pérdida del agua zeolítica y la primer agua coordinada (25-310 °C), no así para la pérdida de la segunda agua coordinada (315-600 °C), donde se observa un pico bien definido en el espectro del Azul Maya sintético 1 % a diferencia de dos series de picos que se observan en el Azul Maya sintético 10 %, por último, en la descomposición del Azul Maya sintético 1 % se observa una menor cantidad de picos con respecto a los observados en los espectros de la paligorskita y Azul Maya sintético al 10 %. Véase la tabla 1.

Intervalo de Temp.	25 - 310 °C	315-600 °C	600 - 1000 °C
Azul Maya 1%	Pérdida de agua zeolítica, y primer agua coordinada	Pérdida de segunda agua coordinada (un pico)	Descomposición (poca cantidad de picos)
Azul Maya 10%	Pérdida de agua zeolítica y primer agua coordinada	Pérdida de segunda agua coordinada (dos picos)	Descomposición (gran cantidad de picos)

Tabla 1. Cambios estructurales detectados en el azul maya sintético por medio de la técnica fotoacústica

Esta información lleva a tres conclusiones importantes:

- 1.- Independientemente de la cantidad de añil que se emplee para realizar el Azul Maya sintético, por debajo de 300 °C se observan solo los cambios estructurales de la arcilla.
- 2.- Cuando se emplea mayor cantidad de añil para la producción del Azul Maya sintético, la técnica fotoacústica detecta la sublimación del colorante y la pérdida de la segunda agua coordinada de la arcilla, esto es, es capaz de revelar los cambios estructurales del colorante en el espectro del pigmento, un hallazgo muy interesante, ya que las distintas técnicas de caracterización que han empleado los distintos investigadores [6,16,17,20,25,24,23] no han logrado observar dicho comportamiento. A partir de estos resultados distintas preguntas de investigación han surgido, como: ¿la primera serie de picos se debe a la sublimación del índigo y la segunda a la pérdida de

la segunda agua coordinada o viceversa?, ¿Con cuánta cantidad de añil en la producción del Azul Maya sintético se empieza a observar la sublimación del colorante en el espectro fotoacústico del Azul Maya?

3.- La descomposición del pigmento es detectado con mucha mayor intensidad en el Azul Maya sintético al 10%, debido a que la técnica fotoacústica es capaz de observar conjuntamente la descomposición del índigo y la paligorskita.

De acuerdo con las investigaciones realizadas por distintos autores, el comportamiento que más se asemeja al Azul Maya original es aquel que tiene un mayor porcentaje de añil [6].

La correlación de Pearson empleada en esta tesis para conocer la covarianza que existe entre los cambios estructurales detectados con la técnica fotoacústica entre la paligorskita y los dos azules maya sintéticos no se había empleado en ninguna investigación previa, la información que se consiguió con dicha correlación llevo a obtener las siguientes conclusiones:

1.- Por debajo de 300 °C, los espectros del Azul Maya sintético al 1 % y Azul Maya sintético al 10 % son muy similares al de la paligorskita, esto es, solo se observa en los espectros de los Azules Maya sintéticos los cambios estructurales pertenecientes a la paligorskita, los cuales son la pérdida del agua zeolítica y primera agua coordinada.

2.- En el intervalo de temperatura entre 315 y 600 °C se observa un pico bien definido en el espectro del Azul Maya sintético al 1 % y una serie de picos en el espectro del Azul Maya sintético al 10 %, por lo cual se concluye que la técnica es capaz de detectar la sublimación del colorante con la restricción de que se emplee una cantidad del 10% de índigo en la preparación del pigmento.

3.- En el intervalo de temperatura de entre 700 y 1000 °C se observa una mayor cantidad de picos en el espectro del Azul Maya sintético al 1 % debido a que la técnica es tan sensible que es capaz de detectar la descomposición del colorante, añil, conjuntamente con la descomposición de la arcilla, la paligorskita.

La correlación realizada a los resultados de los análisis fotoacústicos, lleva a la conclusión de que la técnica fotoacústica —debido a su alta sensibilidad— es capaz de detectar la sublimación y descomposición del añil o colorante en el espectro del Azul Maya sintético, situación que distintas técnicas empleadas en el estudio del Azul Maya sintético no habían conseguido detectar.

Al realizar la correlación de los resultados obtenidos en el análisis termogravimétrico entre el Azul Maya sintético 1 % y la paligorskita, es clara la relación existente entre las

pérdidas de masa detectadas para ambos, notándose así que en el espectro del pigmento, no se observan los cambios estructurales característicos del colorante, con lo cual se concluye que la técnica termogravimétrica no detecta al índigo —al menos con las proporciones empleadas al producir el Azul Maya sintético.

En la correlación realizada a los espectros de la arcilla y el Azul Maya sintético al 10 % se obtuvo una correlación significativa y fuerte, debido a que los cambios estructurales detectados en el Azul Maya sintético se encuentran en el mismo intervalo de temperatura que aquellos detectados en la arcilla, concluyendo que de igual forma que para la correlación del Azul Maya sintético al 1 % y la paligorskita, no se observan los cambios estructurales característicos del índigo en el espectro del Azul Maya sintético.

En la correlación entre los espectros de los Azules Maya sintéticos con distintas relaciones, se obtuvo una correlación significativa y casi perfecta, por lo cual se concluyen dos cosas: a) independientemente de la cantidad de añil que se emplee para la preparación del Azul Maya sintético la técnica termogravimétrica detecta en el mismo lugar los mismos cambios estructurales para los dos pigmentos, b) a pesar de haber empleado distintas proporciones de añil en la preparación del Azul Maya sintético, la técnica termogravimétrica solo es capaz de detectar los cambios estructurales de uno de los elementos que conforman al Azul Maya sintético —esto es, solo la paligorskita.

Finalmente, para responder a las nuevas preguntas de investigación que se generaron a consecuencia de los resultados obtenidos en este trabajo, se necesitará analizar al Azul Maya sintético con distintos porcentajes de índigo en su preparación, y a su vez analizar con la técnica fotoacústica algunas muestras de Azul Maya original.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] H. E. Merwin, in: H.E. Morris, J. Charlot, A.A. Morris (Eds.) *The Temple of the warriors at Chichen-Itza, Yucatan*, 406, Carnegie Institution of Washington, DC, USA, 356 (1931) .
- [2] T. Von Saftschenkow, K. Verh, Gesamt. Miner., St. Petersburg, Zap. Imp. Miner.Obsh.Ch, 30, 102-104 (1862).
- [3] R. H. S. Robertson, *Classical Rev.* 12, 132 (1963).
- [4] A. Brongniart, *Traité élémentaire de mineralogie.* 1, (1807).
- [5] G. Friedel, *Bull. Soc. Fr. Minér. Cristallogr.* 24, 12-14 (1901).
- [6] L. A. Polette, F. S. Manciau, B. Torres, M. A. Jr, R. R. Chianelli, *Journal of Inorganic Biochemistry*. 101, 1958-1973 (2007).
- [7] W. F. Bradley, *American Mineralogist*. 25, 405-410 (1940).
- [8] J. E. Chisholm, *Canadian Mineralogist*. 28, 329-339 (1990).
- [9] J. Dean, *Lange's Handbook of Chemistry*, Mc-GrawHill Book Company, 1973.
- [10] C. R. Valerio, *De Bonampak al Templo Mayor. EL Azul Maya en Mesoamérica*, Colección América Nuestra, Siglo XXI editores, 1993.
- [11] R. J. Gettens, *American Antiquity*. 27, 645-646 (1962).
- [12] B. Hubbard, W. Kuang, A. Moser, G. A. Facey, C. Detellier, *Clays and Clay Minerals*. 51, 318-326 (2003).
- [13] H. Van Olphen, *Science*. 154, 645-646 (1966).
- [14] G. Chiari, R. Giustetto, G. Ricchiardi, *European Journal of Mineralogy*. 15, 21-23 (2003).
- [15] R. Kebler, R. Masschelein-Kleiner, J. Thissen, 12, 41-56, (1967).
- [16] E. Fois, A. Gamba, A. Tilocca, 57, 263-272 (2003).

- [17] M. S. del Río, P. Martinetto, C. Solís, C. R. Valerio, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*. 249, 628-632 (2006).
- [18] L. A. Polette, G. Meitzner, M. J. Yacaman, R. R. Chianelli, *Microchemical Journal*. 71, 167-174 (2002).
- [19] M. S. del Río, P. Martinetto, A. Somogyi, C. Reyes-Valerio, E. Dooryhée, N. Peltier, L. Alianelli, B. Moignard, L. Pichon, T. Calligaro, J.-C. Dran, *Spectrochimica Acta Part B: atomic spectroscopy*. 59, 1619-1625 (2004).
- [20] P. Vandenabeele, S. Bodé, A. Alonso, L. Moens, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 61, 2349-2356 (2005).
- [21] A. de Ita, L. G. Flores, *1ra Reunión Iberoamericana Siemens de usuarios de Rayos X*, Cancún, Quintana Roo, México, Noviembre, 1995.
- [22] R. J. Gettens, *American Antiquity*. 7 (1962).
- [23] M. S. del Río, P. Martinetto, C. R. Valerio, E. Dooryhée, M. Suarez, *Archaeometry*. 48, 115-130 (2006).
- [24] A. Dean, *American Antiquity*. 42, 575-582 (1977).
- [25] M. J. Yacamán, L. Rendón, J. Arenas, M. C. Serra-Puche, *Science*. 273, 223-225 (1996).
- [26] M. Sanchez del Río, A. Sodo, S. Eeckhout, T. Neisius, P. Martinetto, E. Dooryhée, C. Reyes Valerio, *Nuclear Instruments and Methods in physics research section B*. 238, 50-54, (2005).
- [27] P. Vandenabeele, L. Moens, *The Analyst*. 128, 187-193, (2003).
- [28] R.C. Mackenzie, *Differential Thermal Analysis*, ed. Academic Press London, 20. 553-573 (1970).

- [29] A.G. Bell, Am. J. Sci. **20**, 305-324 (1880).
- [30] A.G. Bell. Philos Mag. **11**(5), 510 (1881).
- [31]Y.H. Pao, Academic Press. N.Y. (1977).
- [32] A. Rosancwaig, J. Willey N.Y. (1980).
- [33]R.M.White, J. Appl. Phys. **34**, 3359 (1963).
- [34] L.R.F Rose, , J. Acoust. Soc. Am. **75**, 723 (1984).
- [35] C.B. Scruby, T.J. Dewhurst, S.B. Palmer, J. Appl Phys. **34**, 6210 (1980).
- [36] W. Jackson, N. M. Amer, J. Appl Phys. **51**-6, 3343 (1980).
- [37] A.C. Tam, Reviews of Modern Physics. **58**, 2 (1988).
- [38] J. Exebarria, S. Uriarte, J. Fernández, M.J. Tello, A. Gómez-Cuevas, J. Phys Solid State. **17**, 6601 (1984).
- [39] R. Castañeda Guzmán, Análisis de Transiciones de Fase en Materia Condensada por Fotoacústica de Láser Pulsado, Tesis Doctoral. UNAM, México D.F. , 2002.
- [40]A.Pérez, R. Castañeda, C. Oliva, A. Esparza, S. J. Pérez, *AppliedPhysicsA*. 100, 313-315 (2010).
- [41] R. Castañeda, M. Villagrán, J.M. Saniger, *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y vidrio*.38, 439-442 (1999).
- [42] R. Castañeda, M. Villagrán, A. R. Sandoval, *SPIE-Int. Soc. Opt. Eng. Proceedings of Spie - The International Society for Optical Engineering*. 3572, 327-330 (1999).
- [43] R. Castañeda, M. Villagrán, J. M. Saniger, O.Pérez, *Applied Physics Letters*. 73, 623-625 (1998).
- [44]R. Castañeda Guzmán, Fotoacústica aplicada al estudio de transiciones de fase en materia condensada: transiciones de fase estructurales en cerámicas ferroeléctricas, Tesis de Maestria, UNAM, México D.F., 1997.
- [45]R. Castañeda Guzmán, M. Navarrete Montesino, M. Villagrán, SOMI XIII Congreso de Instrumentación, Ensenada B. C., México, Octubre de 1998.

- [46] R. Castañeda Guzmán, M. Navarrete Montesinos, M. Villagrán Muniz, SOMI XIV Congreso de Instrumentación, Tonantzintla, Puebla, México, Octubre de 1999.
- [47] B. Castagnede, T. Jenkins, W. Saschse, J. Baste, J. Appl. Phys. **67**, 2753-2761 (1990).
- [48] B. Castagnede, K. Kim, W. Sachse, M. O. Thomson, J. Appl. Phys. **99**, 150-157 (1991).
- [49] Degtyar, S. I. Rokhlin, J. Acoust. Soc. Am, **102**(6), 3458-3466 (1997).
- [50] R. F. Spayer, Thermal Analysis of Materials. Marcel Dekker, editor. INC. New York. (1994).
- [51] International Confederation for Thermal Analysis (ICTA) Nomenclature Committee Report (1975).
- [52] F. Paulik, J. Paulik, L. Erdey, Z. Anal. Chem, **160**, 241(1958).
- [53] W. Wendlandt, John Wiley and Sons, Inc. New York, **19** (1974).
- [54] T. Daniels, Thermal Analysis, edkogan, **53** (1973).
- [55] C.K.N. Patel, A.C. Tam, Rev. Mod. Phys. **53**, 517-550 (1981).
- [56] A. de Ita, Instituto politécnico nacional, Tesis de maestría, México D.F., 1977.
- [57] S.J. Perez Ruiz, S. Alcantáralniesta, P.R. Hernandez, R. Castañeda Guzman "Sound speed resolved by photoacoustic technique", revista mexicana de física **53**(3), 213-217 (2007).
- [58] R. Castañeda Guzman, M. Villagran-muniz, J.M: SAniger-Blesa, S.J. Pérez-Ruiz, Applied physics letters, **77**, 19 (2000).
- [59] S. Ovarlez, F. Guilieri, F. Delamare, N. Sbirrazzuoli, A. M. Chaze, *Microporous and Mesoporous Materials*, **142**, 371 -380 (2011).
- [60] M. Suárez, E. García - Romero, *Applied clay science*. **31**, 154-163 (2006).
- [61] G. Manikandan, J. Jayabharathi, G. Rajarajan, V. Thanikachalam, *Journal of King Saud University - Science*, doi: 10.1016/j.ksus.2011.04.002. 2011.

[62] A. Domenéch, M.T. Doménech-Carbó, P.Vázquez de Agredos, *Phy. Chem. B.* 110 6027-6039 (2006).