



Benemérita Universidad Autónoma de Puebla

Facultad de Ciencias Físico Matemáticas

**Propiedades Físicas y Caracterización de Materiales
Compósitos Usados en la Arquitectura de Tierra**

Tesis presentada al

Posgrado en Ciencias (Física Aplicada)

Como requisito parcial para la obtención del grado de

Maestría en Ciencias (Física Aplicada)

Por

Luz Aurora Solís Sánchez

Asesorada por

Dr. Martín Rodolfo Palomino Merino

Dra. Nora Ariadna Pérez Castellanos

Puebla, Pue. Julio 2024



Benemérita Universidad Autónoma de Puebla
Facultad de Ciencias Físico Matemáticas

**Propiedades Físicas y Caracterización de Materiales
Compósitos Usados en la Arquitectura de Tierra**

Tesis presentada al
Posgrado en Ciencias (Física Aplicada)

Como requisito parcial para la obtención del grado de
Maestría en Ciencias (Física Aplicada)

Por
Luz Aurora Solís Sánchez

Asesorada por
Dr. Martín Rodolfo Palomino Merino
Dra. Nora Ariadna Pérez Castellanos

Puebla, Pue. Julio 2024

Título: Propiedades Físicas y Caracterización de Materiales Compósitos Usados en la Arquitectura de Tierra.

Estudiante: Luz Aurora Solís Sánchez.

COMITÉ TUTORIAL

Dr. José Eduardo Espinosa Rosales

Presidente

Dr. Agustín Serrano Ricardo

Secretario

Dra. Daniela Reggio

Vocal

Dra. Nora Ariadna Pérez Castellanos

Asesora Externa

Dr. Martín Rodolfo Palomino Merino

Asesor Interno

Debes amar la arcilla
que va en tus manos.

Debes amar tu arena
hasta la locura.

Y si no,
no la emprendas que será en vano.

Sólo el amor
alumbra lo que perdura,
sólo el amor
convierte en milagro el barro.

Debes amar el tiempo
de los intentos.

Debes amar la hora
que nunca brilla.

Y si no,
no pretendas tocar lo yerto.

Sólo el amor
engendra la maravilla,
sólo el amor
consigue encender lo muerto.

José Martí

Agradecimientos

Le agradezco a mis asesores: la Dra. Nora Ariadna Pérez Castellanos y el Dr. Martín Rodolfo Palomino Merino por brindarme su apoyo, guía y motivación durante la maestría. Agradezco también a la Dra. Daniela Reggio, por fungir como mentora, amiga y ejemplo a seguir. Así mismo, al Dr. José Eduardo Espinosa Rosales por su dedicación al impartir clases, por su apoyo para poder participar en el Congreso Internacional de Investigación en Materiales (IMRC) y por compartirme algunas de sus experiencias en la vida académica.

Esta tesis se realizó gracias al apoyo de la beca otorgada por el Consejo Nacional de Humanidades, Ciencias y Tecnologías (CONAHCYT) por medio del Programa Nacional de Posgrados de Calidad (PNPC) al cual pertenece el Posgrado en Ciencias (Física Aplicada) de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla.

Un agradecimiento especial al personal de los laboratorios donde se realizaron los análisis aquí expuestos. Muchas gracias a los técnicos e investigadores que me compartieron sus conocimientos, sus equipos y su paciencia. Sin su apoyo, esta investigación no hubiese sido posible:

1. Laboratorio Nacional de Ciencias para la investigación y Conservación del Patrimonio Cultural (LANCIC) con el apoyo técnico del Dr. Alejandro Mitrani. Le agradezco además al Dr. José Luis Ruvalcaba Sil por mostrarme esta maravillosa disciplina que combina a la ciencia con el patrimonio, y por recibirme para participar en cursos y prácticas durante la licenciatura.
2. Laboratorio de cristalofísica y materiales naturales del Instituto de Física de la UNAM, con el apoyo del Dr. Lauro Bucio Galindo y al técnico académico Edilberto Hernández Juárez.
3. Laboratorio del Instituto de Física Ing. Luis Rivera Terrazas, con el apoyo técnico de la Dra. Laura Elvira Serrano de La Rosa para los análisis de fotoluminiscencia, Raman y espectroscopía UV-VIS, así como también al Dr. Rutilo Silva González por su apoyo con SEM.
4. Laboratorio de caracterización espectroscópica del ICUAP con el apoyo del Q.F.B. Kevin Galindo Herrera. Gracias por hacer más amena la experiencia de investigación.
5. La prueba de resistencia a la compresión mecánica se realizó en el área de Geociencias Aplicadas de la Dirección de Innovación y Transferencia del Conocimiento con el apoyo del M.C. Ignacio Muñoz Máximo y el Técnico de laboratorio Adolfo Pérez Aca.

Dedicatoria

Este logro no habría sido posible sin el apoyo incondicional de mis padres: Marisela y Julio, y mis hermanos, Julio y Andrés, que siempre hicieron su mejor esfuerzo por cuidarme, educarme, y sobre todo darme el ejemplo, no solo de lo que es ser un buen profesor, sino también un buen ser humano que lucha por superarse constantemente. Todos los días les agradezco de corazón y, aun así, creo que nunca llegaré a expresarles del todo mi profundo respeto, admiración, y el infinito amor que tengo hacia ellos y que abarca todo. Este logro se los dedico con todo mi amor.

Un agradecimiento honorífico a mis abuelas y todas las mujeres de mi familia: tías abuelas, tías, primas, sobrinas y amigas que se han vuelto hermanas. Pienso en todas ustedes constantemente con cariño y aunque estemos lejos, este logro es también de todas ustedes y las que han estado antes de nosotras.

A Emi, que con su motivación, apoyo y amor ilumina mis días y hace todo más llevadero. Sin ti, este camino habría sido, sin duda, mucho más difícil.

Agradezco con cariño a la señora Margarita Farrera, actual dueña de la hacienda Macuilapa, y a su familia, por recibirnos con los brazos abiertos en su casa y dejarme obtener las muestras para esta tesis.

Por último, pero no menos importante, esta investigación busca honrar y conmemorar las vidas de las y los originarios zoques que erigieron estas haciendas, en medio de un torbellino arrollador de esclavitud, así como también fungir como signo de gratitud a los pueblos indígenas en Chiapas: estas personas son los verdaderos maestros de los que debemos aprender a resistir y luchar.

Índice General

RESUMEN	16
INTRODUCCIÓN.....	17
ANTECEDENTES	20
<i>El adobe como material compuesto.....</i>	<i>20</i>
<i>Objeto de Estudio.....</i>	<i>21</i>
<i>Contexto Geológico.....</i>	<i>24</i>
<i>Planteamiento del problema.....</i>	<i>25</i>
<i>Hipótesis.....</i>	<i>26</i>
<i>Objetivos.....</i>	<i>27</i>
CAPÍTULO I. METODOLOGÍA DE CARACTERIZACIÓN.....	28
<i>Complementariedad de las técnicas empleadas en la Metodología.....</i>	<i>29</i>
CAPÍTULO II. FUNDAMENTOS TEÓRICOS DE LAS TÉCNICAS ANALÍTICAS	36
ANÁLISIS MINERALÓGICO & ELEMENTAL	36
<i>Difracción de Rayos X (XRD)</i>	<i>36</i>
<i>Termogravimetría (TGA) y Análisis de Calorimétrico Diferencial de Barrido (DSC).....</i>	<i>40</i>
<i>Fluorescencia de Rayos X (XRF).....</i>	<i>44</i>
<i>Espectrometría de Energía Dispersiva (EDS).....</i>	<i>47</i>
<i>Emisión de Rayos X Inducido por Partículas (PIXE)</i>	<i>47</i>
ANÁLISIS ESPECTROSCÓPICO.....	50
<i>Espectroscopía de Reflectancia Difusa (DRS).....</i>	<i>50</i>
<i>Fotoluminiscencia (PL).....</i>	<i>55</i>
<i>Espectroscopía Vibracional de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR).....</i>	<i>57</i>
<i>Espectroscopía Vibracional Raman</i>	<i>61</i>
ANÁLISIS MICROSCÓPICO.....	63
<i>Microscopía Estereoscópica</i>	<i>63</i>
<i>Microscopio Electrónico de Barrido (SEM)</i>	<i>63</i>
CAPÍTULO III. PROPIEDADES DEL ADOBE.....	66
<i>Granulometría.....</i>	<i>66</i>
<i>Límites de Atterberg.....</i>	<i>67</i>
<i>Sistema de Clasificación Unificado del Suelo (USCS).....</i>	<i>68</i>
<i>Colorimetría</i>	<i>70</i>
CAPÍTULO IV. RESULTADOS.....	71
ANÁLISIS MINERALÓGICO & ELEMENTAL	71
<i>Difracción de Rayos X (XRD)</i>	<i>71</i>
<i>Termogravimetría y Análisis de Calorimetría Diferencial de Barrido (TGA-DSC).....</i>	<i>74</i>
<i>Fluorescencia de Rayos X (XRF).....</i>	<i>79</i>
<i>Espectrometría de Energía Dispersiva (EDS).....</i>	<i>81</i>
<i>Emisión de Rayos X Inducida por Partículas (PIXE)</i>	<i>84</i>
ANÁLISIS ESPECTROSCÓPICO.....	88
<i>Espectroscopía de Reflectancia Difusa (DRS).....</i>	<i>88</i>

<i>Fotoluminiscencia (PL)</i>	94
<i>Espectroscopía Vibracional de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR)</i>	101
<i>Espectroscopía vibracional Raman</i>	104
ANÁLISIS MICROSCÓPICO	108
<i>Microscopía Estereoscópica</i>	108
<i>Microscopio Electrónico de Barrido (SEM)</i>	109
PROPIEDADES DEL ADOBE	112
<i>Granulometría</i>	112
<i>Límites de Atterberg</i>	114
<i>Sistema de Clasificación Unificado del Suelo (USCS)</i>	114
<i>Colorimetría</i>	116
CAPÍTULO V. EXPERIMENTOS DE CONDUCTIVIDAD TÉRMICA & RESISTENCIA MECÁNICA	117
<i>Conductividad Térmica</i>	117
<i>Resistencia a la Compresión Mecánica</i>	120
CAPÍTULO VI. DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS	130
CAPÍTULO VII. CONCLUSIONES	134
BIBLIOGRAFÍA	137

Resumen

En esta investigación se estudia al adobe y la argamasa (o mortero), considerándolos como materiales compósitos, que son una combinación de dos o más materiales que resultan en una mejora de las propiedades de la mezcla. Se estudian dos muestras de adobe de distintas temporalidades (siglo XVII y XIX), así como una muestra de argamasa (siglo XIX), procedentes de la Hacienda Macuilapa, la cual es una de las más antiguas del Valle de Cintalapa, Chiapas.

Se realizaron análisis elementales como fluorescencia de rayos X (XRF), espectroscopía de energía dispersiva (EDS) y espectroscopía de rayos X inducida por partículas (PIXE). Posteriormente, se realizaron análisis mineralógicos utilizando difracción de rayos X en polvo (XRD). Estos resultados se complementaron con el análisis termogravimétrico (TGA) y la calorimetría diferencial de barrido (DSC) para identificar los eventos endotérmicos y exotérmicos de algunos minerales presentes en el adobe, asociándolos con sus respectivas pérdidas de peso. Para realizar un análisis microscópico de estos materiales se llevó a cabo la microscopía estereoscópica y microscopía electrónica de barrido (SEM). También se realizó la espectroscopía de Reflectancia Difusa (DRS), para la identificación de óxidos de hierro y caracterizar las bandas prohibidas del material, usando la Teoría de Kubelka Munk. Se analizaron los espectros de fotoluminiscencia (PL) para identificar compuestos en fases amorfas, y espectroscopías vibracionales como la espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) y Raman para complementar la caracterización, identificando las vibraciones asociadas a las moléculas orgánicas y grupos funcionales presentes.

Para profundizar en las propiedades del material, se realizaron análisis de tamaño de grano (granulometría) y se encontraron los límites líquidos y plásticos de los adobes (límites de Atterberg) para clasificar el tipo de suelo usado como materia prima. También se analiza el color para relacionarlo con las fases mineralógicas y sus propiedades ópticas. Además, se realizó un diseño experimental y un prototipo para evaluar la conductividad térmica del adobe y su resistencia mecánica, evaluando la modulación de estas propiedades del adobe al modificar su composición mineralógica con el uso de soluciones alcalinas. Este proyecto consiste en realizar una caracterización rigurosa del adobe, investigando a profundidad su composición elemental y mineralógica, y relacionar esta información con sus propiedades térmicas, ópticas y mecánicas para proponer mejoras.

Palabras clave: Materiales compósitos, adobe, arquitectura de tierra, caracterización.

Introducción

El adobe y la argamasa (también conocida como mortero) son elementos constructivos que forman parte de un sistema constructivo tradicional cuya materia prima es el suelo. Según la Sociedad Americana de Ciencias del Suelo (SSSA) [1], el suelo es la capa mineral y/u orgánica superficial de la tierra que ha experimentado algún grado de meteorización física, biológica y química. A su vez, el suelo se conforma por distintas fracciones granulométricas: arena gruesa, arena fina, limos y arcillas. Estos materiales se mezclan con agua y, en el caso del adobe, se vierten en moldes de madera para formar bloques que posteriormente son secados al sol por una duración de no menos de 15 días. Cuando la tierra no es apropiada para usarse en construcción, se emplean modificadores para mejorar las propiedades finales, como la paja, que disminuye la contracción y fracturas de la tierra después de su secado [2]. Por otro lado, la argamasa o mortero tiene dos funciones principales, que son recubrir a los muros de adobe para protegerlos de la intemperie (lo que se conoce como acabado), y unir a los bloques de adobe, es decir, como junta. Al igual que el adobe, su materia prima es el suelo, pero suelen añadirle una mayor proporción de arena y cal. Por su forma de elaboración y la alta disponibilidad de la materia prima, el adobe es considerado sustentable; además posee múltiples ventajas, que van desde el ser un excelente aislante térmico debido a su porosidad, como ser un material con el potencial de tener una elevada resistencia estructural y durabilidad.

Existen diferentes sistemas constructivos derivados del suelo, entre los más usados están el bajareque, tapial (o tierra apisonada), el cob, y el adobe. Sin embargo, es de suponerse que el adobe fue de los sistemas más comunes, y a la vez perecederos, de la arquitectura mexicana. La fabricación de adobes era familiar a la tecnología prehispánica, y se continuó durante la Colonia [3]. Estos sistemas constructivos se están estudiando en todo el mundo para mejorar sus propiedades, ya que tienen el potencial de cumplir los requerimientos de sustentabilidad actuales, ya que una vez que se termina la vida útil del suelo como adobe, la materia prima se reintegra al medio ambiente, o se puede usar para la producción de nuevos bloques de adobe. El adobe es un material conformado por diferentes fases tanto cristalinas como amorfas, por lo tanto, es importante estudiar en qué contribuye cada una de estas fases en sus propiedades, al integrar conocimiento de mineralogía con la física de materiales [2].

La investigación tiene como objetivo realizar una caracterización a estos materiales compósitos derivados del suelo, proponiendo una metodología que provea información detallada de los materiales que conforman al adobe y al mortero, abarcando desde lo particular, como su composición elemental y mineralógica, hasta relacionar esto con algunas de sus propiedades, como el color, sus límites líquido y plástico, la granulometría empleada, sus propiedades térmicas y mecánicas.

Los resultados obtenidos constituirán una aportación desde la perspectiva de la física de materiales a la arquitectura de tierra, al proponer una metodología que implemente la aplicación de técnicas no convencionales, tal como la Espectroscopía de Reflectancia Difusa (DRS) para la identificación de óxidos de hierro mediante la Teoría de Kubelka Munk,

además de analizar los valores de las bandas prohibidas del material y cómo estas se pueden relacionar con algunos minerales, comparando con las reportadas en bibliografía. También se analizó la emisión de algunos minerales y fases amorfas presentes en menor concentración mediante la fotoluminiscencia. Cabe resaltar que no se han realizado aún este tipo de investigaciones en la región de Cintalapa, que son indispensables para apoyar y promover el uso de técnicas de construcción moderna usando técnicas tradicionales, priorizando la seguridad y el confort térmico de los habitantes mediante estrategias de estabilización de la arcilla. Esta investigación también amplía la información actual acerca de los datos geológicos y edafológicos de la región y funge como referencia de la materia prima y de la formulación de los adobes en el caso de futuras intervenciones.

Al realizar la caracterización, se busca profundizar en las relaciones entre el procesamiento, composición y microestructura del adobe y el mortero, con algunas de las propiedades que hacen de este material destacable, como su conductividad térmica y su resistencia mecánica. Por lo tanto, se realizó un diseño experimental en el que se modificó la fracción fina del adobe con tres distintos compuestos alcalinos para evaluar sus efectos en estas propiedades, buscando posibles mejoras a las propiedades térmicas y mecánicas del material. En el caso de la conductividad térmica se diseñó un prototipo para cuantificar esta propiedad en el laboratorio. Esta es otra gran aportación al sector de la arquitectura de tierra, puesto que entendiendo cómo estos compuestos alcalinos tienen un efecto sobre la conductividad térmica, es posible realizar un modelo de regresión para la predicción de valores específicos de conductividad térmica y encontrar una mezcla óptima de estos compuestos. Con esta metodología experimental es posible apoyar el desarrollo de estrategias de manufactura específicas para adobes actuales, tomando en cuenta las propiedades del adobe de la región.

El empleo del adobe como material de construcción tiene el potencial para mejorar la problemática situación de vivienda actual, desde un punto de vista económico y ambiental. Alrededor del 30% de la población del mundo vive en construcciones de tierra: aproximadamente el 50% de la población en países en vías de desarrollo, incluyendo la mayor parte de las áreas rurales, y por lo menos 20% de las áreas urbanas marginales. La consolidación del conocimiento acerca de las propiedades del adobe y su comportamiento mecánico va a jugar un papel fundamental en el desarrollo de vivienda sustentable que atienda a las futuras demandas de seguridad estructural [3]. Sin embargo, esto solo es posible a través de la investigación preliminar, empleando metodologías completas, en las que se estudie la relación entre composición, microestructura y propiedades del adobe, buscando implementar cambios y mejoras al material propias del desarrollo científico y tecnológico de la actualidad.

Aunque la existencia de este tipo de edificios históricos puede ser una prueba de que los suelos usados como material de construcción son adecuados, es importante entender que la elección de suelo para una técnica constructiva específica como el adobe, no es casualidad. Para la elaboración del adobe, el suelo se modifica por el ser humano, siendo la experiencia la principal fuente de conocimiento, en otras palabras, las características macroscópicas observadas, como agrietamientos o endurecimiento del suelo en el entorno natural. Sin embargo, este conocimiento se ha perdido gradualmente debido a la sustitución por

materiales actuales, como el cemento y el bloc, que la mayoría de las veces comprometen al ambiente por su forma de elaboración, además de que no ofrecen el confort térmico que los materiales derivados del suelo pueden brindar.

Algunas preguntas de investigación que se plantean son: ¿qué tipo de arcilla se encuentra presente en los adobes y el mortero de esta hacienda colonial?, ¿las características de estas arcillas son favorables para su uso en la construcción?, ¿cuál es la composición y estructura mineralógica de los minerales presentes?, ¿cómo se aglutinan las distintas fracciones granulométricas a nivel de la microestructura?, ¿qué propiedades se derivan de la estructura del mineral?, ¿qué porcentaje de materia amorfa se tiene?, ¿es posible identificar algunas fases orgánicas estudiando los enlaces presentes?, ¿el suelo elegido para la manufactura fue, en efecto, una buena elección para este sitio? Cabe destacar que se busca también analizar la relación de estas características del material con su desempeño en la construcción y sus cualidades térmicas.

Recordemos que el estudio de los materiales empleados en la arquitectura de tierra puede ampliar la perspectiva hacia el uso de materiales sustentables que sean duraderos, si se tiene un conocimiento del material desde varias perspectivas, además de que es posible proponer mejoras de acuerdo a las particularidades geológicas de la región. Además, se plantean cuestiones como los límites de detección, la sensibilidad y la preparación de la muestra para cada técnica de caracterización utilizada, y el papel que tiene cada una como análisis complementario para estudiar al adobe.

La estructura de esta investigación está compuesta por siete capítulos: en el Capítulo I se describe y explica la metodología propuesta y la complementariedad de las técnicas analíticas para el estudio de este tipo de materiales. Posteriormente, en el Capítulo II se profundiza sobre los fundamentos teóricos en los que se basa cada técnica de caracterización. El Capítulo III tiene como fin explicar algunas de las propiedades del adobe relacionándolas con la composición del material, abordándolo desde distintas técnicas analíticas usadas regularmente en otras disciplinas para caracterizar a los suelos, como los análisis granulométricos, límites de Atterberg, la clasificación del tipo de suelo mediante el sistema unificado de clasificación del suelo (USCS), análisis de color (colorimetría). Después, en el Capítulo IV, se presentan los resultados de cada técnica analítica.

En el Capítulo V se describe de manera detallada la metodología experimental y el prototipo que se diseñó para analizar la conductividad térmica del adobe y el modelo de regresión encontrado para realizar predicciones de acuerdo a las mezclas de compuestos alcalinos. Esta metodología se empleó también para evaluar la resistencia mecánica. Finalmente, en los Capítulos VI y VII se presentan la discusión de los resultados, en el que se analiza también si la metodología propuesta fue satisfactoria y qué técnicas son consideradas necesarias para este tipo de investigación y las conclusiones, respectivamente.

Antecedentes

El adobe como material compuesto

Un material compuesto puede definirse como una combinación de dos o más materiales que resultan en una mejora de las propiedades, en comparación con aquellas de sus componentes individuales. A su vez, cada material conserva sus propiedades químicas, físicas y mecánicas. Están constituidos por una matriz y un refuerzo. En la mayoría de los casos, el refuerzo es más fuerte y rígido que la matriz y usualmente son fibras o partículas [4]. Los materiales compuestos han sido utilizados en todo el mundo y a lo largo de nuestra historia, ya sean naturales o hechos por el hombre. Un ejemplo de este tipo de materiales es la madera, la cual es un compuesto que consiste en fibras de celulosa unidas por una matriz de lignina. Los materiales compuestos se han usado por la humanidad desde hace miles de años, como las construcciones hechas por los Sumerios en el año 4900 a.C., que se hicieron con bloques de barro reforzados con paja y secados al sol [4].

Los edificios de adobe tienen muchas ventajas, incluyendo una excelente capacidad para mantener la temperatura interior constante, resistencia al fuego, aislamiento acústico, y una estética cálida y rústica. A pesar de los numerosos beneficios asociados al adobe como material de construcción, y su potencial para mejorar mediante el conocimiento de su composición granulométrica, elemental y mineralógica en relación con sus propiedades mecánicas, térmicas y ópticas, su uso tradicional ha experimentado una disminución gradual. Esta tendencia se atribuye a la creencia generalizada de que el adobe es inseguro, llevando a su sustitución progresiva por materiales y técnicas más modernas. Sin embargo, la mayor parte de los inconvenientes del adobe como material de construcción no se derivan del material en sí, sino de las deficiencias en la materia prima, manufactura y método de construcción. Por lo tanto, al conocer las propiedades y debilidades del material, es posible realizar obras tan eficientes y modernas como las que se hacen con cualquier otro sistema constructivo [5].

En esta investigación se considera al adobe como un material compuesto, pues consiste en una matriz cerámica y un refuerzo de fibras vegetales. Los materiales cerámicos son compuestos sólidos formados por la aplicación de calor, o algunas veces calor y presión, que consisten en al menos dos elementos tales que uno es un no-metal o metaloide y el otro puede ser un metal y otro metaloide. La sílice es también una cerámica, pues combina un metaloide, el silicio, con un no-metal, el oxígeno. Los silicatos son también, por definición, cerámicas. Por la abundancia de oxígeno y silicio en la naturaleza, los silicatos son ubicuos; rocas, polvo, arcilla, lodo, montañas, arena y toda la vasta mayoría de la corteza terrestre se compone por minerales silicatos [6].

Objeto de Estudio

La Hacienda Macuilapa forma parte de un conjunto de 34 haciendas en una zona localizada en la frontera de Chiapas con Oaxaca que se conoce actualmente como el Valle de Cintalapa. El municipio de Cintalapa comprende regiones fisiográficas que forman parte de la Sierra Madre de Chiapas, las Montañas del Norte y la Depresión Central del estado de Chiapas, ya que la mayor parte de su superficie comprende sierras altas escarpadas y solamente dispone de una menor región conformada por valles con lomeríos, casi la totalidad de su territorio se sitúa en la subcuenca del río Cintalapa y la Presa Netzahualcóyotl, así como del río Coatzacoalcos, en la región colindante con el estado de Oaxaca, situación que incrementa la vulnerabilidad de la población ante el embate de los fenómenos naturales, principalmente relacionados con las condiciones geológicas, sísmicas e hidrológicas que prevalecen en la zona [7].



Figura 1. a) Fábrica de Añil (siglo XIX), b) Capilla de la Virgen de Dolores (siglo XVI). Ambas construcciones forman parte de la Hacienda Macuilapa. Fotografía: Arq. Julio César Solís Domínguez.

La importancia de la Hacienda Macuilapa (**Figura 1**), en conjunto con las otras haciendas de la región yace en el hecho de que estas construcciones son testimonio vivo de la colaboración entre constructores hispanos y zoques, que demuestra una excepcional habilidad en el uso eficiente de los materiales locales para edificar nuevos espacios que respondían a la demanda comercial de aquella época [8]. Por lo tanto, estas haciendas, además de ser magníficas respuestas funcionales a las necesidades locales, encierran en cada rincón rastros de la sabiduría milenaria que es producto de ensayos y errores ancestrales, en un esfuerzo de adaptación a un medio ambiente adverso [5].

Esta hacienda se encuentra a 500 m al sur de la carretera Cintalapa-Tapanatepec (latitud: 16.492°, longitud: -93.97°) (**Figura 2**) y está registrada en el Catálogo Nacional de Monumentos Históricos Inmuebles del Instituto Nacional de Antropología e Historia (INAH)

con el número de captura I-0010600119. Por su ubicación geográfica, el municipio de Cintalapa se encuentra sujeto a diversos fenómenos naturales que pueden derivar en una situación de desastre, observando que las contingencias suscitadas en el territorio municipal obedecen de manera preponderante a la actividad sísmica, inundaciones, derrumbes y fallas, que han estado presentes a lo largo de su historia, tanto por su frecuencia, como por los desastres ocasionados [7].

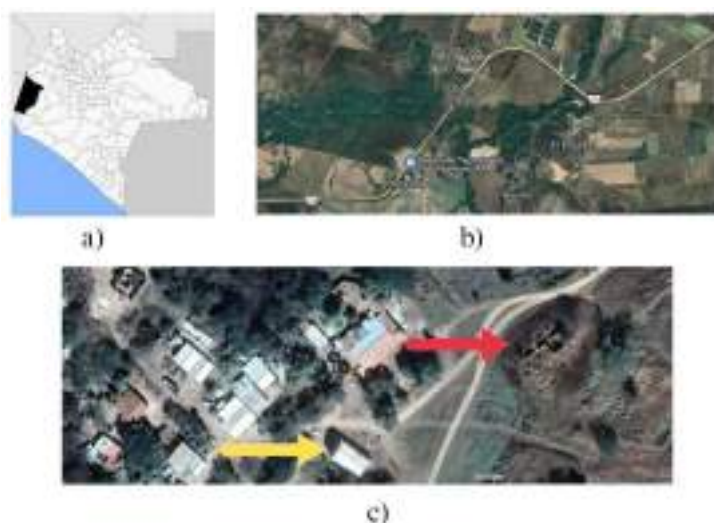


Figura 2. Área de estudio a) Cintalapa de Figueroa, Chiapas. B) Imagen satelital 500 m al sur de la carretera Cintalapa-Tapanatepec (latitud: 116.492°, longitud: -93.97°), c) Hacienda Macuilapa: la fábrica de añil está señalada con una flecha roja mientras que la capilla se encuentra señalada con la flecha amarilla.




Se encuentra en una zona de alta sismicidad debido a la interacción de tres placas tectónicas (la de Cocos, de Norteamérica, y del Caribe), por lo que estas haciendas son susceptibles a sufrir daños estructurales y deterioro. Esta es otra razón por la que es necesario realizar más investigaciones para distintos sitios objetos de estudio, relacionadas con la caracterización del adobe y otros elementos constructivos como el mortero o argamasa, ya que, al ser materiales tradicionales, no es posible estandarizar su elaboración al ser un material proveniente del suelo, que depende de la edafología específica de la región. Por lo tanto, es útil tener un registro previo de datos como la formulación usada, el color y otras propiedades físicas.

Las especificaciones de las muestras estudiadas en esta investigación se resumen en la **Tabla 1**. La muestra A1 se obtuvo de la parte superior de un muro de la Fábrica de Añil (**Figura 1a**), mientras que la muestra A2 corresponde a un adobe reutilizado para la restauración de la antigua la Capilla de la Virgen de Dolores (**Figura 1b**). La muestra A3 es un fragmento de argamasa que fungía como la junta entre los adobes.

La elección de estas muestras se basó en que ambos edificios se encuentran en la Hacienda Macuilapa, pero corresponden a periodos distintos, teniendo al menos tres siglos de diferencia, por lo que se pretende evaluar si se detectan cambios sustanciales en su

composición mineralógica, sus propiedades y formulación. Además, la muestra de mortero fue elegida para estudiar las diferencias entre este elemento constructivo y el adobe. Cabe señalar que, aunque la capilla ha seguido en uso de forma ininterrumpida hasta la actualidad, la fábrica de Añil, se encuentra deteriorada y ha perdido la cubierta de madera, por lo que no fue posible obtener una muestra del mortero que recubría los muros, es decir, el acabado.

Tabla 1. Muestras de adobe y mortero obtenidas de la Hacienda Macuilapa.

Fotografía	Descripción	Medidas (cm)	Peso	Nomenclatura
 <p data-bbox="250 919 511 982">Adobe de la Fábrica de Añil (s. XIX)</p>	<p data-bbox="557 709 699 884">Adobe extraído de la parte superior de un muro.</p>	<p data-bbox="756 779 963 810">26.5 x 16 x 10.5</p>	<p data-bbox="1027 779 1114 810">6.8 Kg</p>	<p data-bbox="1247 779 1287 810">A1</p>
 <p data-bbox="250 1350 511 1413">Adobe de la Capilla (s. XVI)</p>	<p data-bbox="557 1119 699 1360">Adobe reutilizado en restauración de la capilla realizada en 2020.</p>	<p data-bbox="781 1224 938 1255">16 x 14 x 10</p>	<p data-bbox="1027 1224 1114 1255">3.6 Kg</p>	<p data-bbox="1247 1224 1287 1255">A2</p>
 <p data-bbox="277 1801 483 1864">Argamasa de la Fábrica de Añil</p>	<p data-bbox="557 1528 699 1812">Fragmento de mortero usado como junta en la misma sección de muro que A1.</p>	<p data-bbox="805 1654 914 1686">9 x 8 x 3</p>	<p data-bbox="1027 1654 1114 1686">248.6 g</p>	<p data-bbox="1247 1654 1287 1686">A3</p>

Contexto Geológico

Según el Compendio de Información geográfica municipal, en la región de Cintalapa se tiene un suelo aluvial en 3.47%. Por otro lado, la edafología se compone en gran parte de Leptosol (34.03%). Este tipo de suelo se caracterizan por un color oscuro debido al gran contenido de materia orgánica presente (más de 1%), además, contienen elementos como calcio, magnesio, sodio y potasio [9]. Este tipo de suelos no es apto para la construcción. En la región de la Hacienda Macuilapa también hay un porcentaje significativo (23.95%) de suelos de tipo Cambisol, que tienen un pequeño porcentaje de arcilla, materia orgánica, aluminio y compuestos de hierro. Principalmente provienen de depósitos aluviales y su uso es agrícola [9].

Es importante destacar que el 16.35% de la superficie municipal corresponden a suelos tipo luvisol [7]. De acuerdo a las características de los Luvisoles (del latín *luere*, lavar) se encuentran sobre una gran variedad de materiales no consolidados. Por esta razón, poseen un mayor contenido de arcilla de colores rojizos en el subsuelo [10], por lo que es probable que las muestras de adobe correspondan con este tipo de suelo. Por otro lado, los Vertisoles (7.89%) se caracterizan también por su alto contenido de arcillas que se expanden con la humedad y se contraen con la sequía, lo que puede ocasionar grietas en esta última temporada. Esta propiedad hace que, aunque sean muy fértiles, también sean difíciles de trabajar debido a su dureza durante el estiaje y a que son muy pegajosos en las lluvias. Sus colores son negro o gris y café rojizo [7]. Otros suelos que conforman la región son: Regosol (16.97%), Umbrisol (4.31%), Phaeozem (4.10%), Fluvisol (0.74%) y Alisol (0.45%) [11].

Los climas en el municipio son cálido subhúmedo con lluvias en verano, que abarca el 56.57% de la superficie municipal; cálido húmedo, con lluvias en verano presenta el 36.48%; cálido subhúmedo, con lluvias en verano, 14.74%; semicálido húmedo, con lluvias en verano, el 1.43%, y el restante 0.77% corresponde a los climas semicálido subhúmedo, así como templado húmedo. En los meses de mayo a octubre, la precipitación media ocurre entre 800 y 2,300 mm, en tanto que, durante el periodo comprendido entre noviembre y abril, la precipitación media anual registra valores de los 50 a 1000 mm [7].

Si bien en el municipio de Cintalapa no existe estructura volcánica alguna que represente peligro para la población, la presencia, en un radio menor a los 100 Km del volcán Chichonal evidencia una cercanía que puede representar un peligro, lo anterior si se considera la vulnerabilidad geográfica, con base al índice de explosividad volcánica. Históricamente existen testimonios de la erupción del volcán Chichonal en marzo y abril de 1982, cuyas cenizas cubrieron gran parte del estado de Chiapas, incluyendo al municipio de Cintalapa. Este volcán es considerado en actividad volcánica y por ende representa un peligro para el sur sureste del país [7].

Planteamiento del problema

El adobe presenta múltiples ventajas, entre las que destacan su notable aislamiento térmico, su destacable desempeño mecánico, evidenciado en la alta durabilidad de algunos edificios, como los estudiados en esta investigación. Además, se destaca por su carácter sustentable debido a la abundante disponibilidad de la materia prima, su proceso de manufactura y su capacidad de reutilización. No obstante, el uso del adobe como sistema constructivo ha disminuido, ya que es considerado inseguro y el conocimiento sobre estos materiales, generalmente empírico, se ha perdido progresivamente en favor de materiales modernos como el cemento y hormigón, sacrificando el confort térmico.

Por lo tanto, la caracterización de estos materiales constructivos juega un papel importante en preservar las formulaciones de estos adobes que en particular han durado siglos, y que podrían ser una opción viable hacia la resolución del déficit de vivienda en la región, que se proyecta de 6,334 viviendas para 2030 según el Programa de Desarrollo Urbano de Cintalapa [12]. Sin embargo, considerando que el adobe y la argamasa se obtienen del suelo, poseen una complejidad intrínseca que requiere el uso de varias técnicas analíticas que estudien diferentes aspectos del adobe y el mortero, como su composición elemental y mineralógica, sus propiedades ópticas y su micromorfología para relacionar esta información con el procesamiento y el desempeño térmico y mecánico del material.

Además, caracterizando previamente estos materiales y entendiendo las relaciones entre composición-microestructura-desempeño, es posible proponer una mejora en las formulaciones que garanticen un confort térmico que a la vez pueda ser modulado de acuerdo a condiciones climáticas y edafologías específicas, manteniendo una eficiencia energética para la vivienda, así como también una mejora en las propiedades mecánicas que aseguren la durabilidad de estas construcciones.

Hipótesis

1. Se propone que el análisis de banda prohibida mediante DRS puede utilizarse para la identificación de algunos minerales en baja concentración, al comparar los valores de las energías de banda prohibida obtenidos con los reportados en bibliografía.
2. Pensamos que la emisión de ciertos minerales y fases amorfas en bajas concentraciones pueden identificarse mediante fotoluminiscencia, proporcionando información complementaria sobre la composición de este material.
3. Se sugiere que el suelo utilizado para la manufactura de adobes en esta región es apto para la construcción con tierra y no es necesario el uso de modificadores como la cal o la paja.
4. Es posible que las cualidades térmicas y mecánicas del adobe están relacionadas con su composición mineralógica, por lo que modificándola se espera una variación en estas cualidades del material, haciendo posible incluso la mejora de estas propiedades.
5. Se espera que las técnicas propuestas en la metodología sean complementarias, y algunas de ellas pueden detectar diferencias sutiles entre estos materiales.

Objetivos

General:

1. Proponer una metodología reproducible de caracterización para el adobe y la argamasa usados en esta hacienda, implementando a su vez técnicas complementarias e innovadoras, que permitan estudiar la relación entre propiedades físicas, térmicas, ópticas, mecánicas y su composición mineralógica y elemental con el desempeño que este material tiene en estas construcciones.

Específicos:

1. Analizar la composición elemental y mineralógica de estos materiales, estudiando los alcances, limitaciones y sensibilidad de cada técnica propuesta, y relacionar estos resultados con las propiedades físicas de los adobes de diferentes temporalidades para evaluar su tecnología de producción, el uso de materias primas y si se detectan patrones de composición.
2. Estudiar las propiedades ópticas de las muestras para identificar bandas correspondientes con emisiones de minerales, materia orgánica u otros compuestos no cristalinos, e identificar los pigmentos responsables de la coloración del material.
3. Observar la micromorfología del material para estudiar el mecanismo de aglutinamiento del adobe y la argamasa, identificar las partículas de arcilla por su geometría laminar y determinar si se observan diferencias significativas entre el adobe y el mortero.
4. Analizar la granulometría de estos materiales y relacionarla con la plasticidad del adobe para clasificar el tipo de suelo usado para su manufactura y evaluar su desempeño como material con potencial sustentable.
5. Comparar los resultados obtenidos con las distintas técnicas de análisis propuestas con otros estudios de caracterización de adobe para actualizar, ampliar e incorporarlos al conocimiento actual sobre este material.

Capítulo I. Metodología de Caracterización

Las principales dificultades que reviste el estudio de objetos y materiales históricos son su natural heterogeneidad y el hecho que se desconoce su composición *a priori* [12]. Si bien varias de las técnicas analíticas aquí expuestas son usadas de forma convencional en otras investigaciones sobre estos materiales, también se analizan otras propiedades del material que no han sido exploradas, como la caracterización de la energía de banda prohibida del material (band gap), mediante la espectroscopía de reflectancia difusa (DRS) y la Teoría de Kubelka Munk, con la que también es posible identificar la presencia de los distintos óxidos de hierro que están a muy bajas concentraciones y que no pueden detectarse mediante difracción de rayos x (XRD), ampliando el conocimiento actual sobre los datos geológicos y edafológicos de estudios previos del Valle de Cintalapa. Otra de las novedades expuestas en esta investigación es la emisión de las fases amorfas presentes en estos materiales al ser excitados con diferentes longitudes de onda mediante fotoluminiscencia (PL).

Al ser el adobe un elemento que forma parte de un sistema constructivo cuya materia prima es el suelo, es considerado un compuesto heterogéneo, por lo que es sumamente importante considerar su composición mineralógica al emprender un estudio de caracterización. Sin embargo, caracterizar las fases cristalinas puede ser un proceso muy complejo debido a la gran cantidad de minerales presentes, pero que puede facilitarse al realizar previamente un análisis elemental, que a su vez es sumamente útil para identificar los elementos traza presentes en distinta abundancia o concentración entre las muestras. Los análisis mineralógicos y elementales fueron complementados con el análisis espectroscópico, en el que, mediante técnicas como la espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) y espectroscopía Raman es posible identificar las bandas asociadas a materia orgánica, y la vibración de los enlaces presentes en ciertos minerales. En esta sección también se complementa con las técnicas de DRS y PL antes mencionadas.

Además de estas contribuciones, también se expone un análisis de la conductividad térmica y la resistencia a la compresión mecánica del material, y el efecto que tienen sobre estas propiedades la modificación de la fracción fina del adobe mediante tres distintos compuestos alcalinos (Na(OH) , K(OH) y Ca(OH)_2). Esta metodología nos permite obtener un modelo de regresión con el que pueden realizarse predicciones para los valores de conductividad térmica (K) y de resistencia a la compresión (R_m), según las mezclas propuestas de estos compuestos. Esto es de suma importancia ya que podrían modularse estas propiedades con el fin de que el adobe cumpla con normativas de construcción, lo cual marcaría una pauta para estandarizar la formulación de adobes modernos en la región. Además, esta metodología puede replicarse para adobes de distintos sitios objetos de estudio, con distintas condiciones edafológicas, ampliando el conocimiento sobre estas propiedades del adobe.

Complementariedad de las técnicas empleadas en la Metodología.

En el caso del análisis elemental, se utilizó fluorescencia de Rayos X (XRF), emisión de rayos X inducido por partículas (PIXE) y la microsonda de electrones de energía dispersiva (EDS) del microscopio electrónico de barrido (SEM). La razón por la cual se escogieron estas técnicas es que, en comparación con XRF, con PIXE es más fácil excitar elementos ligeros, mientras que XRF es más adecuada para elementos más pesados, por lo que ambas técnicas dan lugar a informaciones complementarias para análisis puntuales [12]. Cabe señalar que la profundidad analizada es mayor con XRF que con PIXE. Por ejemplo, con XRF empleando un tubo de rayos X de molibdeno (16.7 keV) se pueden excitar elementos hasta una profundidad de 1000 mm en los materiales ligeros y hasta 100 mm en las aleaciones. Esto implica que la información de los elementos con respecto a la profundidad analizada está más diferenciada [13].

Tabla 2. Comparación entre las técnicas de análisis elemental utilizadas en la metodología.¹

Técnica	Resolución espacial (μm)	Profundidad (μm)	Sensibilidad	Incertidumbre (mg/g)
XRF	3	5	$Z > 11$	1
EDS	0.5	1	$Z > 6$	100
PIXE	0.3	5	$Z > 11$	0.1

Por otra parte, si comparamos la microsonda de electrones de EDS con la de protones de PIXE, los iones positivos sufren una dispersión mucho menor que los electrones por la diferencia en su masa y por la transferencia de la energía cuando el haz interactúa con los electrones del átomo. Por lo anterior, con EDS la profundidad analizada es del orden de diez veces menor y la dispersión da lugar a una región globular en torno a la región de análisis con una consecuente pérdida en resolución espacial, por lo anterior el análisis por EDS se considera semicuantitativo. Para PIXE, los protones continúan su trayectoria prácticamente sin desviarse incluso al perder energía. Con EDS la región analizada puede ser modificada por el haz mientras que con PIXE solo al final de la trayectoria pueden producirse alteraciones. Por otra parte, el fondo producido por el *Bremsstrahlung* de los electrones es mucho mayor para EDS, por ello PIXE cuenta con límites de detección mucho mayores y una mejor resolución espacial para mapeos elementales en vacío (**Tabla 2**). Los estudios realizados han mostrado una buena compatibilidad entre estas técnicas y la posibilidad de utilizar las muestras preparadas para EDS para análisis con PIXE [12].

Para realizar el análisis elemental, las muestras fueron molidas con un mortero de ágata hasta conseguir un polvo fino y homogéneo para minimizar las variaciones en el tamaño de partícula. En el caso de PIXE se realizaron pastillas con el mismo polvo fino debido al arreglo experimental del instrumento.

¹ J. L. Ruvalcaba Sil. *Las técnicas de origen nuclear: PIXE y RBS*.

Para realizar el análisis de XRF, las muestras se midieron con un equipo portátil Niton XL2 Plus con la calibración usada para medir materiales derivados del suelo o rocas (Soil mode). Este equipo tiene como fuente de rayos-X un ánodo de plata (Ag) con un rango de voltaje de 6 a 45 kV y un rango analítico que va del magnesio (Mg) al uranio (U). Las mediciones se llevaron a cabo en la Dirección de Innovación y Transferencia del Conocimiento de la BUAP.

Además, se usó la microsonda EDS del equipo de microscopía electrónica de barrido JEOL JSM-6610-LV con el detector de electrones retrodispersados, que nos permite obtener una imagen en escala de grises, donde los colores más oscuros indican elementos más ligeros y los colores más claros denotan los elementos más pesados. Las mediciones se llevaron a cabo con una diferencia de potencial de 20 kV, bajo vacío y sin recubrimiento metálico, con una resolución de 20 pixeles por micrómetro. Estas se realizaron en el Laboratorio del Instituto de Física Luis Rivera Terrazas de la BUAP.

Así mismo, para el análisis con PIXE se utilizó un acelerador Tandem Peletrón modelo 9SDH-2 de la NEC (National Electrostatics Corporation). Este es un acelerador electrostático de 3 MV, capaz de acelerar una gran variedad de iones en un amplio rango de energías [14] y las mediciones se llevaron a cabo en el Instituto de Física de la UNAM.

Por otro lado, para estudiar las fases mineralógicas del adobe se utilizó la difracción de rayos X (XRD), que permite la identificación de fases cristalinas cuando la concentración no es muy baja, usualmente menos de 3 a 5% [15]. Sin embargo, al ser los suelos extremadamente variables en cuanto a su grado de cristalinidad y porcentaje de materia amorfa, los análisis de XRD son usualmente semicuantitativos como mucho [16], mientras que los análisis térmicos tales como la calorimetría diferencial de barrido (DSC) y análisis termogravimétricos (TGA) han probado ser técnicas cuantitativas para la identificación de caolinita y otros minerales de arcilla en algunos suelos [17].

Además, TGA-DSC permite la identificación y cuantificación de los compuestos de mortero, así como también detecta la presencia de productos de reacciones hidráulicas y puzolánicas [15]. Las endotermas a bajas temperaturas en DSC han sido usadas para la identificación de eventos térmicos asociados a cambios químicos y físicos entre las fases cristalinas y compuestos orgánicos en el adobe y la argamasa. Es por esto que ambas técnicas son útiles en la identificación de minerales de arcilla, además de otras estructuras cristalinas y materiales amorfos.

Del mismo modo que para los análisis elementales, para la identificación de fases mineralógicas presentes con XRD, las tres muestras se molieron manualmente en un mortero de ágata y se colocaron en un soporte de muestra de vidrio espolvoreando el polvo en el porta muestras para evitar orientar la muestra. Se utilizó un difractómetro Empyrean modelo Panalytical en la configuración Bragg-Brentano, utilizando una fuente de radiación Cu-K α (1.5406 Å) con un tiempo de paso de 45 s. Después, la identificación de los materiales se realizó mediante el software DIFFRACT.EVA y la base de datos PDF-4.

Para complementar los resultados de XRD, el análisis termogravimétrico (TGA) y la calorimetría diferencial de barrido (DSC) se realizaron simultáneamente utilizando un

calorímetro SDT-Q600 en el Laboratorio de cristalofísica y materiales naturales del Instituto de Física de la UNAM. Las condiciones experimentales fueron flujo de aire seco (50 mL/min) en un intervalo de temperatura de 25°C a 1200°C con una velocidad de calentamiento de 10°C/min.

En el caso de los análisis espectroscópicos de los materiales compósitos, el objeto de estudio es el espectro de radiación electromagnética que ha sido emitida, reflejada o dispersada de cualquier tipo de superficie. Existe una variedad de técnicas espectroscópicas que utilizan distintos tipos de radiación que a su vez interactúan de distintas formas con los componentes del suelo, como rocas o suelos [18]. Las espectroscopías propuestas en esta metodología son: espectroscopía de infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR), espectroscopía Raman, fotoluminiscencia (PL) y espectroscopía de reflectancia difusa (DRS).

Los espectros de DRS se obtuvieron con un espectrofotómetro UV-VIS-NIR Varian 5000 a partir de polvos secos y molidos de la fracción <75 µm. Los espectros se tomaron de 200 a 2500 nm en incrementos de 1 nm con una esfera integradora de 20 cm, tomando como estándar de blanco $BaSO_4$.

Las espectroscopías vibracionales tales como la de FTIR y Raman pueden proveer información directa sobre la geometría y fuerza de la interacción molecular. La espectroscopía Raman es una técnica útil y sencilla para examinar pequeñas áreas, además, es apropiada para análisis interfacial [19] y permite identificar los tipos de enlaces presentes en las muestras. Esto es útil para estudiar los materiales orgánicos en el adobe. FTIR fue utilizada para distinguir entre diferentes tipos de minerales de arcilla y deducir información concerniente a su estructura, composición y cambios estructurales. También es útil para caracterizar minerales de arcilla con estructuras di y trioctaédricas [20].

La espectroscopía FTIR es una técnica analítica ampliamente usada en los estudios de geociencia [21] y en ocasiones se utiliza como herramienta de detección complementaria para reconocer las muestras que contienen arcillas detectadas con procedimientos más sofisticados y que requieren más tiempo, como XRD. El análisis FTIR tiene varias ventajas sobre el XRD, entre ellas: (i) la preparación de muestras en polvo es fácil y rápido; (ii) la colección de espectros es rápida (toma de 1 a 2 minutos), (iii) solo se necesita una pequeña cantidad de muestra (alrededor de 0.3 mg); (iv) no se necesita realizar tratamientos adicionales a la muestra, y (v) es más económica comparada con XRD [22].

Los espectros de FTIR se realizaron en el Laboratorio de Caracterización espectroscópica ICUAP con un espectrómetro Perkin Elmer FT-IR en modo ATR (reflexión total atenuada) para muestras sólidas. Se obtuvo el porcentaje de transmitancia de las muestras, que se midieron en un intervalo de longitud de onda de 400 a 4000 cm^{-1} . Así mismo, las mediciones de Raman se realizaron en el Laboratorio Central del Instituto de Física Luis Rivera Terrazas. Se utilizó un equipo Horiba-LabRAM con láser de He-Ne (632.8 nm), resoluciones máximas espacial y espectral de 6 µm y 0.5 cm^{-1} , respectivamente, un detector CCD enfriado termoeléctricamente, un microscopio óptico (10, 50 y 100X) y una videocámara para enfoque. Los espectros obtenidos se compararon con resultados expuestos en literatura [23,

24] , así como la base de datos RUFF [25] para la identificación de los tipos de enlaces presentes en las muestras.

Por otro lado, la fotoluminiscencia (PL) puede ser útil para detectar las emisiones de algunos minerales o fases amorfas presentes en menor concentración, como la alúmina (Al_2O_3) y el dióxido de Titanio (TiO_2), mientras que DRS es útil para identificar minerales óxidos de hierro, que juegan un papel importante como pigmentos del suelo. En el análisis de fotoluminiscencia, las muestras fueron separadas en fracciones granulométricas de 850 μm , 150 μm y granos más pequeños que 38 μm , para estudiar la emisión de los minerales presentes en cada una de estas fracciones, las cuales se molieron para realizar pastillas de 1 cm de diámetro, usando una prensa mecánica. Los espectros de fotoluminiscencia se obtuvieron mediante el equipo NanoLog FR3 de Horiba Jobin Yvon, en el que se utiliza una lámpara de xenón de 450 W para excitación en el rango UV al IR cercano. El equipo tiene una resolución de 0.06 nm.

Para examinar la microestructura de estos materiales, se realizaron observaciones mediante el microscopio estereoscópico y el microscopio electrónico de barrido (SEM) para investigar la microestructura de la arcilla. Estas microscopías pueden proporcionar información sobre la morfología de este material a una escala muy pequeña para entender la relación entre las partículas de arcilla, minerales y otros componentes del suelo. El adobe fue disgregado y separado mecánicamente con una serie de tamices anidados, que lo separaron en distintos tamaños de grano, desde 850 μm hasta tamaños menores a 38 μm , en la que se encuentran juntas la fracción de limos y arcillas.

Las imágenes de microscopía estereoscópica de las diferentes fracciones granulométricas se realizaron con un equipo Zeiss Stemi microscope 305 axiocam 105, en el Laboratorio Nacional de Ciencias para la investigación y Conservación del Patrimonio Cultural (LANCIC) de la UNAM. Por otro lado, la microscopía electrónica de barrido se llevó a cabo en el Laboratorio del Instituto de Física Luis Rivera Terrazas con un equipo JEOL JSM-7800F. La caracterización de la superficie se realizó sin recubrimiento metálico. Únicamente se utilizó una cinta conductora de carbono para colocar la muestra. Se obtuvieron imágenes de la microestructura de la fracción granulométrica $<38 \mu m$ que constituye la fracción limo-arcilla de las muestras.

El uso del SEM proporciona beneficios para estudiar la microestructura de la arcilla, como la obtención de imágenes de alta resolución, revelando detalles morfológicos de los minerales a una escala microscópica; esto puede ayudar a observar la textura, porosidad, y la distribución de partículas en la superficie de las muestras de arcilla, permite medir y analizar el tamaño y la forma de las partículas de arcilla a nivel microscópico, lo que es crucial para comprender su comportamiento y propiedades. Mediante el uso de detectores de rayos X acoplados al SEM, es posible realizar análisis de energía dispersiva de rayos X (EDS) para identificar los elementos presentes y determinar la composición química de áreas específicas de la muestra.

SEM combinado con espectrometría de rayos X de dispersión de energía (EDS) puede alcanzar un límite de detección de 0,0005 fracción de masa para muchos elementos. Las excepciones incluyen elementos que se encuentran como materiales de construcción del detector EDS, incluidos C, Al y Si, donde la fluorescencia inevitable inducida durante la medición de rayos X puede aumentar sustancialmente el límite de detección, a menudo en un orden de magnitud o más [26].

Finalmente, para estudiar las propiedades a nivel macroscópico de estos materiales, se llevó a cabo el análisis granulométrico, en el que se pasó una muestra seca, desintegrada y pesada por seis tamices dispuestos de mayor a menor abertura: N° 20 (850 μm), N° 40 (425 μm), N° 70 (212 μm), N° 100 (150 μm), N° 200 (75 μm) y No. 400 (38 μm). Estos son agitados mecánicamente para pasar la muestra a través de ellos y así lograr separar y cuantificar el porcentaje que pasa cada malla, de acuerdo a la norma ASTM-D422. Luego, se determinó el límite líquido y el límite plástico de los adobes A1 y A2 de acuerdo al método de preparación húmeda, estandarizado por la designación ASTM D-4318. Este método consiste en el análisis de la fracción granulométrica retenida en el tamiz número 70 (tamaño de grano de 425 μm), hasta la última fracción que pasó el tamiz 400, es decir, tamaños menores que 38 μm . Estos análisis se realizaron con el objetivo de clasificar el suelo usado para la manufactura del adobe de acuerdo al Unified Soil Classification System (USCS), normado por ASTM-D2487.

Para realizar el análisis colorimétrico de los adobes y el mortero, se utilizó un colorímetro espectral digital de calidad métrica Blue, modelo BLUE-RGB1002 con geometría de medición de iluminación circular: $45^\circ/0^\circ$ y rangos de medición RGB: 0 a 1023 para R, G y B y rango espectral de 400 nm a 700 nm. Las coordenadas de color de las muestras se obtuvieron en RGB [0-1023] y se utilizó el sistema CIE L^*a^*b , para obtener las coordenadas de cada punto y asociarlo directamente con el color en el sistema hexadecimal. Esto se hizo con el fin de relacionar el color de los adobes y la argamasa con la mineralogía antes obtenida con XRD y TGA-DSC, además de comparar los resultados del color con los óxidos de hierro identificados previamente con DRS.

Una de las cualidades más representativas de los materiales tradicionales derivados del suelo, es su capacidad como aislantes térmicos, pues regulan la temperatura de un espacio alternando los niveles de humedad retenidos por la arcilla, para lo cual se realizó un prototipo para cuantificar la conductividad térmica de estos materiales. Para este análisis, cuyo procedimiento se explica detalladamente en la sección de Conductividad Térmica, se realizaron pastillas de 2 cm de diámetro y 1 cm de grosor.

En la **Figura 3** se presenta de manera resumida la metodología propuesta para la caracterización de estos materiales compósitos.

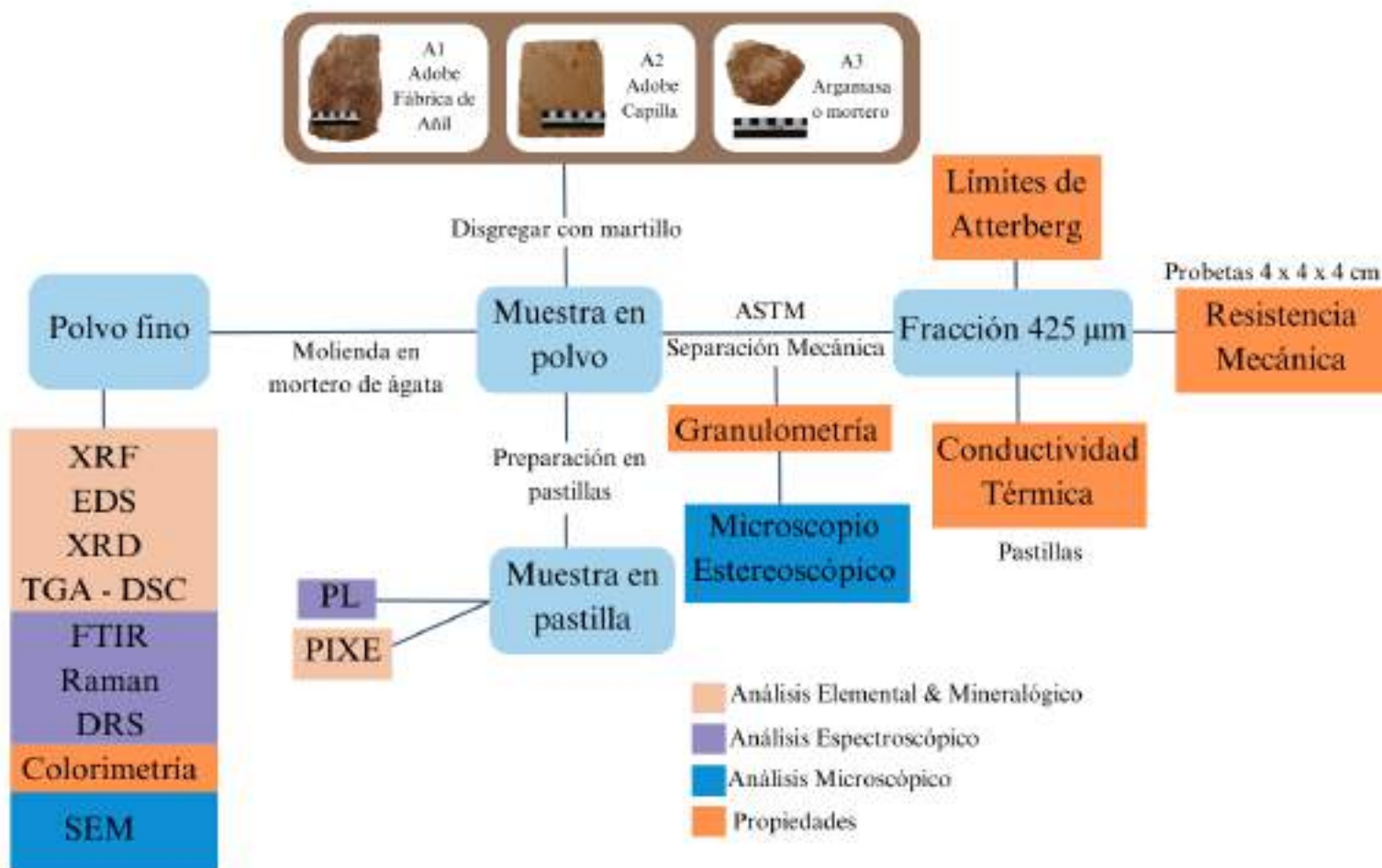


Figura 3. Diagrama de Metodología.

En la **Tabla 3** se encuentran los costos estimados para cada análisis al momento de la realización de este estudio. Cabe resaltar que estos no incluyen la interpretación de los datos. En el caso del costo por las mediciones para el experimento de conductividad térmica, se considera el costo del material utilizado para la realización del prototipo, que se explica detalladamente en el Capítulo V. Se estima un costo total de \$110,000 (MXN).

Tabla 3. Costo de las técnicas empleadas en la Metodología.

Técnica	Precio Laboratorios
XRF	\$1500 (por muestra)
PIXE	\$3500 (por muestra)
XRD	\$6000 (por hora)
TGA-DSC	\$2700 (por muestra)
SEM-EDS	\$6000 (por hora)
DRS	\$6000 (por hora)
PL	\$6000 (por hora)
FTIR	\$1500 (por muestra)
Raman	\$6000 (por hora)
Granulometría	\$1300 (por muestra)
Límites de Atterberg	\$1300 (por muestra)
Colorimetría	\$900 (por muestra)
Conductividad Térmica	\$500 (prototipo)
Resistencia Mecánica	\$1800 (por muestra)

Capítulo II. Fundamentos Teóricos de las Técnicas Analíticas

Análisis Mineralógico & Elemental

Difracción de Rayos X (XRD)

En el intervalo entre 0.2, 2.5 Å, las longitudes de onda son de magnitudes cercanas a las de las distancias interatómicas. Por ello, la estructura cristalina de las sustancias sólidas es capaz de provocar fenómenos de difracción cuando incide sobre ella un haz de rayos x específicos y en un determinado ángulo [27].

La difracción de los rayos x por parte de los diferentes planos cristalinos produce una serie de reflejos que difieren en su posición e intensidad y constituyen, en su conjunto, un perfil característico del cristal que lo ha provocado. La formación de los reflejos sigue la ecuación de Bragg [30].

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

Donde:

n: número entero;

λ : longitud de onda de los rayos X empleado;

d: distancia entre los planos reticulares en los que se produce la reflexión;

θ : ángulo de incidencia de la radiación.

El análisis del patrón de difracción permite obtener información tanto de la naturaleza de la sustancia como de su forma cristalina. Por ello, este método de estudio solo es aplicable a las sustancias cristalinas [27].

Conviene que la muestra a analizar se encuentre finamente molida ya que el ordenamiento estadístico de los microcristales de este polvo proporciona un patrón de difracción análogo al del monocristal [27].

La intensidad y posición angular de los reflejos pueden ser registradas, por ejemplo, en una película fotográfica colocada en el interior de una cámara especial, lo que se conoce como método de Debye-Scherrer. También es posible registrar los reflejos por medio de un contador Geiger de goniómetro que, girando regularmente en torno a la muestra, es capaz de recoger los reflejos de difracción y transformarlos en una señal eléctrica que es enviada a un sistema de registro gráfico. La determinación cualitativa y semicuantitativa de la sustancia a examen se realiza por comparación con tablas en las que se recogen los datos de posición angular e intensidad de los reflejos para muchas sustancias orgánicas e inorgánicas.

Estructura de los minerales de la arcilla

Un mineral es un sólido homogéneo de origen natural, con una composición química perfectamente bien definida y que normalmente se forma por un proceso inorgánico. Presenta una disposición atómica ordenada, pero puede ser cristalino o no [38].

Cada mineral presenta características propias tan de sí mismas que casi siempre los hacen distinguirse de los demás. Su composición química particular le proporciona una estructura interna que reflejada en su aspecto exterior le conduce a presentar características físicas exclusivas [38].

La unidad estructural básica de los silicatos es el tetraedro formado por la coordinación de cuatro átomos de oxígeno alrededor de un ión de silicio (**Figura 4**). El enlace de silicio y oxígeno es el más estable formado entre cualquier otro elemento y el oxígeno [39]. La clasificación general de los silicatos sigue una progresión lógica, y está basada en el grado de polimerización de la unidad estructural básica, que es el tetraedro de SiO_4 (**Figura 5**). La secuencia es la siguiente:

- i. minerales que contienen tetraedros SiO_4 aislados (ortosilicatos);
- ii. minerales que consisten en cadenas infinitas de tetraedros SiO_4 unidos (piroxenos);
- iii. minerales que consisten en pares de cadenas infinitas de tetraedros de SiO_4 (anfíboles);
- iv. minerales que consisten en planos infinitos de tetraedros de SiO_4 (se conocen como filosilicatos, que incluyen a la mayoría de los minerales de arcilla); y
- v. minerales hechos de redes tridimensionales de tetraedros de SiO_4 (feldespatos), el más sencillo es el cuarzo, [39].

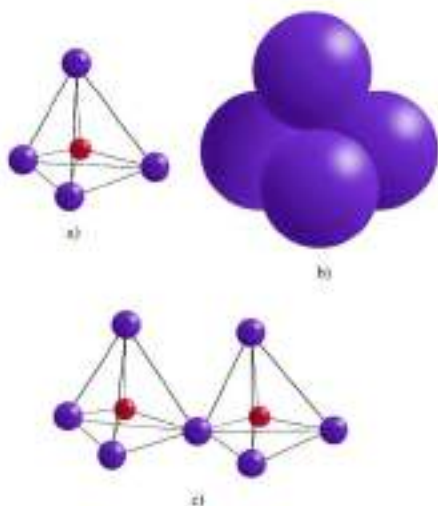


Figura 4. Unidad estructural básica de los silicatos: a) tetraedros de SiO_4 , b) arreglo de los oxígenos (el ión de silicio está en medio), c) enlaces entre tetraedros de silicio.

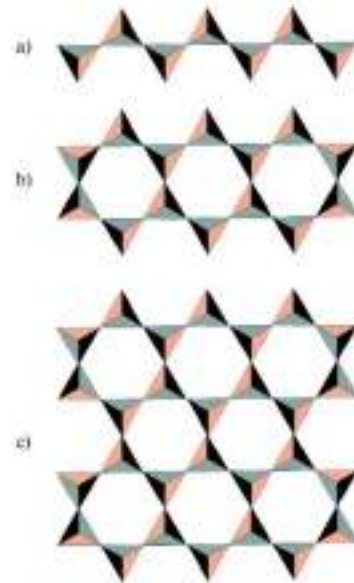


Figura 5. a) cadenas de piroxenos, b) anfíboles, c) minerales de arcilla, filosilicatos.

Para un científico que estudia el suelo, el término arcilla implica un tamaño particular de la fracción fina del suelo – uno cuyo tamaño es tal que sus propiedades pueden ser atribuidas a las de un coloide – una gran área superficial por unidad de peso, con la consecuente presencia de cargas eléctricas superficiales que atraen especies iónicas y moléculas de agua [40]. Para un químico mineralógico, los minerales de arcilla son parte de la familia de los silicatos. Específicamente, los minerales de arcilla están relacionados con las micas, que son silicatos laminares y químicamente son silicatos hidratados de aluminio y tienen un tamaño muy fino, $<2 \mu\text{m}$ [39]. Tienen una estructura laminar formada por hojas tetraédricas enlazadas a otra hoja octaédrica compartiendo oxígenos apicales (**Figura 6**). El tetraedro contiene principalmente Si^{+4} como átomo central, mientras que los sitios octaédricos están ocupados principalmente por Al^{+3} , Fe^{+3} o Mg^{+2} . Si una hoja tetraédrica se enlaza con una octaédrica, la estructura se conoce como 1:1, mientras que la estructura que se forma por dos hojas de tetraedros, una debajo y otra encima de una hoja octaédrica se llama 2:1. Dos tipos de hojas octaédricas ocurren en los minerales de arcilla: tipo dioctaédrico, cuando dos terceras partes de los sitios dioctaédricos están ocupados por átomos centrales trivalentes (Al^{+3} , Fe^{+3}) y tipo trioctaédricos, con la mayoría de los sitios octaédricos ocupados por átomos centrales divalentes (Fe^{+2} o Mg^{+2}) [41].



Figura 6. Estructura de la Caolinita.

La Caolinita, por ejemplo, $\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$ está constituida por láminas o planos de tetraedros SiO_4 . Como todos los tetraedros apuntan a la misma dirección, el resultado es una hoja con picos (los oxígenos sin enlaces) que se elevan del plano basal, y estos picos forman patrones hexagonales de oxígenos (Figura). Un ión hidroxilo está anidado como un huevo en una caja de huevos, formando un paquete cerrado de oxígeno (del silicio) e iones hidroxilos. Sobre estos yace un ión aluminio, con una capa cerrada de hidroxilos encima. Las esferas de iones aluminio, siendo pequeñas, se acomodan en el hueco formado entre tres esferas que se tocan (dos oxígenos de los tetraedros SiO_4 y un hidroxilo) en medio del sándwich, con la

capa superior de hidroxilos acomodada sobre ella. Sus vecinos cercanos son cuatro hidroxilos y dos oxígenos, y es entonces en coordinación octaédrica. El modo más simple de pensar en esta estructura es imaginar la capa de tetraedros SiO_4 unida a una capa de octaedros de aluminio coordinado con O+OH. La estructura completa se forma de fragmentos de estas dobles capas, pero están todas orientadas del mismo modo, con las dobles capas unidas por fuerzas de Van der Waals débiles, de ahí la plasticidad de estos minerales [39].

La caolinita tiene un tipo de estructura 1:1, refiriéndose a la razón entre las capas de tetraedros y octaedros [42]. La mayoría de los filosilicatos y minerales de arcilla son estructuras 2:1. Es convencional suponer que el tetraedro está unido por fuerzas puramente electrostáticas como resultado de la atracción entre el ión Si^{4+} y los iones O^{2-} . Esto no es verdadero – se considera que el enlace Si-O tiene un carácter 50% covalente [43], de otra forma, el tetraedro no tendría la forma que tiene- es adecuado considerar que el enlace en los silicatos como un fenómeno iónico, y considerar al tetraedro SiO_4 como $[SiO_4]^{4-}$. La gran diferencia de radio iónico entre O^{2-} (0.14 nm) y el Si^{4+} (0.042 nm), lo que significa que a escala atómica el silicio central se pierde visualmente en el centro de los cuatro oxígenos coordinados (**Figura 4b**) [39].

Estas capas están unidas entre ellas, pero un número variable de moléculas de agua y cationes débilmente enlazados (intercambiables) pueden ocupar estos planos interplanares. Esta agua es perdida fácilmente durante el calentamiento, pero puede recuperarla absorbiendo agua, lo cual explica uno de las propiedades más comunes de las arcillas, el encogimiento al secar y la expansión en la rehidratación [39].

La montmorillonita en cambio, como en otros minerales de arcilla, la complejidad completa de la familia se desarrolla (i) permitiendo que Al reemplace al Si en la red (con el necesario balance de cationes ocupando huecos en la estructura, o el espacio interplanar), y (ii) reemplazando Al en la capa octaédrica con otros cationes, comúnmente Fe^{2+} o Mg^{2+} , de nuevo con la necesidad de un catión adicional en algún lugar (usualmente interplanar) para mantener la neutralidad eléctrica [39].

Termogravimetría (TGA) y Análisis de Calorimétrico Diferencial de Barrido (DSC)

La termogravimetría (TGA) y el análisis calorimétrico diferencial de barrido (DSC) en conjunto, constituyen un método preciso para el estudio de las transformaciones físicas y químicas que se producen con el incremento de calor. Estas transformaciones están acompañadas de la absorción o emisión de energía y, en la mayor parte de los casos, del aumento o disminución de su peso. Así, por ejemplo, el calentamiento de una sustancia puede llevar a la pérdida de agua (humedad, agua de cristalización, agua de constitución) y, con ello, a la disminución de su peso [27]. A través de dispositivos automáticos se puede programar la velocidad de calentamiento del horno en cuyo interior se colocan la muestra a examinar y el estándar de referencia (Al_2O_3) en dos pequeños crisoles metálicos. Cada crisol está en contacto con un termopar diferencial, que registra gráficamente y momento por momento la diferencia de temperatura entre las dos sustancias. De este modo, se obtiene directamente el perfil característico de la sustancia [8].

TGA mide la variación porcentual en el peso de un material al ser sometido a calentamiento, variación que es producto de las eventuales descomposiciones que experimenta dicho material como consecuencia del desprendimiento de compuestos gaseosos. Dependiendo de la sustancia sometida al calentamiento, se pueden observar en el gráfico un número característico de peldaños (pérdida de peso) con diferentes longitudes e inclinaciones, que constituyen, en definitiva, un perfil gracias al cual se puede llegar de manera unívoca y por comparación a la identidad de la sustancia [8].

Por otro lado, el análisis DSC se basa en la medición de la razón del flujo de calor de un cuerpo sometido a calentamiento. Este flujo de calor se produce por la absorción o la emisión de calor, asociada a las transformaciones físico-químicas que eventualmente puede experimentar ese cuerpo. Más exactamente lo que se mide es la temperatura del material examinado en relación con la temperatura del estándar de referencia térmicamente estable, para lo cual ambos son sometidos simultáneamente a un calentamiento homogéneo y gradual [8].

La absorción o emisión de energía provoca que la temperatura permanezca constante o bien aumente por encima de lo que lo hace la sustancia de referencia. En el caso endotérmico, el calor proporcionado por el proceso es empleado por la sustancia para su transformación propia, y no contribuye, en consecuencia, al aumento de su temperatura. En cambio, en el caso exotérmico, el calor generado por la sustancia se suma al proporcionado exógenamente, con el consiguiente aumento de la temperatura del material. La gráfica resultante pone de manifiesto los fenómenos térmicos que se suceden durante el proceso, y además ofrece un perfil, que resulta característico de la sustancia examinada [27]. Conforme la temperatura aumenta, puede haber cambios en los estados de agregación, tales como la fusión y ebullición. Además, pueden presentarse transiciones de fase de las estructuras cristalinas al liberarse el agua interplanar en la estructura de la arcilla, como se presentó anteriormente en el apartado de XRD. Sea cual sea la naturaleza de la transformación, ésta llevará siempre asociada una variación en la energía, que se traduce en un intercambio de calor con el

ambiente [8]. Los tipos de reacción térmica y la forma en que se identifican en TGA y DSC se resumen en la **Tabla 4**.

Tabla 4. Reacciones químicas y físicas de los tipos de reacciones térmicas y cómo identificarlas en TGA-DSC.

Tipo de Reacción		TGA	DSC
Química	Descomposición térmica	Deshidratación	Pérdida de masa
		Deshidroxilación	Pérdida de masa
	Oxidación	Cambio de masa	
	Reducción	Pérdida de masa	
Física	Formación de fase sólida		Cambio de masa
	Cambio de estado	Fusión	Pérdida de masa
		Sublimación	Pérdida de masa

Tipos de agua

El agua es el producto de descomposición más frecuente que puede estar enlazado con diferentes tipos de fuerza en los minerales. TGA-DSC puede ser usado para clasificar el tipo de agua que se encuentra presente en el adobe y la argamasa [44]. Como las moléculas de agua son polares, el agua unida se forma fácilmente en la superficie de los minerales arcillosos, como la montmorillonita y la caolinita (**Figura 7**) [45].

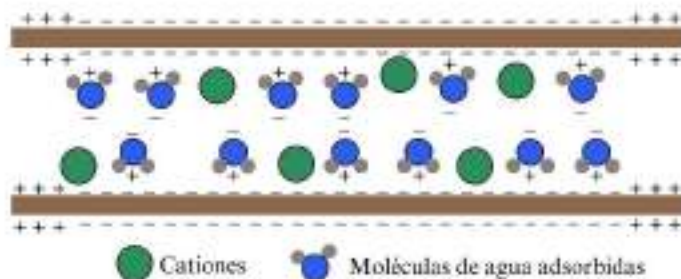


Figura 7. Agua adsorbida en mineral de arcilla. Figura de autoría propia.

En el suelo, el agua intersticial de hidratación o adsorción, que no está enlazada, generalmente se libera primero en un proceso conocido como deshidratación. La deshidratación no provoca la destrucción de la red, pero puede causar una modificación en el arreglo de capas poli o bien, monomoleculares (superficies internas y externas de las arcillas 2:1 e iones intercambiables entre los planos) además de una contracción en el espacio interplanar [33].

El *agua adsorbida* está unida a la superficie de las partículas de suelo, que tienen una carga negativa [39]. Este tipo de agua puede a su vez dividirse en agua fuertemente unida (*agua higroscópica*) y agua débilmente unida (*capa de humedad*, esta agua se pierde debajo de los 100°C) [46], y las propiedades de estos dos tipos de agua son significativamente distintas [44]. La pérdida de peso en los primeros intervalos de temperatura, hasta los 300°C es principalmente provocado por la deshidratación de los minerales de arcilla, incluyendo el, agua adsorbida y el agua de enlace asociada a los cationes que se encuentran entre los planos [47].

Por otro lado, los OH estructurales requieren arriba de 500°C para removerse, dependiendo del tipo de mineral. El fenómeno de pérdida de agua es complicado ya que los resultados dependen del grado de cristalinidad del mineral que se estudie y también del programa de calentamiento utilizado [39]. Los iones hidroxilos OH unidos a los átomos de oxígeno en las unidades tetraédricas u octaédricas, o presentes en las capas externas de las arcillas 1:1, o en las capas internas de arcillas 2:1, son removidos. Su eliminación es irreversible y está acompañada por la destrucción de la estructura (deshidroxilación) [33].

Identificación de minerales y materia orgánica TGA-DSC

Otro tipo de transformación bastante frecuente es el provocado por reacciones de descomposición de las sustancias orgánicas, que son alterables por efecto de la temperatura. Estas reacciones también se dan en sustancias inorgánicas, produciéndose, por ejemplo, una pérdida de dióxido de carbono por parte de los carbonatos [8]. La materia orgánica en el suelo produce una fuerte reacción exotérmica culminando en 300°C, el cual puede traslaparse con los picos endotérmicos de deshidratación entre los 250-400°C con una atmósfera de oxígeno [33].

El adobe y la argamasa, al ser esencialmente materiales hechos con suelo, que está compuesto por distintos minerales y arcillas. Por lo tanto, los eventos térmicos asociados al cuarzo son generalmente de baja intensidad. Sin embargo, la reacción endotérmica en 573°C corresponde a la transición estructural de trigonal (α) a hexagonal (β) del cuarzo. Al ser un proceso reversible, es posible detectar el pico del cuarzo, incluso al estar presentes otros minerales [48]. Por otro lado, los carbonatos de calcio, como la calcita sufren una descomposición de naturaleza endotérmica asociada con la descarbonatación desde 600°C a 800°C, acompañada de una pérdida de peso por la liberación de CO_2 [47].

Por otro lado, para los óxidos de hierro de la familia de la hematita, como la hidro-hematita ($Fe_2O_3 \cdot nH_2O$), que es una fase intermedia durante la transformación de la goetita a hematita. La “hematogelita”, un óxido o hidróxido de hierro amorfo, que se transforma a una fase cristalina alrededor de 800°C es probablemente el sinónimo de la ferrihidrita [48].

En el grupo de los hidróxidos de hierro, como la goetita, se han reportado picos endotérmicos entre 290°C y 330°C, respectivamente, debido a la deshidroxilación ($\alpha - FeOOH \rightarrow \alpha -$

$Fe_2O_3 + H_2O$). Ocasionalmente, una ligera superposición de estos picos provoca dificultades en determinaciones cuantitativas de patrones de DSC [49].

Los minerales de arcilla experimentan una cadena de reacciones de deshidratación, terminando finalmente en una serie de fases de aluminosilicatos de alta temperatura, generalmente con un exceso de sílice en forma de cristobalita [39]. Desde el punto de vista de un ceramista en general, lo importante para propósitos prácticos no es el comportamiento térmico a altas temperaturas de los minerales de arcilla individuales, sino las interacciones a altas temperaturas entre las varias fases presentes, así como también las inclusiones no plásticas, como carbonatos o incluso material orgánico. En particular, los puntos de fusión de las distintas fases se vuelven críticas en algunas reacciones a altas temperaturas, ya que impurezas en la arcilla usualmente significan que hay fundentes presentes, suficientes para fundir (o sinterizar) al menos algunas de las fases [39].

La descomposición térmica comercial más importante es la de la caolinita ($Al_2Si_2O_5(OH)_4$) [50]. Se ha reportado un evento exotérmico en el rango de 900 a 1000°C que corresponde a una transformación de fase [48]. En muestras de caolinita bien cristalizada pasa poco antes de los 400°C, pero a mayor temperatura, los análisis DSC muestra un pico endotérmico empezando los 400°C y usualmente alcanzando un máximo en 600°C, lo cual corresponde a la señal de la pérdida de grupos OH de la red. Alrededor de 800°C, virtualmente toda el agua se ha liberado. El mineral resultante se conoce como *metacaolinita*, y existen discusiones sobre su naturaleza, ya que parece tener una estructura desordenada [50], pero generalmente se cree que tiene una estructura similar a la de la caolinita, con la pérdida de OH que causa que la capa de octaedros de aluminio se reordene a una coordinación tetraédrica [51]. Estudios de rehidratación han mostrado que esta fase puede revertirse a caolinita [39].

Otro mineral de arcilla del cual se han estudiado los eventos térmicos en el rango de análisis es la montmorillonita, la cual presenta un pico endotérmico debido a la deshidratación entre 100 y 200°C, después en los 700°C ocurre una reacción endotérmica que corresponde a la deshidroxilación. Posteriormente, entre 850 y 1000°C aparece un sistema de picos endotérmicos-exotérmicos asociados con la descomposición estructural y cristalización [48].

El rango de aplicabilidad de este método está limitado por el hecho de que puede aplicarse solamente a minerales térmicamente activos en el rango de temperatura analizado, ya que una considerable cantidad de minerales no muestran reacción térmica alguna en respuesta del calentamiento. Las condiciones de formación de las rocas o sus minerales secundarios determinan su actividad térmica. Por ejemplo, las rocas ígneas, que se desarrollan a altas temperaturas no tienen reacciones térmicas cuando se les analiza con el rango estándar de temperatura (1000-1500°C). Por otro lado, las asociaciones de minerales ígneos formados a menores temperaturas, como rocas sedimentarias, y minerales de rocas metamórficas desarrolladas a niveles bajos de presión y temperatura, tienen un rango de efectos térmicos aceptable para propósitos analíticos [48].

Fluorescencia de Rayos X (XRF)

Los rayos X son radiaciones electromagnéticas que se distinguen por tener longitudes de onda (λ) generalmente entre 0.1 y 100 Å ($1 \text{ Å} = 1 \times 10^{-10} \text{ m}$), y se originan de eventos en la estructura de los átomos. Los rayos X pueden ser producidos haciendo incidir un haz de electrones acelerados sobre los átomos de un determinado elemento. Esto normalmente se realiza con un tubo catódico, formado por una ampolla cerrada de vidrio, generalmente de forma cilíndrica, en cuyo interior se alojan dos electrodos entre los que se establece una fuerte diferencia de potencial (del orden de decenas de kilovoltios). El cátodo está constituido por un filamento de tungsteno caliente. En él se emiten los electrones (rayos catódicos) que son inmediatamente acelerados, debido al fuerte campo eléctrico, en dirección al ánodo. Este último electrodo se conoce también con el nombre de anticátodo ya que está expresamente diseñado, tanto en su forma como en su material, para la emisión de rayos X [27].

Tras la colisión con el anticátodo, la mayor parte de la energía cinética de los electrones se transforma en calor; sin embargo, una mínima porción de esta se emplea en la producción de radiación electromagnética de rayos X. Esta emisión es debida a fenómenos de reasentamiento de los electrones de los átomos del anticátodo. Tras el impacto de los rayos catódicos, se producen transiciones de electrones desde niveles energéticos muy internos (por lo tanto, muy próximos al núcleo) hacia el exterior. En estas vacantes caen electrones desde las órbitas cercanas, emitiendo energía en forma de rayos X [27].

Los rayos X característicos (es decir, aquellos que pueden identificarse con el elemento que los produjo) son emitidos cuando un electrón salta de una capa a otra de menor energía. Para que esto sea posible, primero debe haber un “hueco” (o vacancia). Al proceso de expulsión de electrones, llamado ionización, también se le conoce como excitación y puede lograrse con haces de electrones, u otras partículas cargadas como protones o partículas alfa, o bien, por fotones de rayos-X o rayos- γ . Estas formas de excitación tienen diferentes probabilidades de crear vacancias electrónicas, y estas probabilidades varían de forma compleja con la energía, número atómico y otras condiciones. Sin embargo, lo único que se necesita es una fuente de energía mayor que la energía de enlace de los electrones en las capas del átomo. Las capas se denominan, empezando por las más internas: K, L, M, N, etc., y los rayos-X emitidos cuando una vacancia en una capa particular se ocupa con otro electrón tiene la misma designación [28]. Se nombra a los rayos-X de las transiciones por la capa en la que se genera la vacancia inicialmente; por lo tanto, un rayo-X que surge de una vacancia en la capa K se llama rayo-X K [29].

Así pues, si un electrón en la capa K es removido, y la vacancia se llena por un electrón L cayendo a una capa de menor energía, el exceso de energía se libera en la forma de un fotón de rayos-X llamado K_{α} . Si el electrón viene de la capa M, se dice que el fotón de rayos-X es de tipo K_{β} . Las letras griegas y números usados identifican las capas y las subcapas, como se ve en la **Figura 8** (hay tres subniveles de L y cinco de M) [28].

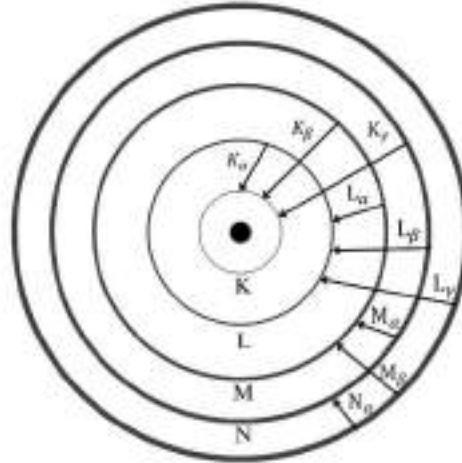


Figura 8. Transiciones de capa interna.

Como consecuencia de la ionización del material, sólo son permitidas algunas transiciones entre las capas electrónicas. Las que se producen a la capa K y L dan lugar a los rayos X K y L, respectivamente. Los rayos X del tipo K son de mayor energía que los rayos X tipo L para un mismo elemento, y son los más probables para los elementos ligeros. En contraste, los rayos L son los más probables para los más pesados. La energía de los rayos X L de los elementos pesados son similares a los de los rayos X K de los elementos ligeros e intermedios. También se pueden emitir los rayos X M para elementos tan pesados como oro. Como se puede deducir, cuando se ioniza un átomo se produce una cascada de transiciones a las diferentes capas electrónicas con diferentes probabilidades [12].

Por otro lado, con el nombre de fluorescencia se designan aquellos fenómenos ópticos por los que un material sometido a radiaciones de una determinada longitud de onda es capaz de emitir radiaciones de una longitud de onda mayor. Los rayos incidentes se conocen como primarios y los que forman la fluorescencia se denominan secundarios [27].

En determinadas condiciones operativas, la fluorescencia puede ser provocada utilizando como rayos incidentes rayos X (rayos primarios). Si la energía de estos rayos alcanza un valor por encima del umbral mínimo característico de cada elemento, se verifica el fenómeno de fluorescencia, es decir que los átomos del elemento incidido emiten rayos X de longitud de onda mayor (rayos secundarios) [27].

Los rayos X primarios ionizan los átomos del elemento que encuentran a su paso, llevándose consigo electrones de las capas internas. Durante el posterior proceso de reasentamiento de los electrones desde niveles de mayor energía hacia aquellos que han quedado vacantes, se produce la emisión de los rayos X secundarios. El elemento examinado se comporta, así como si fuese el anticátodo de un tubo de rayos X [27].

La energía de radiación de excitación y la longitud de onda de los rayos secundarios están relacionados con el número atómico del elemento responsable del fenómeno y permiten su identificación. La fluorescencia de rayos X es, por lo tanto, una técnica de estudio que permite el análisis elemental de muchos materiales [27].

Para realizar la espectroscopía de fluorescencia de rayos X, la muestra analizada se ilumina con rayos X, lo que da como resultado la excitación de electrones a nivel del núcleo a estados excitados. La desintegración radiativa de estos electrones desde los estados excitados hasta sus respectivos estados fundamentales da como resultado la emisión de rayos X fluorescentes o "secundarios" que son característicos de los niveles de energía de cada especie atómica y, por lo tanto, sirven como una huella espectroscópica para cada elemento presente en la muestra [30].

Este tipo de análisis permite el estudio de todos los elementos cuyo número atómico se encuentre entre 11 y 92 [27], es decir, $Z < 11$, debido a la débil fluorescencia de estas especies [30]. Es por esto que esta técnica debe complementarse con otras que cuantifiquen elementos ligeros con mayor precisión tales como PIXE o EDS. Aun así, cualitativamente, la técnica tiene una elevadísima sensibilidad, y permite distinguir elementos presentes en una mezcla en proporciones de poca ppm (partes por millón). Los análisis cuantitativos resultan, sin embargo, menos precisos y más laboriosos [27].

Se puede utilizar para micro muestras, muestras finas, aerosoles y líquidos, con límites de detección de 2 a 20 ng/cm^2 para la mayoría de los elementos. El análisis XRF tiene la ventaja adicional de que no requiere la disolución de una muestra, eliminando así la preocupación por los residuos insolubles. Los instrumentos XRF pueden ser portátiles, lo que resulta útil para realizar mediciones rápidas en tiempo real [31].

Sin embargo, como en todos los casos en los que un método analítico proporciona la composición elemental de un material, surgen dificultades de interpretación debidas a la interrelación entre los elementos analizados y los compuestos que los contienen. Una limitación que debe ser tenida en cuenta es que el instrumento permite el análisis elemental sólo de lo que está presente sobre la superficie expuesta a la radiación [27].

Espectrometría de Energía Dispersiva (EDS)

La espectroscopía de energía dispersiva (EDS), también conocida como EDX o análisis de rayos-X de energía dispersiva) es un análisis frecuentemente utilizado, que tiene ventajas significativas. Es usado como un accesorio para el SEM. Su sensibilidad está limitada a concentraciones del orden de 0.1% del volumen de la muestra. Una segunda limitación es que el volumen analizado es relativamente grande comparado con el grosor de la capa delgada de semiconductor. Provee información estrictamente atómica, no molecular [32].

Como se explicó anteriormente en el apartado de XRF, para EDS, la interacción de un haz de electrones con la muestra genera una serie de tipos de radiación útiles para un análisis, incluyendo electrones secundarios y retrodispersados. Los rayos-X característicos son los detectados en EDS [32].

Las determinaciones micro son llevadas a cabo usualmente por medio de la fluorescencia de rayos X (XRF) con un espectrómetro EDS. Este sistema permite graficar mapas de la distribución elemental cualitativa en una capa superficial de 1µm de grosor. Se recomienda que la superficie sea plana para un análisis con mayor precisión. Sin embargo, una sonda fija puede usarse para un micro-análisis menos preciso cuantitativamente, con el software de corrección de matriz correcto. Estos análisis pueden llevarse a cabo solamente con elementos más pesados que Na. Los elementos más ligeros requieren la emisión de electrones de Auger; pero el ultra alto vacío de 10^{-10} Torr necesarios en la espectroscopía Auger no pueden ser obtenidos con microscopios de barrido convencionales [33].

Emisión de Rayos X Inducido por Partículas (PIXE)

Las técnicas basadas en el uso de aceleradores de iones o de origen nuclear, son herramientas analíticas muy poderosas para la caracterización de materiales en una gran variedad de ámbitos [12]. Los aceleradores de iones son sistemas que permiten producir iones, proporcionarles energía y enfocarlos para producir el haz de iones. Existen diversas interacciones entre los haces de iones positivos que son producidos por un acelerador y los átomos que componen un material. Para fines analíticos, se emplean los iones más ligeros, como protones y helio, con energías que van desde 300 keV hasta 4 o 5 MeV. En general sólo se emplean éstos y con dichas energías porque dan lugar a la emisión de radiaciones secundarias con una mayor probabilidad que iones más pesados y alcanzan una mayor profundidad de análisis. Son estas radiaciones secundarias las que utilizan las técnicas basadas en los aceleradores de iones [12].

En primera instancia, si consideramos que los átomos están formados por núcleos positivos y capas de electrones de carga eléctrica negativa, existe la interacción de naturaleza Coulombiana de repulsión entre los iones positivos y los núcleos del átomo. Como consecuencia, la energía del ión incidente cambiará tras dicha interacción. La repulsión puede describirse como una colisión elástica (en la que se conserva la energía), la cual permite establecer la identidad de los átomos a partir de la energía del ión tras la colisión y el ángulo al que es dispersado [12].

Por otra parte, los iones, al incidir sobre un material, producen la ionización de los átomos al expulsar electrones de las capas electrónicas. Durante un lapso de tiempo muy corto, los átomos se encuentran en un estado excitado. Para volver a su estado base, de menor energía, se producen transiciones de electrones de capas externas para ocupar las vacantes de los electrones expulsados. Dichas transiciones sólo pueden efectuarse entre ciertas capas electrónicas con la emisión de energía en forma de luz (ondas electromagnéticas) de longitudes de onda correspondientes a rayos X. Esto da lugar a la emisión de rayos X característicos de los átomos ionizados. El conjunto de los rayos X característicos y sus intensidades es captado en un detector sensible a los rayos X. Con base en dicha información es factible identificar a los átomos presentes en el material y determinar su concentración. Este fenómeno es la base de la técnica PIXE [12].

Finalmente, si la transición electrónica se produce en las capas externas del átomo se puede emitir luz en el intervalo del ultravioleta, visible e infrarrojo. Este fenómeno se denomina ionoluminiscencia y es una técnica emergente de gran potencial para caracterizar materiales cristalinos y amorfos. En este caso a información que se obtiene corresponde a la naturaleza cristalina y química del material [34].

PIXE es probablemente la técnica más versátil y con mayor potencial de la gama de técnicas basadas en el uso de los aceleradores de iones. Esto es debido a que se trata del fenómeno más probable de todos los que se han descrito para la mayoría de los elementos [35]. Esta técnica data del último cuarto del siglo pasado, por lo que, comparada con otras técnicas basadas en el uso de aceleradores de iones, es una de las de más reciente desarrollo [12].

El principal factor que influye en el desempeño del análisis PIXE es la probabilidad de producir rayos X por la irradiación. A esta cantidad se le denomina sección eficaz de producción de rayos X. Esta a su vez depende de la probabilidad de ionizar el material. La probabilidad de ionizar átomos en un material depende de diversos factores, pero principalmente de la energía del ión y de su masa. De estos dos factores, el término que más parece afectar sería la masa, siendo la probabilidad de suceso menor cuando la masa del ión aumenta. Por lo tanto, puesto que en general para realizar un análisis se requiere la mayor cantidad de rayos X característicos posible, es mejor utilizar el ión más ligero posible para excitar el material, esto es un haz de protones [12].

A medida que aumenta el número atómico, i.e. aumenta el número de capas electrónicas, la probabilidad de producir la ionización disminuye para la capa K. Esto implica que es más fácil inducir rayos X característicos K en elementos más ligeros que en los pesados. No obstante, es más fácil ionizar la capa L que la capa K para los elementos más pesados, tal

como sucede para la plata (Ag) y el oro (Au). Esto obedece a que el ión positivo tiene que atravesar una mayor cantidad de nubes electrónicas negativas para la ionización de capas K que para las capas L. La interacción con las capas electrónicas es, de hecho, la principal causa por la que los iones del haz pierden paulatinamente su energía, y por ello es necesario conocer con precisión como cambia dicha probabilidad en función de la energía del ión. A la máxima penetración del haz medida de manera perpendicular a la superficie se le denomina alcance. Este depende de la cantidad física llamada poder de frenado que se define como la tasa de pérdida de energía normalizada por la densidad del material [36].

Es preciso resaltar que, durante el proceso de pérdida de energía de los protones en el material, y por lo tanto de su desaceleración, se emite radiación. Toda partícula cargada eléctricamente acelerada o desacelerada la emite. Esta radiación por *Bremsstrahlung*, se produce de manera continua, de forma que dará lugar en los espectros a un fondo continuo que se superpone a las señales de rayos X característicos producidos por el material. Este fenómeno depende inversamente del cuadrado de la masa del ión que la produce, por lo que comparando con otras técnicas por rayos X como la microsonda de electrones de los microscopios electrónicos, se tiene un fondo muy reducido (aproximadamente 100 veces menor). Esta es una de las razones de los altos límites de detección de la técnica PIXE [37]. El *Bremsstrahlung* puede incrementarse de manera significativa cuando se analiza un material dieléctrico (como una cerámica, vidrio, obsidiana), ya que estos materiales se pueden acumular carga eléctrica durante la irradiación, especialmente si se irradia en vacío. No obstante, existen dispositivos experimentales para reducir este efecto [12].

La posibilidad de generar una señal depende de la energía de los rayos X, ya que, si ésta es muy baja, los rayos X son absorbidos en la ventana del detector. Esto sucede para los elementos más ligeros, como carbón y oxígeno. Se requiere de ventanas especiales para su detección. De hecho, esta limitación de los detectores es una de las razones por las cuales en general PIXE no es usado para el análisis de elementos más ligeros que sodio [12].

El espectro PIXE estará conformado por la superposición de las señales o picos. En general, cuando se tienen superposiciones de picos del mismo elemento no superpuestos, o bien pueden medirse las diversas contribuciones a partir de los espectros PIXE de los elementos empleando materiales de referencia y las razones de intensidades reales de los picos [12].

Los límites de detección dependen de la estadística, el fondo por *Bremsstrahlung* y la matriz del material. Para elementos entorno al hierro (Fe) se alcanza un máximo con límites de detección menores a 0.5 mg/g. En general, se obtienen los mejores límites de detección para la mayor parte de los elementos cuando se emplean energías de irradiación entre 2 y 3 MeV para protones. La sensibilidad de PIXE le permite determinar elementos traza y realizar, entre otras cosas, estudios de procedencia [12].

Análisis Espectroscópico

Espectroscopía de Reflectancia Difusa (DRS)

La Espectroscopía de Reflectancia Difusa (DRS) en el rango visible a infrarrojo cercano (vis-NIR, 400- 700- 2500 nm) es una técnica analítica práctica que puede ser usada para análisis tanto in situ como en laboratorio. Esta técnica es sensible tanto a orgánicos como composiciones minerales inorgánicas [52]. Cuando un haz de luz incide sobre una superficie granular, como el adobe previamente molido, puesto que es una combinación de distintos minerales, solo una pequeña fracción se refleja de forma especular, mientras que el resto que penetra en la masa se somete a dispersiones (reflexiones múltiples, refracciones y difracciones en todas las direcciones) y absorción dependiente de la longitud de onda dentro del material. Una parte de esta radiación deja el material en todas las direcciones y constituye la luz *difusamente reflejada* [53, 54]. El análisis de los espectros de reflectancia difusa ha probado ser útil para la identificación y caracterización de distintos tipos de óxidos de Fe [55].

Los espectros DRS son usualmente obtenidos usando un espectrofotómetro equipado con un accesorio capaz de recolectar todo el flujo de luz reflejada. Este accesorio tiene una superficie interna con una esfera integradora o cualquier otra geometría, recubierta con un estándar de blanco con el objetivo de recolectar la luz reflejada por comparación entre un estándar y la muestra [55]. No hay un método estandarizado de preparación de la muestra para análisis DRS. Usualmente, la muestra finamente molida es cuidadosamente colocada en un porta muestras, con un agujero circular [55].

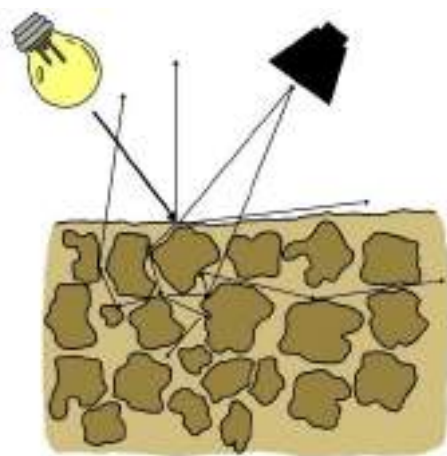


Figura 9. Fenómeno de Reflectancia Difusa. La luz incidente mostrada a la izquierda, se dispersa. Sólo una fracción de la luz reflejada llega al detector.

En la región visible, las excitaciones electrónicas son los procesos principales mientras la energía de radiación es alta. Para generar un espectro del suelo, la radiación que contiene todas las frecuencias en un rango particular es dirigida hacia la muestra. El principio es que

el enlace molecular solo absorbe luz con una energía cuantizada que corresponda con la diferencia entre los dos niveles de energía de un enlace específico. Como el cuanto de energía está directamente relacionado con la longitud de onda, o frecuencia, el efecto en el espectro es selectivo y puede usarse para propósitos analíticos. Estas frecuencias que son absorbidas aparecen como señales reducidas o radiación reflejada (R) y se presentan en porcentaje de radiación reflejada de una referencia estandarizada, que puede transformarse a absorbancia aparente (A) a través de la relación $A = \log(1/R)$. La localización de las bandas de absorción depende de la matriz química y factores ambientales, haciendo posible la detección de un rango de moléculas que pueden contener el mismo tipo de enlaces [52].

Recordemos que, en la región visible, el color es una de las características más destacadas. Cabe señalar que las absorciones en la región visible (400-780 nm) ocurren en mayor parte debido a las excitaciones electrónicas de minerales que contienen hierro (por ejemplo, la hematita y goetita) [56]. Los óxidos de hierro, oxihidróxidos e hidróxidos, que son conocidos colectivamente como óxidos de hierro, exhiben una variedad de colores que resulta de distintos tipos de transiciones electrónicas. Como norma, los óxidos de hierro absorben fuertemente en el ultravioleta (UV) y regiones espectrales correspondientes al azul, pero reflejan fuertemente en regiones de rojo e infrarrojo. Sin embargo, existen diferencias significativas entre los distintos óxidos de hierro. Un ejemplo de esto es la goetita (α -FeOOH), que se asocia con tonos cálidos como el amarillo, mientras que un tono rojizo sugiere la presencia de hematita (α -Fe₂O₃) [55].

La inspección visual de los espectros en crudo de los óxidos de hierro provee poca información acerca de las propiedades ópticas de estos compuestos. En la práctica, todo espectro debe ser parametrizado para utilizar la información contenida en este. Un procedimiento de parametrización inmediato involucra la transformación matemática de los datos de DRS y comparación con datos transformados para distintas longitudes de onda. La información más útil de los datos de reflectancia es proveída por la teoría de Kubelka Munk [57], la cual se aplica cuando las dimensiones de las partículas son comparables con, o más pequeñas que la longitud de onda de la luz incidente.

Los límites de detección en DRS son más pequeños que en otras técnicas de identificación para bandas de óxidos de hierro. Por lo tanto, menos de 0.1% de goetita y hematita pueden detectarse en mezclas con otros minerales del suelo (30); este porcentaje es más que un orden de magnitud menor que el límite de detección de la espectroscopía de XRD [55].

Teoría de Kubelka Munk

Las ecuaciones diferenciales básicas de esta teoría suponen que, cuando una capa de grosor du de una mezcla de partículas pequeñas se irradia en una dirección normal la superficie, el flujo difuso que apunta hacia abajo, i , decrece por la absorción de acuerdo a Kdu y también decrece una cantidad Sdu por la dispersión. Sucesivamente, el flujo hacia arriba, j , incrementa por $Sjdu$ y decrece por $Kjdu$. Los valores K y S son conocidos como los

coeficientes de *absorción* (K) y *dispersión* (S) de la capa de pigmento. En la solución hiperbólica explícita de estas ecuaciones diferenciales, la reflectancia, R es expresada como una función de la de reflectancia del fondo bajo la capa, el grosor de la capa, y K y S [58].

En el caso límite en el que la muestra es infinitamente gruesa (que ocurre para la mayoría de las mezclas que contienen óxidos de hierro ocurre en unas pocas décimas de milímetro), el grosor no tiene influencia en el valor de R . En este caso, la ecuación de Kubelka-Munk, a cualquier longitud de onda, establece una relación matemática entre la reflectancia difusa y sus coeficientes de absorción y dispersión, K y S , correspondientes a los dos fenómenos involucrados en el proceso de interacción muestra-luz. Los valores de reflectancia, por lo tanto, se utilizan para obtener la función de remisión [59].

$$F(R) = \frac{(1 - R)^2}{2R} = \frac{K}{S}$$

Estas curvas de la función de remisión resultan de la superposición de bandas de absorción a diferentes longitudes de onda. Realizando el cálculo de las segundas derivadas de la función de remisión es posible derivar la posición y la intensidad de las bandas de absorción [55]. Estas bandas se producen mediante transiciones del campo cristalino de Fe (III) en un campo de ligadura octaédrico. Debido a la combinación de varios planos de polarización y la dispersión dependiente de las partículas, los espectros de reflectancia difusa de los polvos muestran bandas anchas y fuertemente superpuestas. Para determinar las posiciones de estas bandas, la resolución puede mejorarse matemáticamente calculando las derivadas de los espectros medidos [60]. La segunda derivada tiene un mínimo en el punto de curvatura máxima (un pico) de la banda de absorción original, lo que provee más información que la primera derivada, ya que una banda en el espectro original siempre implica un mínimo en la curva de la segunda derivada [55].

Las bandas de absorción que exhiben los óxidos de hierro en la región de longitudes de onda entre el UV al IR cercano, se originan de transiciones electrónicas dentro de la capa $3d^5$ del ión Fe^{3+} [55]. Por esta razón, DRS se ha utilizado como un método auxiliar para identificar y estimar semicuantitativamente óxidos de Fe en arcillas, suelos y sedimentos [61]. Utilizando la teoría de Kubelka-Munk, podemos estimar la presencia de óxidos de hierro ya que el hierro es un metal de transición [60]. En este caso se propone que la coloración rojiza de las muestras está influenciada en cierta medida por el contenido de hematita y goetita.

Las curvas de la segunda derivada de la función de remisión para los óxidos de hierro exhiben cuatro bandas en la región que abarca el visible y el infrarrojo cercano (380-1050 nm) [55]. De acuerdo a la teoría de ligaduras de campo, Sherman and Waite [56], asignan tres bandas a las transiciones de ligadura de campo: ${}^6A_1({}^6S) \rightarrow {}^4T_1({}^4G)$, ${}^6A_1({}^6S) \rightarrow {}^4T_2({}^4G)$, y ${}^6A_1({}^6S) \rightarrow {}^4E; {}^4A_1({}^4G)$. La cuarta banda fue asignada a la transición de pares de electrones o ${}^6A_1({}^6S)$ doble excitón $2({}^6A_1) \rightarrow 2[{}^4T_1({}^4G)]$. Este proceso doble excitón está usualmente relacionado con la banda más fuerte, así que ejerce una influencia decisiva en la coloración. Así pues, la goetita es amarilla y la hematita roja porque su banda correspondiente yace en longitudes de onda aproximadamente en 480 nm y en 530 nm, respectivamente [62].

Banda Prohibida (Band Gap)

La aplicación de la mecánica cuántica a la física de estado sólido ha llevado a modelos físicos que involucran estados que pueden estar ocupados por electrones. Cada estado tiene una cierta energía y un vector k (momento del cristal). Además, al ser los electrones fermiones, cada uno de estos estados puede estar ocupado únicamente por un electrón. Esto tiene profundas implicaciones en la población de electrones por niveles: a temperaturas bajas, los electrones ocupan los niveles con la menor energía posible y después irán llenando los niveles con energías mayores. Por otro lado, a temperatura finita (como a temperatura ambiente, por ejemplo) la distribución de electrones sobre los estados electrónicos está descrita por una función de Fermi, que cae conforme la energía crece. Lo importante es que existen regiones de energía en las que no existen estados. Estas se conocen como *band gaps*. Un medio puede tener más de un band gap, pero el band gap de mayor importancia es aquel que se encuentra cerca de la energía de Fermi, donde el nivel de ocupación de acuerdo a la función de Fermi cae sustancialmente. Este es el band gap al que se refieren cuando se define el band gap de un material [63].

Una vez calculada la función de remisión de Kubelka-Munk, $F(R)$, tiene una dependencia lineal con el coeficiente de absorción del material. Es posible calcular la función Kubelka-Munk a partir de los datos de absorción medidos por reflectancia difusa y permite determinar el valor de la banda prohibida o band gap de una muestra, mediante la ecuación [63]:

$$[F(R)hv]^2 = C(hv - E_g)$$

La representación gráfica de $F(R)$ contra la energía del fotón hv permite obtener el valor del ancho de banda prohibida, mediante la comparación de la ecuación anterior con la ecuación de la línea recta, al realizar una regresión lineal de la parte más recta de la curva obtenida y extrapolando la recta asumiendo que en $F(R)=0$ se encuentra la intersección con el eje de las abscisas hv , que corresponde al valor del ancho de banda prohibida (E_g) [63].

La estructura electrónica de un material, y, por lo tanto, su band gap, tiene implicaciones en las propiedades ópticas y eléctricas de un material. En algunos casos, las energías de Fermi yacen en algún punto entre un gran band gap (con un grosor arriba de 4 eV), tal que todas las bandas debajo de esa energía están llenas, mientras que las bandas con mayor energía están totalmente vacías, excepto por la excitación térmica que es despreciable por lo menos a altas temperaturas. Estos materiales se conocen como dieléctricos y son aislantes eléctricos. Esto se debe a que la contribución de cada banda a la densidad de corriente es cero y cualquier arreglo de ocupación entre las bandas completamente llenas por un campo eléctrico aplicado es imposible [63].

Además, los dieléctricos por lo general no pueden absorber luz de infrarrojo cercano o visible, porque la energía del fotón no es suficiente para realizar transiciones de la banda de valencia (la banda más alta llena) a la banda de conducción (la menor de las bandas más altas). Solo en el ultravioleta, las energías del fotón son suficientes para transiciones entre bandas, causando una fuerte absorción. Cabe destacar que existe una fuerte absorción en el

infrarrojo a longitudes de onda bajas, que está asociada a la generación de fonones, y una absorción débil causada por procesos de absorción multi fonón [63].

Por otro lado, en los semiconductores la energía de Fermi yace en un band gap de un ancho más pequeño de unos pocos eV o incluso menos de 1 eV. La primera consecuencia de esto es la conductividad eléctrica, ya que excitación térmica a temperatura ambiente, por ejemplo, crea una pequeña población de electrones en la capa de conducción y una correspondiente población de huecos en la banda de valencia [63].

Un **band gap directo** se define como aquel en el que el vector k (no solo su magnitud, sino también su dirección) es el mismo para los niveles altos en la banda de valencia y los bajos en la banda de conducción (donde el vector k está asociado con la posición en la zona de Brillouin). Esto es relevante para transiciones ópticas. Esto involucra solo un pequeño cambio en la magnitud del vector k , porque la longitud de onda óptica es más larga que las distancias interatómicas o el periodo de la red. En el caso de un band gap directo, las transiciones ópticas con posibles tan pronto como la energía del fotón exceda la energía del band gap (**Figura 10**). Este proceso excita un portador de carga de la banda de valencia a la de conducción dejando un hueco (un estado sin ocupar) en la banda de valencia [63].

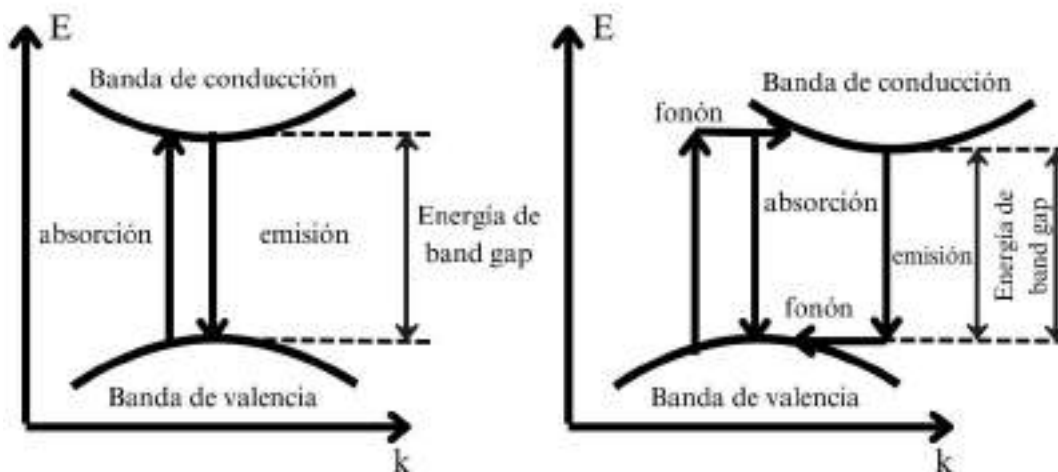


Figura 10. A la izquierda se ilustra gráficamente el band gap del tipo directo, mientras que a la derecha se muestra un band gap indirecto.

En el caso del **band gap indirecto**, el vector k de los estados más bajos en la banda de conducción difiere sustancialmente de aquél de los niveles más altos en la banda de valencia. Como consecuencia, los procesos de absorción con energías de fotón ligeramente arriba de la energía del band gap están obstaculizadas por el hecho de que no hay estados objetivo en la banda de conducción que tengan una energía adecuada y un vector k adecuado. En otras palabras, no se puede lograr simultáneamente la conservación de la energía y la conservación del momento, excepto si se trata de la emisión adicional de un fonón, que puede proporcionar

el cambio requerido en el momento del electrón y al mismo tiempo tener poco impacto en el balance de energía (**Figura 10**). Estos procesos son posibles, pero ocurren a un ritmo mucho menor; por lo tanto, el coeficiente de absorción se reduce mucho. Además, la dependencia de la longitud de onda del coeficiente de absorción cerca de la banda prohibida es más débil. El coeficiente de absorción también depende sustancialmente de la temperatura, ya que la temperatura afecta a las poblaciones de fonones. Sin embargo, para energías de fotones sustancialmente más altas, es posible excitar directamente a los portadores hacia la banda de conducción, sin requerir fonones. En ese régimen, el coeficiente de absorción se vuelve bastante alto: varios órdenes de magnitud más alto que cerca de la banda prohibida [63].

Fotoluminiscencia (PL)

La emisión de luminiscencia ocurre como resultado de la transición electrónica radiativa en la que un electrón salta de un estado de energía mayor a uno más bajo, en donde la diferencia de energía se libera como un fotón. Claramente, el electrón debe ser excitado a un estado de energía mayor utilizando, por ejemplo, radiación UV o visible [64]. Se pueden distinguir tres procesos: (i) la absorción de la luz de excitación crea pares electrón-hueco, (ii) después la recombinación radiativa de los pares electrón-hueco, concluye en el (iii) escape de la radiación de recombinación de la muestra, como se muestra en la **Figura 11**. Como la luz de excitación es absorbida creando pares electrón-hueco, la mayor excitación de la muestra es cercana a la superficie; la distribución de carga resultante es no homogénea y no está en equilibrio. Por lo tanto, en un intento por ganar homogeneidad y equilibrio, los portadores de carga se difunden de la superficie hasta agotarse por procesos radiativos y no radiativos de recombinación. La mayor parte de la excitación del cristal se restringe a la región alrededor de una longitud de difusión de la superficie iluminada [38].



Figura 11. Procesos de la fotoluminiscencia.

Los minerales pueden luminescer cuando son expuestos a la radiación, ya sean rayos X, iones o un haz de fotones [65]. Cualquier emisión de luz producida por un mineral se conoce como luminiscencia, que es una propiedad que tienen algunos minerales para producir radiación

[66]. Sin embargo, no todos los minerales muestran luminiscencia. La razón de esto es que el proceso de emisión radiativa compite con el regreso no radiativo al estado base. En este proceso, la energía del estado excitado es utilizada para excitar las vibraciones de la matriz, es decir, de calentar la matriz [64]. Así pues, la fotoluminiscencia es la radiación óptica emitida como resultado de la excitación con fotones hasta un estado de no-equilibrio. Esta radiación surge a partir de la relajación radiativa de los pares electrón-hueco fotoexcitados [38].

Un mineral luminiscente va a emitir radiación solamente cuando la energía de excitación es absorbida. Es posible categorizar los mecanismos de luminiscencia en dos tipos. En el primero, el proceso de excitación se localiza cerca de un centro aislado y ocurre sin la ionización de especies en el mineral. Este tipo de luminiscencia se llama intra-céntrica. La excitación y emisión ocurren debido a transiciones electrónicas en el centro. El otro mecanismo ocurre cuando la excitación es de una energía mayor que el band gap. Los efectos de ionización ocurren y la emisión es producida por recombinación de electrones o huecos en los centros de ionización. Durante la excitación con fotones de alta energía en semiconductores con un espacio pequeño entre bandas, se lleva a cabo una transferencia de electrones de los iones de impurezas, del estado base a la banda de conducción [64].

Un espectro de emisión de luminiscencia representa la intensidad de luminiscencia medida en un rango de longitudes de onda de emisión a una longitud de onda de excitación fija (λ_{exc}) [64]. Usando los espectros de PL, es posible identificar a los minerales activadores de la luminiscencia, ya que estos tienen características distintivas [65]. Es por esto que la fotoluminiscencia es utilizada cada vez más como una herramienta de investigación comparable en importancia con los análisis de absorción debido a la sensibilidad de la técnica; suele ocurrir que características que son discernibles en absorción, dominan completamente el espectro de luminiscencia. Al inverso también es cierto a veces, lo cual hace luminiscencia y absorción (obtenida en esta investigación a partir de DRS) técnicas complementarias. Lo segundo es la simplicidad de la colección de datos [38]. El análisis de PL es utilizado en esta investigación para analizar los electrones y huecos fotogenerados en las asociaciones de arcilla, relacionándolos con la luz emitida por la muestra y asociando esta con minerales que han sido reportados en literatura.

Espectroscopía Vibracional de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR)

La región del infrarrojo está ubicada en la zona del espectro electromagnético comprendida entre las regiones de microondas y visible [67]. Casi cualquier compuesto que tenga enlaces covalentes, ya sea orgánicos o inorgánicos, absorbe varias frecuencias de radiación en la región infrarroja del espectro electromagnético. Para propósitos químicos, la porción vibracional de la región infrarroja incluye radiación con longitudes de onda (λ) entre $2.5\mu\text{m}$ y $25\mu\text{m}$ ($1\mu\text{m} = 10^{-6}\text{m}$). Aunque la unidad técnicamente más correcta para longitud de onda es el micrómetro (μm), normalmente se usa el micrón (μ) para espectros del infrarrojo [68].

La longitud de onda (λ) es inversamente proporcional a la frecuencia ν y está gobernada por la relación $\nu = c/\lambda$, donde c es la velocidad de la luz. Cabe señalar que la energía es directamente proporcional a la frecuencia: $E = h\nu$, donde h es la constante de Planck. Las longitudes de onda se expresan como centímetros recíprocos (cm^{-1}) y son fácilmente calculados tomando el recíproco de la longitud de onda expresada en centímetros [68].

$$\nu(\text{cm}^{-1}) = \frac{1}{\lambda(\text{cm})}, \quad \nu(\text{Hz}) = \nu(\text{cm}^{-1}) \times c = \frac{c(\text{cm/s})}{\lambda(\text{cm})}$$

Como cualquier otro tipo de proceso de absorción de energía, al absorber radiación infrarroja, las moléculas son excitadas a un estado más alto de energía. La absorción es, como cualquier otro proceso de absorción, un proceso cuantizado. Una molécula absorbe solo algunas frecuencias, y la absorción de radiación infrarroja corresponde a cambios de energía del orden de 8 a 40 kJ/mole [68]. La absorción espectral característica en los espectros IR está relacionada cualitativamente con las variaciones en los minerales constituyentes y pueden ser usados para investigar la estructura cristalina, tipo de enlace e información química sobre los minerales de arcilla [20].

Las frecuencias de radiación infrarroja que son iguales a las frecuencias naturales de vibración de la molécula en cuestión son absorbidas, y esta energía absorbida sirve para incrementar la amplitud del movimiento vibracional de los enlaces de la molécula. Sin embargo, no todos los enlaces en la molécula son capaces de absorber energía infrarroja, incluso si la frecuencia de la radiación es la misma que la del enlace. Solo aquellos que tengan un momento dipolar que cambie como función del tiempo son capaces de absorber radiación infrarroja. Los enlaces simétricos, como aquellos de H_2 y Cl_2 no absorben este tipo de radiación. Un enlace debe presentar un dipolo eléctrico que está cambiando en la misma frecuencia que la radiación incidente para que se transfiera la energía [68].

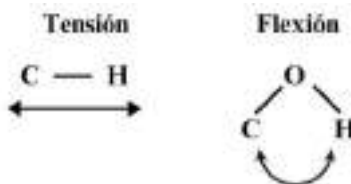


Figura 12. Modos simples de movimiento vibracional en una molécula activa en el infrarrojo.

Los modos más simples de movimiento vibracional en una molécula (aquellas que dan lugar a absorciones) son los modos de estiramiento (o tensión) y deformación (o flexión) (**Figura 12**) [68]. En las vibraciones de tensión, dos átomos unidos entre sí oscilan constantemente variando la distancia entre ellos sin alterar el eje de enlace o los ángulos de enlace. Las vibraciones de deformación se caracterizan por un cambio continuo del ángulo entre dos enlaces. Las vibraciones de tensión requieren mayor energía que las de deformación [69]. Sin embargo, existen movimientos vibracionales más complejos. En general, las vibraciones de tensión asimétricas ocurren a frecuencias mayores que las vibraciones de tensión simétricas. Los términos vibración (**Figura 13**) de flexión de tijera (dos átomos que no están unidos entre sí se balancean aproximándose), vibración de flexión de balanceo (la unidad estructural gira alrededor del enlace que la une al resto de la molécula), flexiones en fase (la unidad estructural de tres átomos oscila hacia adelante y hacia atrás en el plano de equilibrio formado por los átomos y sus dos enlaces) y flexión asimétrica o torsión (la unidad estructural oscila hacia adelante y hacia atrás, fuera del plano de equilibrio) son comúnmente usados en la literatura para describir los orígenes de las bandas de infrarrojo [68, 69].

Los electrones de los enlaces covalentes y covalente-polares de las moléculas poseen energías cuantificables en relación a sus posiciones respecto a los núcleos (energías potenciales) y a los movimientos de vibración y de rotación de enlaces y átomos (energías vibracionales y rotacionales). El salto cuántico de estos tipos de energía (vibracional y rotacional) puede ser provocado al excitar los electrones por radiaciones de la zona del infrarrojo, y para este fin se emplean longitudes de onda que varían entre 3 y 25 μ (espectros vibracionales) y por encima de 25 μ hasta un límite de 200 μ (espectros rotacionales) [27]. En la zona que va desde 2.5 μ hasta 16-25 μ (la más frecuentemente utilizada) se obtienen espectros de absorción de todas las sustancias orgánicas y de aquellas inorgánicas que contienen aniones poliatómicos, mientras que muchas sustancias inorgánicas binarias absorben sólo en el infrarrojo más lejano. Es posible identificar también el agua de hidratación contenida en sales, hidróxidos, etc [27].

El espectro se caracteriza por el número de bandas IR presentes, la posición de cada banda y su intensidad [70]. La absorción de radiación IR por minerales individuales de arcilla son determinadas por la fuerza, longitud y constantes de fuerza de los enlaces químicos en las estructuras de los minerales de arcilla [71]. En la naturaleza, los minerales de arcilla están acompañados por cuarzo, feldespatos de potasio y plagioclasas, carbonatos, óxido de hierro y/o sulfatos [72]. Además, estos pueden diferenciarse de otros minerales por las bandas de absorción de OH estructural y grupos Si-O [73].

El cuarzo es un constituyente común de la mayoría de los minerales de arcilla, y su espectro IR muestra una pareja de picos en 800 y 781 cm^{-1} [71]. Comúnmente se cree que las vibraciones de estiramiento de Si-O se observan en 800-1200 cm^{-1} y sus bandas de flexión se encuentran en 400-600 cm^{-1} [74]. Por otro lado, las bandas que se encuentran en la región de 800 a 400 cm^{-1} , incluyendo 780, 693, 588, 533, 464 y 428 cm^{-1} así como una banda en 1034 cm^{-1} indican la presencia de feldespatos [75].

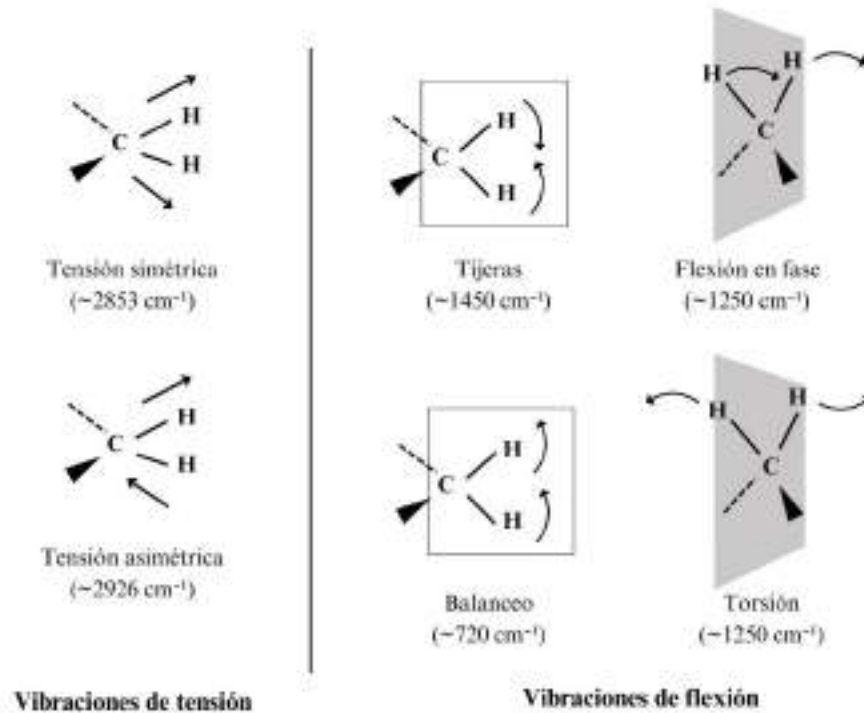


Figura 13. Absorciones fundamentales en Espectroscopía de Infrarrojo.

El cuarzo es un constituyente común de la mayoría de los minerales de arcilla, y su espectro IR muestra una pareja de picos en 800 y 781 cm^{-1} [71]. Comúnmente se cree que las vibraciones de estiramiento de Si-O se observan en 800-1200 cm^{-1} y sus bandas de flexión se encuentran en 400-600 cm^{-1} [74]. Por otro lado, las bandas que se encuentran en la región de 800 a 400 cm^{-1} , incluyendo 780, 693, 588, 533, 464 y 428 cm^{-1} así como una banda en 1034 cm^{-1} indican la presencia de feldespatos [75].

Para los carbonatos, como la calcita ($CaCO_3$) hay algunas características distintivas en 3050-2850, 2650-2500, 1790-1820, 1400-1500, 877, 730 y 710 cm^{-1} . La calcita es el mineral carbonato más común en las arcillas. Su espectro IR es fácilmente reconocible, y las bandas en 1428, 878 y 714 cm^{-1} son diagnósticas [71]. Las vibraciones observadas en 650, 525, 440-400, 300 cm^{-1} indican la posible presencia de hematita [76].

Con respecto a los minerales de arcilla, las bandas en la región de 1120-1000 cm^{-1} pertenecen a la vibración de estiramiento de la caolinita [77]. Este tipo de minerales se encuentran frecuentemente en las arcillas. La pareja de picos en 3700 y 3620 cm^{-1} (la absorción en 3620 cm^{-1} es debida a los hidroxilos internos), es característica del grupo de las caolinitas. Las bandas correspondientes a deformaciones OH en la caolinita se encuentran en 938, 916 cm^{-1} son también típicas del grupo de caolines y provienen de las vibraciones de los enlaces de los OH superficiales [71]. También se han reportado picos en 3700, 3621,

3432, 1034, 687 y 463 cm^{-1} para la caolinita [22]. Por otro lado, las montmorillonitas contienen sustituciones isomórficas tetraédricas y octaédricas, Al (y ocasionalmente Fe^{3+}) por Si en el primer caso y Fe^{3+} y Mg por Al en el último. Como resultado de estas sustituciones, el orden cristalino se reduce y surgen imperfecciones estructurales. La montmorillonita con un bajo contenido de hierro, muestra una banda de estiramiento OH en 3622 cm^{-1} .

El instrumento que determina el espectro de absorción para un compuesto, se conoce como espectrómetro, o de forma más precisa, un espectrofotómetro. Existen dos tipos de espectrómetros de infrarrojo: dispersivo y de Transformada de Fourier (FT). Ambos instrumentos proveen espectros de compuestos en el rango de 4000 a 400 cm^{-1} . Aunque los dos proveen espectros casi idénticos para un compuesto, con los espectrómetros FT se obtienen espectros de forma más rápida que los instrumentos dispersivos [68].

Sin embargo, en los espectrómetros más modernos, el diseño del camino óptico produce un patrón llamado interferograma, que es una señal compleja, pero su patrón parecido a una onda contiene todas las frecuencias que componen el espectro infrarrojo. Un interferograma es esencialmente una gráfica de intensidad contra tiempo (espectro de dominio de tiempo).

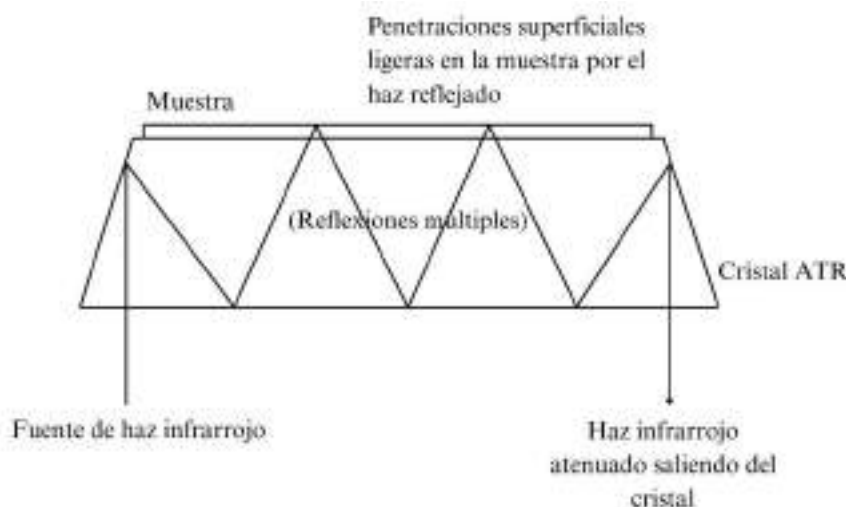


Figura 14. Accesorio ATR.

Por lo tanto, para separar las frecuencias de absorción individuales del interferograma, se puede aplicar la operación matemática conocida como Transformada de Fourier. La ventaja de un instrumento FT-IR es que se adquiere el interferograma en menos de un segundo. Es entonces posible acumular docenas de interferogramas de la misma muestra y acumularlos en la memoria de la computadora. Cuando se realiza la transformada de Fourier sobre la suma de interferogramas, se puede graficar un espectro con mejor razón de señal-a-ruido [68].

El mejor método para determinar el espectro de un material sólido es usando el accesorio de Reflectancia Total Atenuada (ATR). Los instrumentos modernos de FTIR ofrecen este accesorio junto con el módulo típico de transmitancia. El método ATR (**Figura 14**) ofrece

una técnica poderosa de muestreo que elimina virtualmente la preparación de la muestra para líquidos y sólidos, llevando a un análisis de muestra rápido.

Espectroscopía Vibracional Raman

La espectroscopía Raman es una espectroscopía vibracional que nos provee información acerca de los modos vibracionales de los enlaces moleculares y cristalinos de los componentes orgánicos e inorgánicos presentes en la muestra. La espectroscopía Raman proporciona un análisis puntual que se distingue por una resolución espacial (1-10 μm) y espectral alta, así como también una especificidad molecular adecuada, que la hace una técnica aplicable para una gama amplia de materiales (cerámicas, vidrios, metales y pigmentos) [23]. También puede utilizarse el equipo Raman portátil para identificar de forma rápida contaminantes como calcita y yeso presente en la forma de eflorescencias [23].

Al igual que las técnicas espectroscópicas, cuyos fundamentos fueron explicados anteriormente, el efecto Raman se fundamenta de acuerdo a la interacción entre la radiación electromagnética y la materia. La colisión entre un fotón de energía $h\nu_0$ y una molécula resulta en dos diferentes tipos de dispersión de la luz. La primera es conocida como *dispersión de Rayleigh*, en la que se tiene una colisión elástica entre el fotón incidente y la molécula, ya que el fotón pierde o gana energía y su energía permanece igual a $h\nu_0$. Para sistemas moleculares, este es el fenómeno predominante en la dispersión de la luz. El segundo tipo de colisión es la *dispersión Raman*. El efecto Raman es una colisión inelástica en la que el fotón gana o pierde energía de la molécula. La energía de la luz dispersada es $h\nu_{0+1}$ o $h\nu_{0-1}$. La energía ganada o perdida, $h\nu_1$, corresponde a la energía vibracional de la molécula (**Figura 15**) [19].

Así, la energía de la luz dispersada depende de la frecuencia de la luz incidente, pero el cambio $h\nu_1$ de la dispersión Rayleigh es una constante que corresponde a la energía vibracional. Las líneas Raman a una frecuencia $h\nu_{0-1}$ se conocen como líneas de Stokes y las líneas que ocurren a una frecuencia $h\nu_{0+1}$ son las líneas anti-Stokes, como se muestra en la **Figura 15**.

Las líneas de Stokes son de mayor intensidad que las líneas de anti-Stokes debido a la distribución de Boltzmann, es decir, debido a que la mayoría de las moléculas en el estado vibracional base (0) en comparación con aquellas en un estado excitado (1) a temperatura ambiente. Por lo tanto, las líneas de Stokes son usadas regularmente en el estudio de la dispersión Raman [19].

Utilizando esta técnica es posible identificar minerales por sus bandas características tales como el cuarzo (SiO_2 , 466 cm^{-1}), feldespatos (478 , 515 cm^{-1}), calcita (1087 cm^{-1}),

hematita ($408, 611$ y 1309 cm^{-1}), piroxenos ($327, 393$ y 523 cm^{-1}), así como también los polimorfos del dióxido de titanio (TiO_2) como inclusiones de rutilo (463 y 611 cm^{-1}) o la anatasa en 145 cm^{-1} . La posibilidad de detectar fases polimorfas es la gran ventaja que tiene Raman sobre FTIR, siendo Raman tan válida como XRD para detectar algunas fases mineralógicas [23].

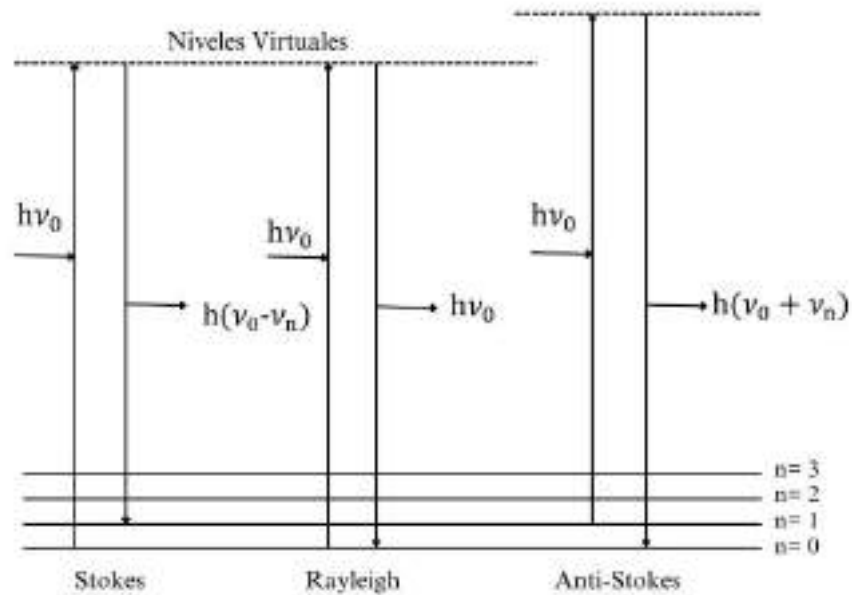


Figura 15. Modelo Idealizado de la dispersión Rayleigh, y dispersión Raman Stokes y Anti-Stokes.

Sin embargo, la principal limitación de Raman es que la baja intensidad de la dispersión Raman (de cada millón de fotones, solo uno de ellos se dispersa de acuerdo al fenómeno de la dispersión Raman) debe detectarse en la presencia de fondo significativo. Sin embargo, este problema ha sido resuelto estudiando películas delgadas adsorbidas en superficies rugosas de ciertos metales. Jeanmaire y Van Duyne observaron inicialmente que la dispersión Raman de la piridina adsorbida en electrodos de plata incrementaron bastantes órdenes de magnitud después de que la plata fuera sometida a por una serie de ciclos de oxidación-reducción. Esta mejora en el efecto se denomina SERS (Espectroscopía Raman de Superficie Mejorada, por sus siglas en inglés) [19].

Análisis Microscópico

Microscopía Estereoscópica

La microscopía estereoscópica es una técnica utilizada para proporcionar una vista tridimensional de las muestras. Se utiliza comúnmente para observar objetos que son demasiado gruesos u opacos para la microscopía óptica convencional. Los microscopios estereoscópicos suelen tener dos oculares, lo que es esencial para la percepción de profundidad y para crear una imagen tridimensional. Además, utilizan dos caminos ópticos que están ligeramente desplazados entre sí para cada ojo. Este desplazamiento imita el espaciado natural entre los ojos humanos, lo que permite al cerebro interpretar las diferencias en las imágenes recibidas por cada ojo para percibir la profundidad. Una ventaja que supone el empleo de microscopios binoculares frente a los monoculares es que estos últimos fatigan la vista en poco tiempo. Cabe aclarar que la presencia de dos oculares no significa que el microscopio sea estereoscópico, puesto que la imagen vista en los dos oculares es exactamente la misma, la única formada en el objetivo, desdoblada por un sistema de prismas [27].

El microscopio estereoscópico forma, por el contrario, dos imágenes distintas en sus dos objetivos, que son enviadas por separado a los dos oculares. Esta observación permite la percepción espacial del relieve. Sin embargo, este tipo de microscopios ofrecen una magnificación más baja en comparación con los microscopios compuestos, que suele oscilar entre 5x y 100x. Este rango de magnificación más bajo es ideal para ver especímenes más grandes mientras se mantiene la percepción de profundidad [27].

Microscopio Electrónico de Barrido (SEM)

El poder resolutivo de un microscopio óptico depende, entre otros factores, de la longitud de onda de la luz empleada en la observación: a menor longitud de onda, mayor resolución. En efecto, trabajando con los mismos aumentos se obtienen imágenes más definidas utilizando luz fría (por ejemplo, verde) que empleando blanca [27].

Con radiaciones de longitud de onda menor que la de la luz se obtienen imágenes más detalladas o, dicho de otra manera, mayores aumentos con igualdad de detalle. Aunque estas imágenes no son perceptibles por el ojo, debido a que están producidas por radiaciones a las que no es sensible, sí pueden ser reveladas indirectamente utilizando técnicas de conversión adecuadas. Aun siendo muy compleja la manipulación óptica de electrones resulta más manejable que la de las radiaciones electromagnéticas de estas ondas. Los electrones tienen

también naturaleza ondulatoria, y la longitud de las ondas electrónicas es notablemente inferior a la de las ondas de la luz. Por lo tanto, utilizando como fuente haces de electrones en lugar de luz, se obtiene un poder de resolución y un valor de aumento muy superiores a los de un microscopio óptico [27].

Las imágenes SEM son generalmente formadas, ya sea por los electrones secundarios (menor energía), o por los retrodispersados (mayor energía). Mientras que los electrones secundarios pueden formarse en cualquier lugar en el volumen de interacción, solo aquellos generados a unos pocos nanómetros de la superficie son detectados. La mayor parte de estos son generados antes de que el haz se disperse, y por esta razón proveen información sobre un pequeño volumen de material centrado en el punto de impacto del detector de electrones. Los electrones retrodispersados que reemergen de la superficie de la muestra pueden generar también electrones secundarios, pero en la mayoría de los casos estos son muy pocos y suficientemente difusos como para no interferir en los detalles a alta resolución en la señal de los electrones secundarios [29].

El microscopio electrónico de barrido es un instrumento de alta resolución que utiliza electrones secundarios para generar imágenes de alta calidad de la superficie de las muestras. Los electrones secundarios son electrones que se generan cuando un haz de electrones incidentes choca con la muestra. El uso del Microscopio Electrónico de Barrido (SEM) para investigar la microestructura de la arcilla puede proporcionar información valiosa sobre la morfología y la composición de este material a una escala muy pequeña. Algunas de las aplicaciones y beneficios específicos de utilizar SEM para estudiar la microestructura de la arcilla incluyen:

1. Permite obtener imágenes de alta resolución de la superficie de la arcilla, revelando detalles morfológicos a una escala microscópica.
2. Puede ayudar a observar la textura, porosidad, y la distribución de partículas en la superficie de las muestras de arcilla.
3. Permite medir y analizar el tamaño y la forma de las partículas de arcilla a nivel microscópico, lo que es crucial para comprender su comportamiento y propiedades.
4. Puede utilizarse en combinación con técnicas como la difracción de Rayos X para estudiar estructuras cristalinas en la arcilla y obtener información sobre su mineralogía.
5. Mediante el uso de detectores de rayos X acoplados al SEM, es posible realizar análisis de energía dispersiva de rayos X (EDS) para identificar los elementos presentes y determinar la composición química de áreas específicas de la muestra.

SEM combinado con espectrometría de rayos X de dispersión de energía (EDS) puede alcanzar un límite de detección de 0,0005 fracción de masa para muchos elementos. Las excepciones incluyen elementos que se encuentran como materiales de construcción del detector EDS, incluidos C, Al y Si, donde la fluorescencia inevitable inducida durante la medición de rayos X puede aumentar sustancialmente el límite de detección, a menudo en un orden de magnitud o más [26].

SEM puede ser valioso para entender la relación entre las partículas de arcilla, minerales y otros componentes del suelo. En conjunto, el SEM proporciona una visión detallada de la microestructura de la arcilla, lo que es fundamental para diversas disciplinas como la geología, la ciencia del suelo, la cerámica, la ingeniería de materiales y otras áreas relacionadas.

Capítulo III. Propiedades del Adobe.

Granulometría

Uno de los métodos utilizados frecuentemente para determinar la distribución del tamaño de partícula contenido en una muestra de adobe, es el tamizado utilizando un agitador mecánico y mallas de diferentes tamaños (**Figura 16**). Este análisis determina el porcentaje presente para distintos tamaños de grano para fracciones como grava, arena gruesa, arena fina, limos y arcillas. Esta distribución de tamaño de grano tiene efectos en algunas propiedades del suelo y es útil para su clasificación.

Es importante realizar este análisis de acuerdo a los lineamientos de la norma ASTM D422, que provee la determinación cuantitativa del peso en diferentes rangos de tamaño. El proceso implica el pasar el material a través de una serie de mallas con distinto tamaño de apertura para segregar las partículas.

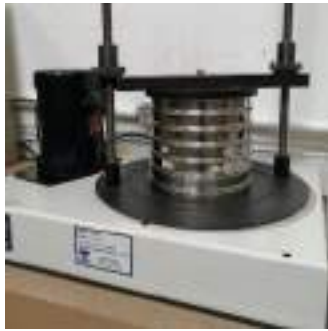


Figura 16. Agitador mecánico Tyler RX-812

Los resultados de este análisis generalmente son graficados en la curva de distribución con escala semilogarítmica, pues los diámetros de partícula se grafican en escala logarítmica, mientras que el porcentaje de tierra que pasó el tamiz se grafica en escala aritmética. De esta curva se pueden obtener tres parámetros básicos del suelo: el tamaño efectivo (D_{10}), el coeficiente de uniformidad y el coeficiente de gradación. El tamaño efectivo se define como el diámetro en la curva de distribución de tamaño de partícula que corresponde con el 10%, mientras que el coeficiente de uniformidad está dado por la relación $C_u = D_{60}/D_{10}$, donde D_{60} es el diámetro que corresponde con el 60% que pasó el tamiz. Finalmente, el coeficiente de gradación está dado por $C_c = D_{30}^2/D_{10} \times D_{60}$, donde D_{30} es el diámetro correspondiente con el 30% que pasó el tamiz. El análisis granulométrico nos permite evaluar la formulación de manufactura, en el sentido de que nos permite conocer la cantidad de cada fracción granulométrica utilizada, que puede ser una pauta para recrear la formulación del adobe en caso de una intervención, o para la manufactura de adobe actual.

Límites de Atterberg

El límite líquido (LL) y el límite plástico (LP) son conocidos en conjunto como límites de Atterberg, y se utilizan para clasificar los materiales cohesivos del suelo. Si un suelo arcilloso es mezclado con agua, empezará a manifestar un comportamiento plástico. La plasticidad es la capacidad que tiene un suelo húmedo al ser sometido a deformación, manteniendo su volumen constante, sin quebrarse o desmoronarse y reteniendo la forma cuando la presión es removida [78]. Esta propiedad se deriva de la estructura laminar de los minerales de arcilla, descrita anteriormente en el apartado de XRD. La mayoría de los minerales de arcilla incorporan moléculas de agua como parte de su estructura entre las capas compuestas de aluminosilicatos, y es la presencia de estas las que permite a los cristales individuales deslizarse entre ellos y dan la propiedad de plasticidad a la arcilla [39]. La cantidad de arcilla necesaria para que un suelo sea plástico depende del tipo de arcilla mineral, así como las cantidades relativas de limo, arena y materia orgánica. Además, define la variación de contenido de humedad que permite que sea plástico el suelo [79].

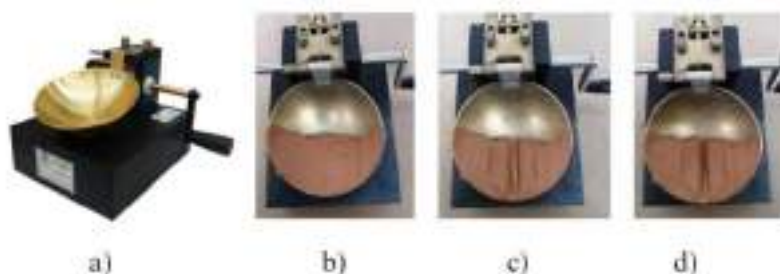


Figura 17. a) Copa de Casagrande para determinar el límite líquido del suelo, b) se coloca la mezcla húmeda, c) se realiza el surco con la herramienta especial, d) giro de manivela para activar la caída de la copa.

Por otro lado, al incorporar cada vez más agua al suelo, este se vuelve cada vez más blando, hasta alcanzar un punto en el que deja de comportarse como un material plástico y se convierte en un fluido viscoso [80]. De aquí la importancia de identificar previamente las fases cristalinas presentes en el adobe, que al poseer estructuras específicas tienen un impacto en propiedades como la plasticidad y los límites líquidos. Los métodos para determinar el LL y LP fueron desarrollados por Casagrande (1932-1958) y hasta la actualidad se consideran pruebas de estándar internacional. El propósito de determinar los límites de Atterberg es calcular el índice de plasticidad (PI) de los suelos, que se define como la diferencia numérica entre LL y LP, es decir, $PI=LL-LP$. El índice de plasticidad es el contenido de agua sobre el cual un suelo se comporta plásticamente ². Para cuantificar LL y LP de acuerdo a la norma ASTM-D4318 [81] se utiliza la fracción de suelo con un tamaño promedio de 425 μm .

² Standard Test Method for Liquid Limit, Plastic Limit and Plasticity Index of Soils (ASTM-D4318).

Para cuantificar el LL, se utilizó la copa de Casagrande (**Figura 17 a**). El método consiste en preparar una mezcla con alrededor de 150 a 200 g del adobe previamente disgregado, pesado y tamizado con agua destilada, o bien, desmineralizada en un contenedor, hasta obtener una consistencia semilíquida. Después, esta mezcla se coloca en la copa Casagrande (**Figura 17 b**), y se realiza una ranura (**Figura 17 c**). La prueba consiste en girar la manivela de la copa N cantidad de veces (se busca que sean entre 25 y 35 giros), hasta que las dos porciones de la mezcla se toquen (**Figura 17 d**). Finalmente, se toma una muestra de la mezcla en el punto en el que se hayan tocado los bordes y se mide el contenido de agua de acuerdo a ASTM-D2216³.

En cambio, para determinar el LP, es necesario dejar secar la mezcla de adobe y agua, hasta una consistencia en la que se pueda manipular sin que se pegue a las manos y deformar la mezcla hasta formar un cilindro pequeño con un diámetro uniforme de 3.2 mm (**Figura 18**), según la norma ASTM-D4318. Este se vuelve a deformar hasta obtener un elipsoide, y posteriormente se vuelve a manipular para obtener de nuevo el cilindro. Este proceso se repite hasta que el cilindro empiece a deshacerse, entonces se juntan los fragmentos del cilindro y se mide el contenido de agua presente siguiendo la norma ASTM-D2216. Teniendo LL y LP se calcula el índice de plasticidad por resta.

Sistema de Clasificación Unificado del Suelo (USCS)

El USCS es un estándar ASTM con designación D2487⁴. Este sistema describe un método para clasificar suelos minerales y orgánico-minerales de forma precisa, basado en la determinación de las características de tamaño de grano, límite líquido, y el índice de plasticidad.



Figura 18. Prueba para obtener el límite plástico del suelo.

³ Standard Test Method for Laboratory Determination of Water (Moisture) Content of Soil and Rock by Mass (ASTM-D2216)

⁴ Standard Practice for Classification of Soils for Engineering Purposes (Unified Soil Classification System, ASTM-D2487).

El uso de este sistema de clasificación da como resultado un solo símbolo de grupo de clasificación y nombre de grupo. Se tienen tres divisiones principales del suelo: suelos de grano grueso (GW), suelos de grano fino (CL) y suelos altamente orgánicos (PT). A su vez, estas tres divisiones se subdividen en un total de 15 grupos básicos del suelo. Para llevar a cabo la clasificación, es necesario ubicarlas muestras en el diagrama de plasticidad (**Figura 19**), en el que la línea “U” ha sido determinada de forma empírica y define el límite

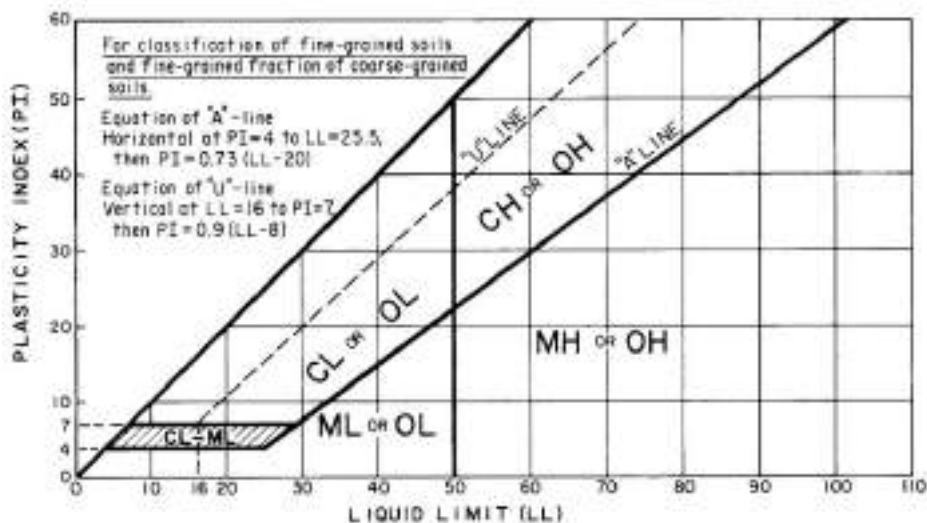


Figura 19. Diagrama de plasticidad⁴.

superior para suelos naturales. Por lo tanto, es un indicador contra datos erróneos y cualquier resultado que ubique a las muestras sobre esa línea deben ser verificados. Así mismo, la línea “A” representa la división entre arcillas y limos, donde las arcillas se ubican sobre la línea A y los limos debajo de esta. Las arcillas orgánicas y limos pueden estar ubicadas tanto arriba como debajo de la línea “A” [78].

Colorimetría

El color es una de las características más distintivas en los materiales de construcción como el adobe y es importante para establecer el origen de los sedimentos utilizados en la manufactura del adobe y el mortero [82]. Es una simple variable cualitativa que provee información sobre la composición de los sedimentos [83], como minerales y varios procesos químicos, incluyendo la meteorización, la oxidación-reducción y descomposición de la materia orgánica. El color es afectado por condiciones aerobias y anaerobias y los colores de los sedimentos enterrados se vuelven más claros, amarillentos o rojizos. Rojo, café, amarillo-rojizo, café-grisáceo y rojo pálido son buenas descripciones cualitativas del color del suelo, pero no son buenas herramientas de comparación [23].

Además, el color es uno de los atributos más conspicuos de los óxidos de hierro, hidróxidos y oxihidróxido, que son conocidos como óxidos de Fe. La variedad de colores exhibida por los óxidos de hierro resulta de distintos tipos de transiciones electrónicas. Como regla, los óxidos de Fe absorben fuertemente en el ultravioleta (UV) y regiones espectrales azules, pero reflejan en las regiones rojas e infrarrojas. Existen marcadas diferencias con esto respecto óxidos individuales. Se pueden observar desde tonos cálidos en la goetita ($\alpha - FeOOH$) hasta tonos rojizos en algunas hematitas ($\alpha - Fe_2O_3$) [55].

Sin embargo, el color también puede ser engañoso, ya que el color del adobe puede representar, ya sea la materia prima, los agentes aglutinantes usados en la manufactura, o alguna combinación de los dos. Investigaciones en Catalhöyük demostró que los adobes de un color similar tenían diferentes composiciones [84]. Además, debe tenerse en cuenta que el color percibido puede ser afectado por las condiciones visuales, la humedad, concentraciones, la frescura de la muestra y la percepción del investigador [85], haciendo la determinación del color algo subjetivo y variable entre individuos [86].

Por esta razón, se recomiendan detectores de color digitales para realizar las mediciones colorimétricas. Estos dispositivos pueden escanear los colores superficiales y asocian el color a coordenadas RGB, a pesar de la influencia de la luz ambiental, además, son consistentemente más precisos que el sistema Munsell que normalmente se utiliza para clasificar los colores en suelos. También es recomendable graficar en un sistema de color como CIE Lab, o bien, CIE 1931, para obtener una relación cuantitativa de la diferencia de color entre las muestras y, por tanto, relacionarlo con su composición y granulometría [2].

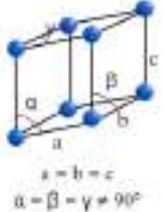
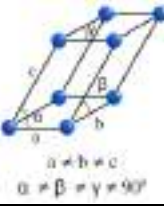
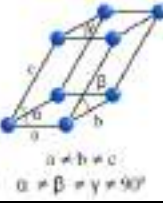
Capítulo IV. Resultados

Análisis Mineralógico & Elemental

Difracción de Rayos X (XRD)

Se obtuvo la abundancia semicuantitativa de minerales en las muestras. También se pudo cuantificar el porcentaje de la fase amorfa, siendo muy similar para los adobes (26%) y menor para el mortero (19.4%). En la **Tabla 5** se resumen los minerales identificados, el tipo de celda unitaria que poseen, sus parámetros de red y la abundancia relativa asignada a cada uno en el análisis semicuantitativo.

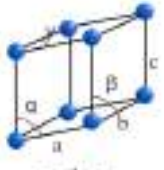
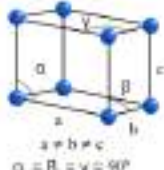
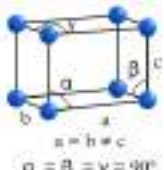
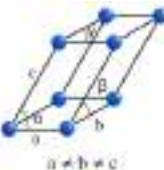
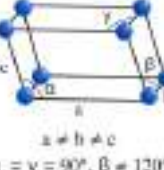
Tabla 5. Resultados XRD de las muestras.

Mineral	Fórmula	Celda Unitaria	Parámetros de red			Abundancia Relativa [%]		
			a	b	c	A1	A2	A3
α -cuarzo	SiO_2	Trigonal  $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	4.93	4.93	4.93	28.8	23.1	25.7
Albita	$NaAlSi_3O_8$	Triclinica  $a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta = \gamma = 90^\circ$	12.9	7.2	8.1	26.4	7.0	13.7
Microclina	$KAlSi_3O_8$	Triclinica  $a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta = \gamma = 90^\circ$	8.57	12.96	7.22	17.7	39.2	13.4

El mineral más abundante es el dióxido de silicio en la fase α -cuarzo (PDF 46-1045), siendo la abundancia relativa muy parecida entre las muestras. Esto está en concordancia con los resultados de EDS, pues el oxígeno y el silicio fueron los elementos más abundantes en la

muestra. Sin embargo, se encontraron diferencias significativas en la abundancia relativa de las muestras para la albita, en la que A1 posee un 26.4%, a diferencia de A2 y A3, que tienen 7% y 13.7%, respectivamente. Lo mismo sucede para la microclina, en la que se obtiene una mayor abundancia para A2 con 39.2%, mientras que para A1 y A3 se obtuvo 17.7% y 13.4%. Tanto la albita como la microclina son feldespatos, que forman uno de los grupos más importantes de los minerales. Son silicatos de aluminio con potasio, sodio y calcio (y a veces bario), que resultan de la sustitución parcial del silicio por el aluminio [101].

Tabla 5. Resultados XRD de las muestras.

Mineral	Fórmula	Celda Unitaria	Parámetros de red			Abundancia Relativa [%]		
			a	b	c	A1	A2	A3
Calcita	$CaCO_3$	Trigonal  $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	4.98	4.98	4.98	2.2	1.6	20.9
Goetita	$FeO(OH)$	Ortorrómico  $a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	4.93	4.43	2.99	3.4	-	-
Hidróxido de Hierro	$Fe(OH)_3$	Tetragonal  $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	8.37	8.37	1	-	8.8	4.7
Caolinita	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$	Triclínica  $a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	5.14	8.93	7.37	7.0	2.6	4.2
Montmorillonita	$Na_{0.3}(Al, Mg)_2Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot 8H_2O$	Monoclínica  $a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ, \beta = 120^\circ$	5.18	8.97	9.95	14.9	17.7	5.7

La calcita es un mineral bastante común. Aparece como enormes y extensas masas de rocas sedimentarias, en las cuales la calcita es el mineral más importante, siendo el único mineral presente en ciertas calizas. Es el material de cementación en ciertas areniscas de color claro, por lo que se utiliza para la fabricación de cementos y cal para confección de morteros. La caliza, al calentarla a 900°C pierde CO_2 y se convierte en cal viva (CaO) que, mezclada con agua, forma el hidrato cálcico (cal apagada), se hincha, produce mucho calor y se endurece.

La calcita mezclada con arena forma el mortero [101], por lo que era de esperarse el incremento significativo de calcita en la muestra A3.

También se identificaron minerales pertenecientes a los hidróxidos de hierro. La goetita es uno de los minerales más frecuentes y se forma en condiciones de oxidación como producto de la meteorización de minerales que contienen hierro [101], mientras que el hidróxido de hierro (también conocido como hidróxido férrico), es el resultado directo de la oxidación del hierro ferroso y precipitado que, con el tiempo, es mineralizado [103].

Se encontró que la caolinita y la montmorillonita corresponden a las fracciones arcillosas del adobe. La caolinita es un mineral de arcilla cuya forma consiste en láminas muy pequeñas, delgadas, rómbicas o de forma hexagonal. Otro mineral de arcilla identificado es la montmorillonita. El grupo de la montmorillonita comprende algunos minerales de la arcilla compuestos por capas de silicatos de los tipos dioctaédricos y trioctaédricos. La característica más destacada de los miembros de este grupo es su capacidad para absorber moléculas de agua entre las hojas, produciendo una marcada dilatación de la estructura [101]. Esta característica de la montmorillonita puede causar deterioro al usarse en la elaboración de adobes (y otras técnicas constructivas de tierra), ya que, por su alta capacidad de absorción de agua, es altamente susceptible a la contracción y expansión [92], que puede causar fisuras en los edificios.

Termogravimetría y Análisis de Calorimetría Diferencial de Barrido (TGA-DSC)

En las **Figuras 20, 21 y 22** se presentan las curvas de TGA-DSC para cada muestra. El análisis combinado TGA-DSC de la muestra A1 se dividió en nueve intervalos de temperatura. En el intervalo de 25 a 100°C, se observa una pérdida de peso de 1.48%, relacionada con la evaporación de moléculas de agua débilmente absorbida (capa de humedad y agua higroscópica), además de un evento endotérmico en 47.5°C, probablemente asociado con la pérdida de agua en la estructura de la montmorillonita [104]. Posteriormente, en el intervalo de 100°C a 300°C la gráfica TGA pierde 1.06% de su peso de manera continua, lo que está asociado con la deshidratación de los minerales de arcilla, incluyendo el agua enlazada con los cationes interplanares [47], cabe destacar que en el intervalo de 300 a 360°C se observa un pico exotérmico ancho y asimétrico en 330°C, relacionado con la descomposición de materia orgánica.

Esta región también está relacionada comúnmente con la pérdida de hidróxidos de los minerales que contienen Al y Fe, que, en el caso de la muestra, consisten en los minerales de arcilla como la caolinita ($Al_2Si_2O_5(OH)_4$) y la montmorillonita ($Na_{0.3}(Al, Mg)_2Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot 8H_2O$), así como también de los minerales compuestos por hidróxidos de hierro, como la goetita ($FeO(OH)$) y el hidróxido de hierro ($Fe(OH)_3$). Es posible que esta pérdida de hidróxidos es la razón por la cual se observa una pérdida continua de peso en el intervalo de 360°C a 410°C.

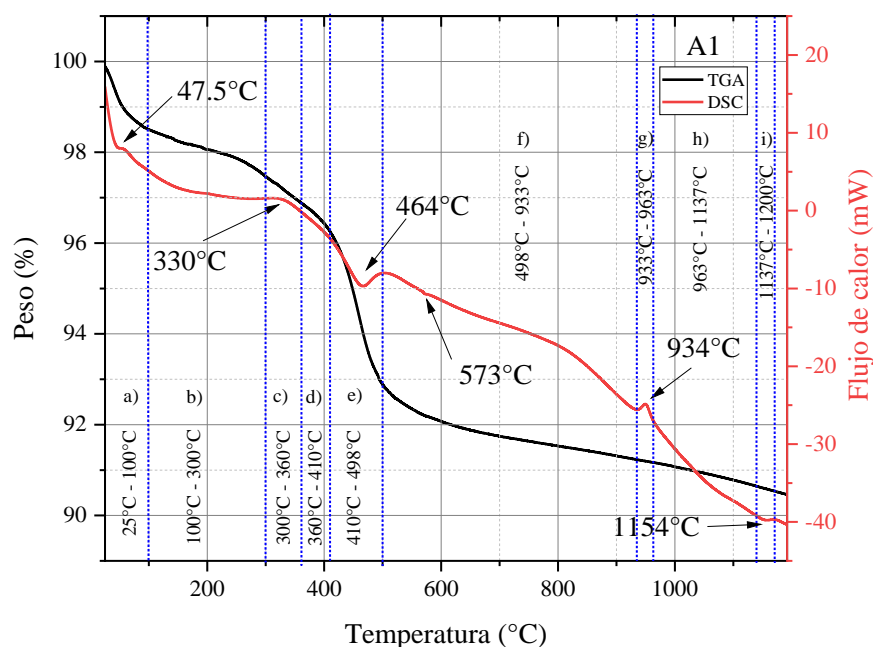


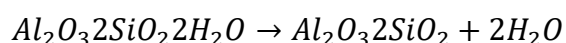
Figura 20. Análisis TGA-DSC para muestra A1.

En contraste, en el intervalo de 410 a 498°C se observa un proceso endotérmico caracterizado por un pico en 464°C, acompañado de una pérdida de peso de 3.39%. Los minerales de caolinita presentan una deshidroxilación endotérmica debido a la pérdida de agua estructural en este intervalo, formando una metacaolinita amorfa, que después se cristaliza en una reacción exotérmica entre 900 y 1000°C [105]. Después, de 498 a 933°C, se presenta un pico endotérmico muy pequeño en 573°C, relacionado con la transición estructural de α -SiO₂ a β -SiO₂ y una pérdida de peso de 1.66%. Cabe señalar que la fase α -SiO₂ corresponde con la fase del cuarzo identificada en XRD.

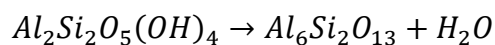
Tabla 6. Resultados del análisis TGA-DSC para adobe A1.

Intervalo de temperatura (°C)	Pérdida de peso (%)	Evento térmico asociado
a) 25 – 100	1.48	Evaporación de capa de humedad y agua higroscópica (endo: 47.5°C).
b) 100 – 300	1.06	Liberación de agua interplanar.
c) 300 – 360	0.54	Descomposición de materia orgánica (endo: 330°C)
d) 360 – 410	0.63	No se detecta la presencia de Goetita
e) 410 – 498	3.39	Deshidroxilación Caolinita (endo, 464°C)
f) 498 – 933	1.66	Transición estructural de α -SiO ₂ a β -SiO ₂ . (endo, 573°C)
g) 933 – 963	0.086	Transformación de caolinita a metacaolinita (exo, 934°C)
h) 963 – 1137	0.49	Liberación de OH estructurales metacaolinita.
i) 1137 – 1200	0.12	Formación de mulita

Posteriormente, en el intervalo de 933 a 963 °C, la curva de análisis DSC muestra un pico exotérmico en 934°C, cuyo porcentaje de pérdida de peso asociado es de 0.086%. En algunos análisis térmicos diferenciales reportados en literatura, se observa una reacción exotérmica entre 900 y 1000°C, atribuida a la transformación de caolinita a metacaolinita, que corresponde con el tipo de pico observado. De nuevo, los iones OH de la estructura cristalina de la caolinita comienzan a ser eliminados formándose una fase amorfa y estable denominada metacaolinita y una destrucción parcial de la estructura cristalina, debido al reordenamiento de los átomos. La deshidroxilación supone la pérdida de plasticidad del caolín [106, 107]. Esta reacción es la siguiente:



En el intervalo de 963 a 1137°C, se sigue la liberación continua de hidróxidos estructurales de la caolinita, y con esto, la transformación a minerales más estables a esas temperaturas. Un ejemplo de estos procesos es la reacción exotérmica de cristalización que se da desde los 980°C hasta 1040°C, en la que se forman otros minerales a partir de la metacaolinita, como la mulita [106, 107]. Una representación general de esta reacción es:



La muestra perdió un porcentaje total de 9.45% de su peso. En la **Tabla 6** se resumen los intervalos de temperatura en las gráficas de TGA-DSC para A1 y se presentan los principales eventos térmicos asociados, con sus respectivas pérdidas de peso.

Por otro lado, para la muestra A2 también se observa la eliminación de moléculas de agua absorbida débilmente de 25 a 100°C con un porcentaje de pérdida de peso de 1.01%. La curva DSC de A2 muestra un pico endotérmico en 45°C, que también está asociado con la eliminación del agua absorbida en la estructura de la montmorillonita. En el intervalo de 100 a 300°C, se sigue una pérdida continua de agua adsorbida, hasta el intervalo de 300 a 350.2°C, en el que se presenta un pico exotérmico en 320°C relacionado probablemente con la descomposición de materia orgánica y la liberación de agua interplanar. Posteriormente, en el intervalo de 440 a 488.5°C, se encuentra un evento endotérmico en 461°C asociado a la deshidroxilación de la caolinita, con una pérdida de peso de 1.69% por la liberación de OH en la estructura.

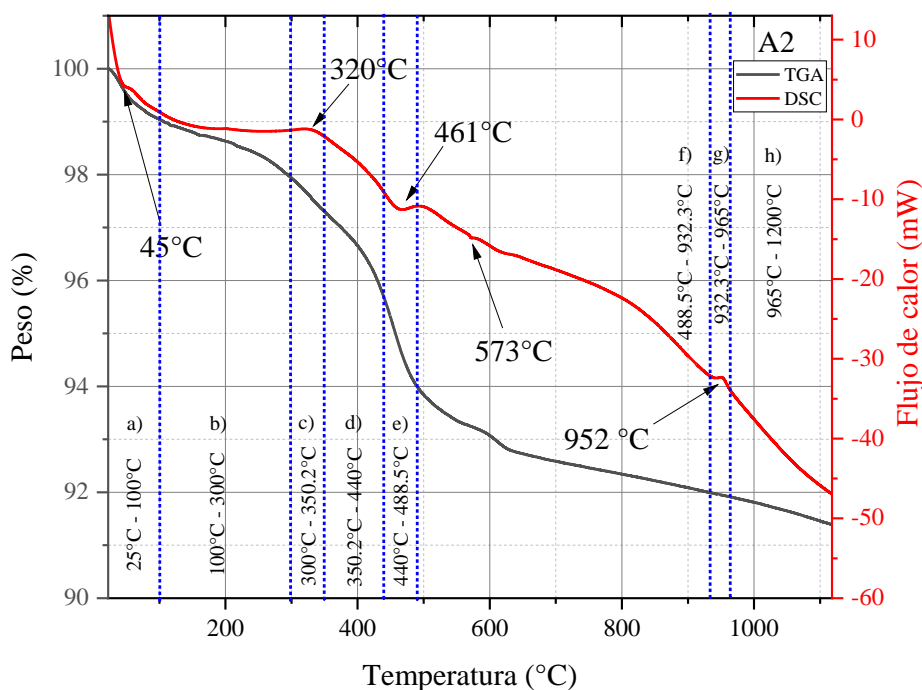


Figura 21. Análisis TGA-DSC para Muestra A2.

En el intervalo amplio de 488.8 a 932.3°C se encuentra un evento endotérmico muy pequeño, que está asociado en la literatura con la transformación de fase del cuarzo de α -SiO₂ a β -SiO₂. Finalmente, en el intervalo de 932.3 a 965°C se presenta un pico exotérmico de cristalización en 952°C, que, al igual que para A1, se asocia con la transformación de fases de SiO₂. Es posible que la pérdida de peso en el intervalo de 965 a 1200°C sea debido a la liberación de OH estructural. En total, la muestra perdió un 8.6% de su peso inicial. En la **Figura 21** pueden observarse las curvas TGA-DSC para la muestra A2 y se presentan de forma resumida en la **Tabla 7**.

Tabla 7. Rangos de temperatura asociados a eventos térmicos para adobe A2. Estos eventos se asociaron con el peso perdido al incrementar la temperatura.

Intervalo de temperatura (°C)	Pérdida de peso (%)	Evento térmico asociado
a) 25 – 100	1.01	Evaporación de capa de humedad y agua higroscópica (Endo, 45°C).
b) 100 – 300	1.06	Liberación de agua interplanar.
c) 300 – 350.2	0.65	Descomposición de materia orgánica. (Exo, 320°C)
d) 350.2 – 440	1.59	Liberación de agua interplanar.
e) 440 – 488.5	1.69	Deshidroxilación Caolinita. (Endo, 461°C)
f) 488.5 – 932.3	2.04	Transición estructural de α -SiO ₂ a β -SiO ₂ . (Endo, 573°C)
g) 932.3 – 965	0.04	Transformación de caolinita a metacaolinita (Exo, 952°C)
h) 965 – 1118.5	0.52	Formación de mulita.

Para la muestra de argamasa, A3 (**Figura 22, Tabla 8**), también se observa el primer evento endotérmico en 40°C asociado a la liberación del agua absorbida. A diferencia de las muestras A1 y A2, en A3 no se observa el evento endotérmico asociado con la descomposición de materia orgánica, que se encuentra en el intervalo de 100 a 442.5°C, lo que es consistente con los resultados de XRD, pues recordemos que, para la muestra de argamasa, se calculó un menor porcentaje de materia amorfa, relacionada en parte con la materia orgánica del suelo. El pico endotérmico en 461.63°C, que se asocia principalmente a la deshidroxilación de la caolinita [47], es menor que en la muestra A1, pero mayor que en A2.

El evento endotérmico más característico para la muestra de argamasa se encuentra en el intervalo de 661.6 a 717.16°C, en el que se presenta un pico endotérmico en 695.8°C, con la pérdida de peso más significativa (5.76%), que se atribuye a la liberación de CO₂, es decir, a la descarbonatación de la calcita [47]. Recordemos que esta muestra también presentó un

incremento de calcita en los resultados del análisis de XRD. Al igual que en el adobe A1, en el último intervalo se observa un evento endotérmico en 1160°C con una pérdida de 0.19%, asociado con la pérdida de los grupos hidroxilos estructurales.

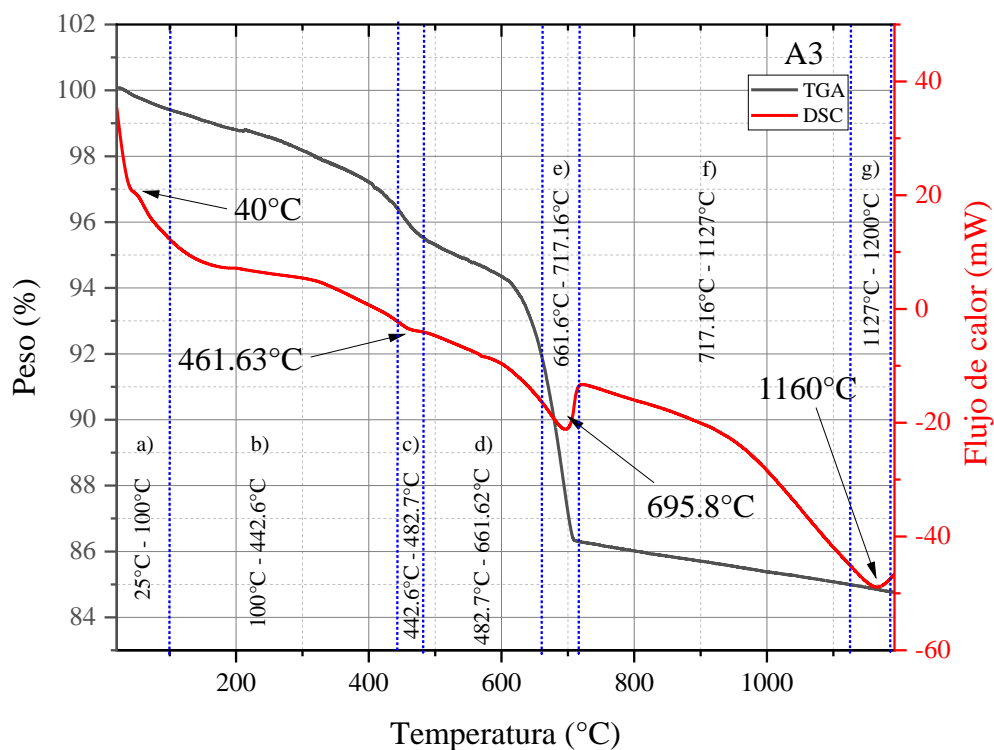


Figura 22. Curvas de TGA-DSC para muestra A3 de argamasa o mortero.

Tabla 8. Rangos de temperatura asociados a eventos térmicos para argamasa o mortero, muestra A3. Estos eventos se asociaron con el peso perdido al incrementar la temperatura.

Intervalo de temperatura (°C)	Pérdida de peso (%)	Evento térmico asociado
a) 25 – 100	0.58	Liberación de agua adsorbida.
b) 100 – 442.6	3.03	Liberación de agua adsorbida.
c) 442.6 – 482.7	0.89	Deshidroxilación de la caolinita (Endo, 461.63°C)
d) 482.72 – 661.62	3.49	Deshidroxilación de minerales de arcilla.
e) 661.62 – 717.16	5.76	Liberación de CO_2 . Descarbonatación de Ca_2CO_3 . (Endo, 695.8°C)
f) 717.16 – 1127	1.24	Formación de fases de SiO_2 y alúmina $\gamma - Al_2O_3$.
g) 1127 – 1200	0.19	Liberación de OH estructurales.

Fluorescencia de Rayos X (XRF)

En la **Figura 23** se muestran los resultados obtenidos representados con un histograma. Respecto a la cantidad en la que están presentes, los elementos están clasificados en distintas categorías. Algunos autores, en años recientes, han distinguido tres grupos: los elementos principales (O, N, P, K que están presentes en grandes cantidades en el suelo), elementos secundarios (Si, Ca, Mg, S) y los elementos traza (elementos menores) que existen solo en pequeñas cantidades (Fe, Mn, Na, Zn, Ba) [90].

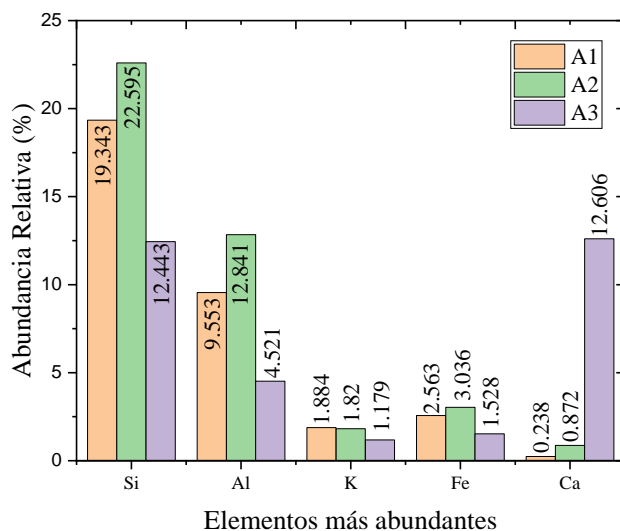


Figura 23. Elementos más abundantes para las muestras A1, A2 y A3.

Como era de esperarse, el elemento detectado más abundante en las tres muestras es el silicio. Esto se debe a que la mayor parte de la corteza terrestre está formada por silicatos [2] y se observan ligeras variaciones en la abundancia de este elemento en las muestras. Además, la presencia de aluminio (Al) podría estar vinculada con los minerales aluminosilicatos, que son aquellos que contienen óxido de aluminio (Al_2O_3) y dióxido de silicio (SiO_2), tales como los feldespatos, las cloritas y los minerales de la arcilla.

Por otro lado, el potasio puede encontrarse en feldespatos de potásicos, como sanidina $(K, Na)(SiAl)_4O_8$, ortoclasa y microclina $(KAlSi_3O_8)$ que son químicamente similares, pero debido a su pertenencia al sistema reticular triclinico, el ángulo del prisma es ligeramente menor que un ángulo recto [91]. En cambio, la presencia de hierro puede relacionarse con la presencia de óxidos de hierro, como la hematita (Fe_2O_3), goetita $FeO(OH)$, o bien, otros hidróxidos de hierro.

Es importante señalar que en la muestra A3 (argamasa o mortero), se observa un aumento significativo en el porcentaje de abundancia relativa del calcio, posiblemente reflejando la adición de cal a la mezcla de arcilla para mejorar su cohesión [92] y prevenir la erosión del

adobe debido al contacto con el agua, que constituye la principal función del mortero como recubrimiento.

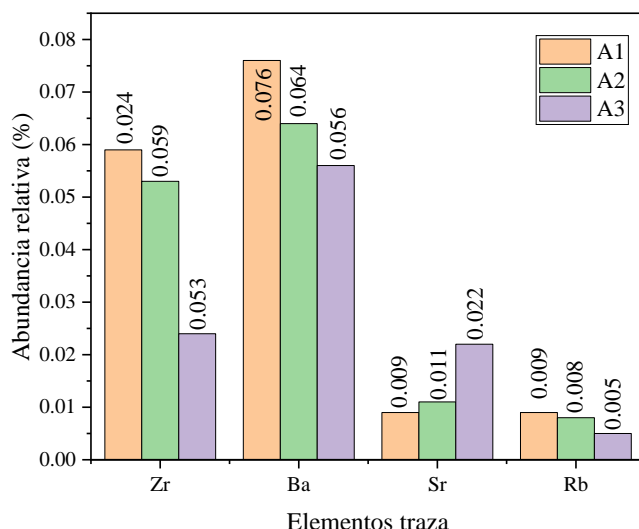


Figura 24. Elementos traza para las muestras A1, A2 y A3.

En la **Figura 24**, se muestran los elementos traza presentes en las muestras. La presencia de los elementos traza en el suelo resulta de la meteorización geoquímica de las rocas del manto superior de la corteza terrestre. Este proceso de meteorización transforma lenta y continuamente los minerales constituyentes, a forma alternas que son estables en las condiciones de la superficie de la tierra. Los agentes activos en la meteorización geoquímica son principalmente el agua, dióxido de carbono y oxígeno. De modo que el mineral original se disuelve, produciendo soluciones diluidas de elementos traza [93].

El zirconio (Zr) posee más de 140 especies minerales, sin embargo, los minerales de zirconios más abundantes en la naturaleza son el zircón ($ZrSiO_4$) y la baddeleyita (ZrO_2) [94] y suele estar concentrado en horizontes más profundos del suelo [93], incluso siendo más abundante que el cobre y el zinc. Por otro lado, el bario puede estar presente como sulfato de bario, o barita ($BaSO_4$), y carbonato de bario o whiterita ($BaCO_3$), que se encuentran a menudo en la naturaleza en forma de depósitos minerales subterráneos [95]. El bario está presente en pequeñas cantidades en rocas ígneas, tales como los feldespatos y micas, además, puede encontrarse como componente natural del combustible fósil [96]. Por otro lado, los principales minerales en donde se encuentra el estroncio (Sr) son la estroncianita ($SrCO_3$) y celestita ($SrSO_4$). Se encuentra a presente en concentraciones bajas asociado a feldespatos, micas, calcita y dolomita [97, 98]. El radio iónico del Sr es intermedio entre el Ca y el K, razón por la cual aparece en la red cristalina de numerosos minerales sustituyendo estos elementos [99]. El Sr está asociado a Ba y Ca, en rocas alcalinas como la barita y calcita [100].

Los elementos presentes demuestran que el origen de las materias primas utilizadas para la fabricación de los adobes es local y muy similar, derivado del tipo de suelo de la zona. Las diferencias en la composición de los adobes proporcionan información sobre las opciones de fabricación [92]. Esta técnica permite la cuantificación de los elementos con número atómico superior al del sodio presentes en la muestra, es por esto que esta técnica debe complementarse con otras más sensibles tales como EDS y PIXE.

Espectrometría de Energía Dispersiva (EDS)

Se obtuvo el porcentaje de peso atómico para tres distintos puntos en la muestra de adobe. Gracias al software acoplado a la microsonda EDS, se encontró por medio de métodos estequiométricos que el elemento más abundante es el oxígeno, con un porcentaje promedio de 58.85%, seguido por el silicio con 20.86%, como puede verse en la **Figura 25**. En la corteza terrestre, de cada 100 átomos, más de 60 son de oxígeno, más de 20 de silicio y de 6 a 7 de aluminio, correspondiendo unos dos átomos más a cada uno de los elementos: hierro, calcio, magnesio, sodio y potasio [101].

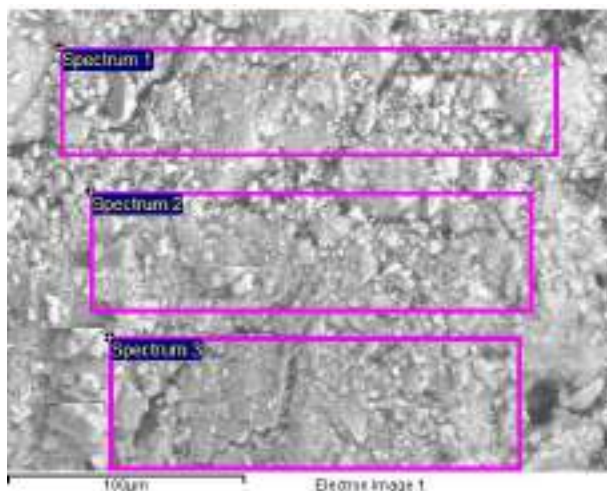


Figura 25. Análisis elemental con microsonda EDS con electrones retrodispersados para la muestra A1.

Además, el aluminio es el tercer elemento más abundante en la muestra A1 con un porcentaje de peso atómico de 13.96%, por lo que es importante tener esto en cuenta para el posterior análisis mineralógico, ya que la presencia de aluminio podría estar relacionada con los feldespatos, tales como la albita ($NaAlSi_3O_8$) o la microclina ($KAlSi_3O_8$) y algunos minerales de arcilla, como la caolinita ($Al_2Si_2O_5(OH)_4$) y la illita ($(K,H_3O)(Al,Mg,Fe)_2(Si,Al)_4O_{10}[(OH)_2,(H_2O)]$), montmorillonita ($Na_{0.3}(Al,Mg)_2Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot 8H_2O$) o clorita ($(Mg,Fe)_3(Si,Al)_4O_{10};(OH)_2 \cdot (Mg,Fe)_3(OH)_6$). Cabe resaltar que la presencia de estos minerales puede estar asociada con la identificación

de elementos como sodio (Na), potasio (K), magnesio (Mg) y hierro (Fe) presentes también en la muestra.

Tabla 9. Análisis elemental con microsonda EDS para la muestra A1.

Espectro	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Ti	Fe
Spectrum 1	0.28	0.37	12.95	21.50	2.99	0.19	0.46	2.55
Spectrum 2	0.47	0.27	14.34	20.58	1.83	0.37	0.31	2.81
Spectrum 3	0.38	0.34	14.61	20.49	1.72	0.26	0.34	2.99
Media	0.38	0.33	13.96	20.86	2.18	0.27	0.37	2.78
Desv. Est.	0.09	0.05	0.89	0.56	0.70	0.09	0.08	0.22

Otro constituyente de la fracción de arcilla es un grupo de óxidos hidróxidos de hierro y aluminio. Estos son abundantes en regiones tropicales y subtropicales y son responsables de los tonos rojizos y amarillentos de los suelos locales. Su composición puede ser formulada como $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$ y $Al_2O_3 \cdot nH_2O$, en los que la razón de hidratación es variable. La limolita y la goetita son óxidos de hierro hidratados típicos, mientras que la gibbsita es un óxido de aluminio que se encuentra frecuentemente. Este tipo de constituyentes de la arcilla pueden hallarse en forma cristalina, pero también es posible encontrarlos como amorfo [102].

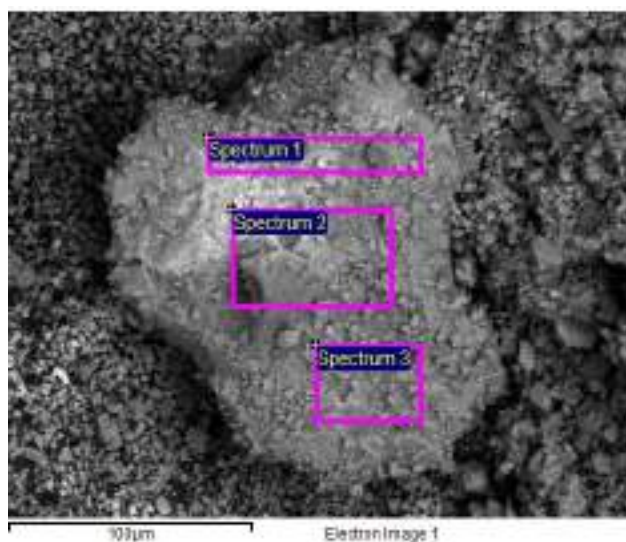


Figura 26. Análisis elemental con microsonda EDS para muestra A2.

Por otro lado, la presencia de titanio puede estar asociada con el dióxido de titanio (TiO_2), que puede encontrarse de forma natural en el suelo como producto de la meteorización de rocas y minerales como rutilo, anatasa y brookita, que tienen la misma fórmula química que el dióxido de titanio, pero presentan diferentes estructuras cristalinas: el rutilo tiene una estructura tetragonal, mientras que la anatasa tiene una estructura octaédrica y la brookita presenta una estructura ortorrómbica. Sin embargo, al ser un análisis elemental, esta técnica no nos puede indicar cuál de los minerales de dióxido de titanio está presente en las muestras.

En la **Tabla 9** se pueden ver las abundancias relativas en porcentajes para cada elemento detectado en EDS para la muestra A1.

En la **Figura 26** se pueden ver los resultados para el adobe A2. Los elementos identificados son los mismos que en el adobe A1, pero se obtuvieron porcentajes de peso diferentes. En el caso del aluminio, se tiene un menor porcentaje en comparación con A1, además de que el porcentaje de hierro decrece también, lo que podría tener un impacto en el color del adobe. Así mismo, la diferencia en la abundancia de calcio también es significativa, pues de tener 0.27% en A1, en A2 se detectó 3.76%. Esto puede ser debido a la intervención del ser humano, pues recordemos que el adobe A2 se obtuvo del adobe reutilizado para realizar una restauración y pudo haber sido modificado con cal. También el porcentaje de magnesio incrementó. En A1 se obtiene un 0.33%, mientras que en A2 incrementó hasta 1.49%, como puede verse en la **Tabla 10**.

Tabla 10. Análisis elemental con microsonda EDS para la muestra A2.

Espectro	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Ti	Fe
Spectrum 1	0.11	2.13	8.28	17.99	6.75	8.25	0.20	2.62
Spectrum 2	0.24	1.49	9.01	21.34	4.54	2.25	0.22	1.52
Spectrum 3	0.18	0.86	10.31	20.74	4.95	0.77	0.30	1.78
Media	0.18	1.49	9.20	20.02	5.41	3.76	0.24	1.97
Desv. Est.	0.07	0.64	1.03	1.79	1.18	3.96	0.06	0.58

Finalmente, para la muestra A3, que corresponde al mortero, hay un incremento significativo de calcio (**Figura 27**), al igual que en XRF y los valores del porcentaje de abundancia relativa en ambas técnicas son muy cercanos (12.6%) (**Tabla 11**). Al igual que en XRF, se obtuvo un incremento de calcio, que puede estar relacionado con minerales arcillosos como la calcita, dolomita, y magnesita fundamentalmente [102]. El porcentaje de Mg de A3 (1.41%) se parece más al reportado para A2, que fue de 1.49%. Además, el hierro también presenta un incremento con respecto al detectado en los adobes A1 y A2, con 2.78% y 1.97%; la muestra A3 contiene un porcentaje de Fe de 6.54%. Este resultado es interesante, ya que, se esperaría que el hierro tuviera un efecto en el tono del mortero, haciéndolo rojizo debido al aumento de hierro. Sin embargo, la muestra de argamasa tiene un tono más cercano al blanco.

Si bien los elementos identificados con XRF fueron muy parecidos a los identificados con EDS, con esta última técnica es posible detectar algunos elementos más ligeros, como Na, Mg y Ti, por lo que ambas técnicas pueden complementarse muy bien, ya que el rango de sensibilidad aumenta, y por ende la cantidad de elementos detectados. En concordancia con los resultados de XRF, la diferencia más significativa en el mortero es el porcentaje de peso atómico cuantificado. Esto implica que los cambios en la composición del suelo no fueron significativos a pesar de tener dos siglos de diferencia entre ambas construcciones de adobe, lo que es bastante lógico puesto que las alteraciones geológicas suelen ser procesos cuasi estáticos que no varían en el margen de tiempo en que ambos edificios de la hacienda fueron erigidos.

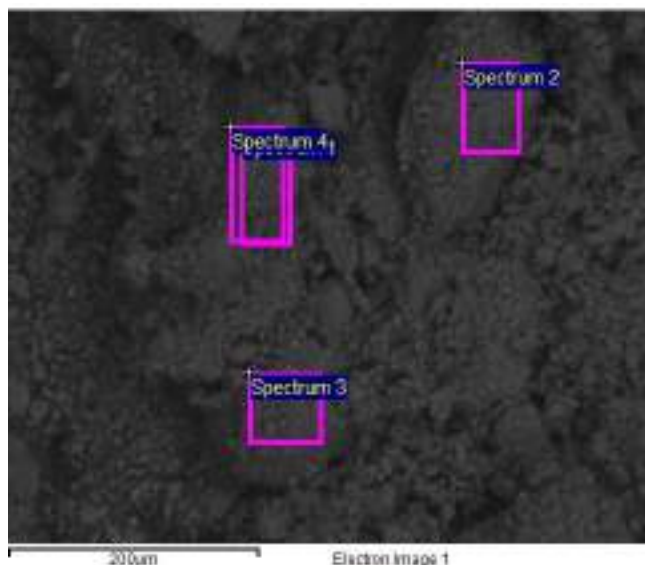


Figura 27. Análisis elemental con microsonda EDS para muestra A3.

Tabla 11. Análisis elemental con microsonda EDS para la muestra A3.

Spectrum	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Ti	Fe
Spectrum 2	0.28	1.46	13.10	16.66	1.49	6.45	0.62	6.17
Spectrum 3	0.13	1.82	6.14	17.36	0.49	12.71	1.02	2.24
Spectrum 4	0.34	0.94	9.22	14.71	2.39	18.89	1.77	11.21
Media	0.25	1.41	9.49	16.24	1.46	12.68	1.14	6.54
Desv. Est.	0.11	0.44	3.49	1.37	0.95	6.22	0.59	4.50

Emisión de Rayos X Inducida por Partículas (PIXE)

En los histogramas se muestran las concentraciones en partes por millón (ppm) obtenidas con PIXE para los elementos presentes en las muestras. El análisis utiliza dos detectores, uno para bajas energías y otro para altas; los elementos cuantificados con el segundo detector (Ni-Ba) fueron Zn, Rb, Sr, Zr, Sn y Ba. En la **Figura 28** se puede observar que el elemento con mayor concentración es el silicio, y para las muestras A1 y A2 se tiene una concentración muy similar, mientras que para A3 disminuye. El segundo elemento más abundante es el aluminio, seguido por el potasio, el hierro y el calcio, habiendo un aumento bastante significativo para este último en la muestra A3. Estos resultados son consistentes con los resultados de XRF y de EDS. Además, recordemos que PIXE nos permite identificar elementos más ligeros, como el sodio y el titanio, que forman parte de los elementos en mayor concentración y que están por debajo del límite de detección de XRF. El sodio puede estar relacionado con minerales como la albita ($NaAlSi_3O_8$) o la montmorillonita ($Na_{0.3}(Al,Mg)_2Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot 8H_2O$), mientras que el titanio se asocia con el dióxido de titanio, que a su vez puede presentarse como rutilo, anatasa y brookita.

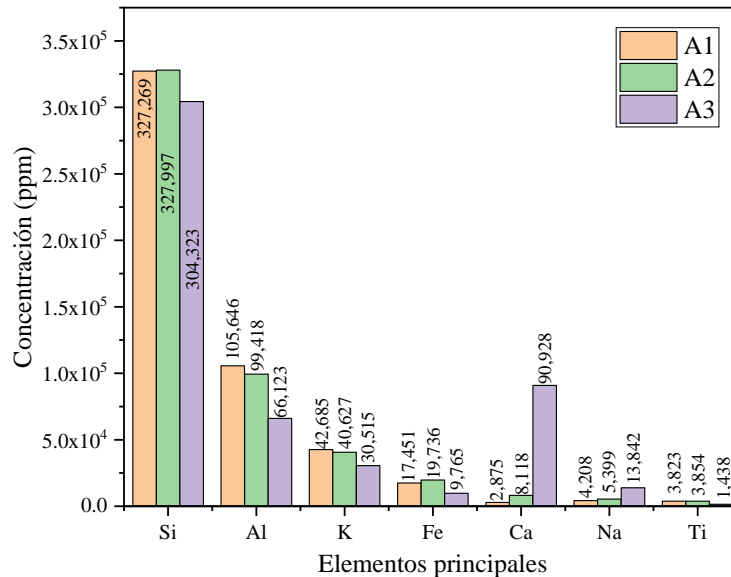


Figura 28. Histograma de las concentraciones de los elementos principales para las muestras A1, A2 y A3.

En las **Figuras 29 y 30** se presentan los elementos traza detectados con PIXE. Podemos ver que, al igual que con EDS, se detecta magnesio (Mg) y, además, la muestra de mortero A3 tiene una concentración elevada de este elemento. Esto puede ser debido a la presencia de carbonato de magnesio ($MgCO_3$), por ejemplo, que puede formarse en condiciones de temperaturas bajas y altas presiones; pero el aumento de Mg también puede estar relacionado con el talco ($Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$), que es un silicato de magnesio que se forma con rocas metamórficas. De igual manera, el Mg podría deberse a la presencia de montmorillonita, la clorita o la serpentina, que son distintos minerales de arcilla recurrentes en los materiales del suelo. Se observa en menor concentración bario (Ba) y zirconio (Zr), metales que también fueron detectados con XRF como elementos traza, y como se explicó en el apartado de XRF, pueden asociarse al zircón ($ZrSiO_4$) o la baddeleyita (ZrO_2) [94], mientras que el bario puede estar presente como carbonato de bario o whiterita ($BaCO_3$).

Un aspecto importante a destacar, es que con ninguna de las técnicas anteriores de caracterización elemental se habrían detectado manganeso (Mn) o zinc (Zn), por lo que la sensibilidad de esta técnica nos permitió identificar estos elementos en los adobes.

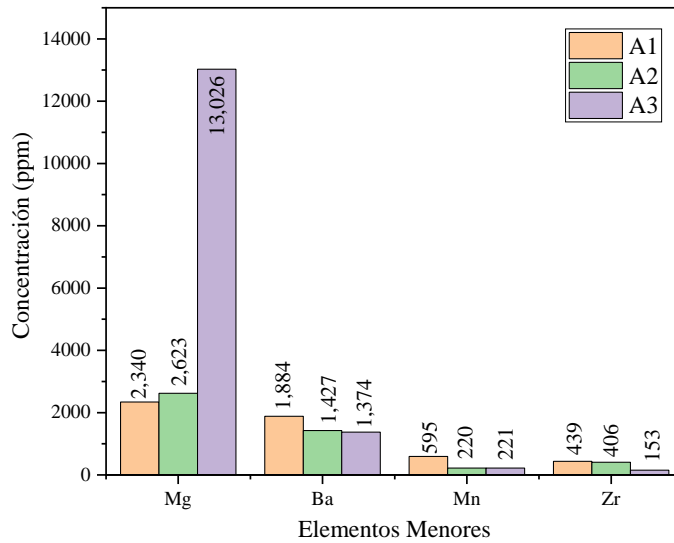


Figura 29. Elementos traza de las tres muestras.

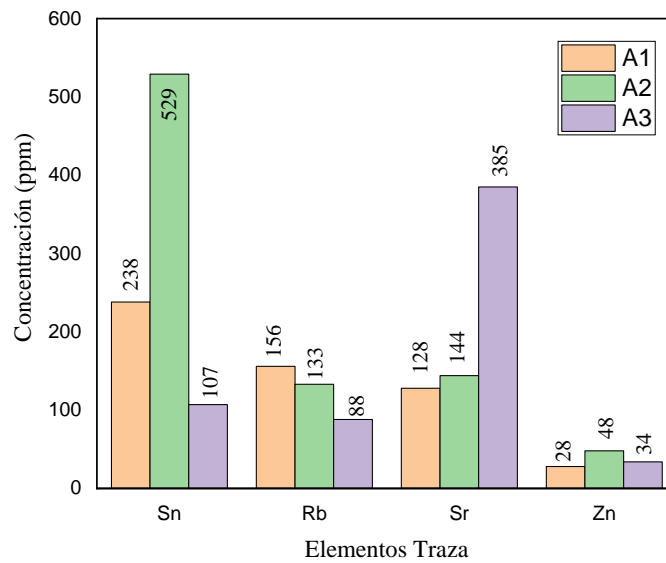


Figura 30. Elementos traza de las muestras.

El rubidio (Rb) y el estroncio (Sr) fueron identificados también con XRF, mientras que el estaño (Sn) y el zinc (Zn) no se habían identificado con otra técnica, probablemente debido a la baja concentración en el caso del zinc. En el caso del Sn, su contenido es poco común en el suelo y se origina de la descomposición de minerales con contenido de estaño, como la casiterita (SnO_2), que es el mineral principal con estaño en la corteza terrestre. En la **Figura**

30 se observan concentraciones similares para A1 y A3, que provienen del mismo edificio, y la muestra A2 contiene la mayor concentración de Sn como elemento traza. Al igual que el Sn, el Zn es un micronutriente esencial en los suelos, y en el caso de este último, su origen proviene de modificaciones antropogénicas, así como también de forma natural, al igual que otros elementos, se liberan en el suelo a partir de la meteorización. Algunos minerales principales de Zn, son la esfalerita (ZnS), la smithsonita ($ZnCO_3$) y la zincita (ZnO). Sin embargo, puede estar presente también en iones solubles (Zn^{+2}), o bien, como compuestos orgánicos.

Por consiguiente, el análisis elemental marca la pauta para inferir qué minerales pueden estar presentes en las muestras. Sin embargo, verificar la presencia de estos minerales no es posible con las técnicas de análisis elemental, por lo que estos resultados deben ser tomados en cuenta y, además, ser complementados con los resultados que se obtengan del análisis mineralógico.

Tabla 12. Elementos identificados en cada técnica.

Elemento	XRF	EDS	PIXE
Na	-	X	X
Mg	-	X	X
Al	X	X	X
Si	X	X	X
K	X	X	X
Ca	X	X	X
Ti	-	X	X
Mn	-		X
Fe	X	X	X
Zn	-		X
Rb	X		X
Sr	X		X
Zr	X		X
Sn	-		X
Ba	X		X

En la **Tabla 12** se resumen los elementos identificados por las tres técnicas utilizadas en el análisis elemental. Puede apreciarse que EDS tiene la ventaja de cuantificar más elementos ligeros, mientras que XRF es más útil para elementos pesados. Así mismo, es importante considerar que EDS no detecta directamente el oxígeno, sino que el software lo cuantifica por estequiometría, que es un método más exacto cuando se tiene el estado de valencia de los cationes. Por otro lado, el uso de PIXE es muy útil para complementar XRF y EDS pues ofrece una mayor sensibilidad que las otras dos técnicas, haciendo posible la detección de muchos más elementos químicos.

Análisis Espectroscópico

Espectroscopía de Reflectancia Difusa (DRS)

Las funciones de reflectancia para las tres muestras se presentan en la **Figura 31 a)**, en la que se aprecian tres bandas principales en 1412 nm, 1916 nm, y 2200 nm. Esta función de reflectancia se transformó a la función de absorbancia usando la relación $A=1/\log(R)$ para observar en qué longitudes de onda absorben estos materiales. La materia orgánica del suelo puede tener una banda débil de combinación cerca de 2,300 nm, que puede ser confundida con absorciones de hidróxidos y carbonatos en minerales [108].

En la **Figura 31 b)** se observa un doblete de absorción para las tres muestras de adobe alrededor de 2200 nm, característico de las arcillas caolinita y montmorillonita, que se forma por la combinación de enlaces de Al-OH y el estiramiento O-H [52]. Se puede observar que la muestra A3 tiene la menor absorbancia, por lo que podría asociarse con una menor concentración de arcilla en el mortero. Esto hace al mortero un material sustancialmente diferente a los adobes, no solo debido a la presencia de cal, como se vio anteriormente, sino también con un menor contenido de arcillas.

Por otro lado, la banda en 1916 nm, que se muestra en la **Figura 31 b)**, indica la combinación de la flexión del enlace H-O-H y el estiramiento del enlace O-H de agua molecular libre, que son vibraciones que ocurren precisamente en minerales 2:1, como la montmorillonita [52].

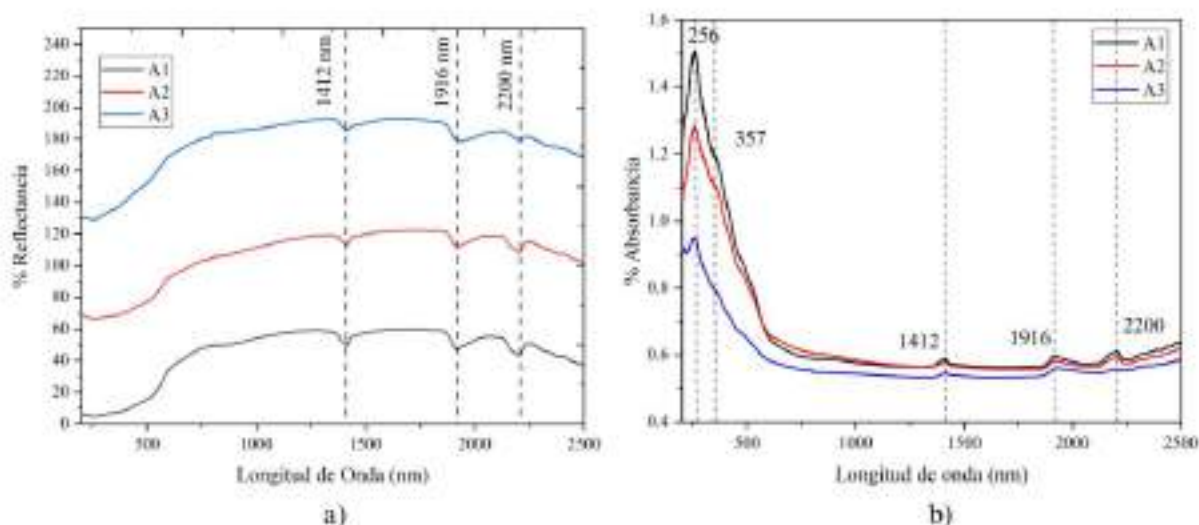


Figura 31. Espectros de a) porcentaje de Reflectancia y b) porcentaje de absorbancia, que se calculó usando la relación $A=1/\log(R)$.

La banda en 1412 nm también se atribuye al agua molecular contenida en varios minerales y también puede estar relacionada con la vibración de estiramiento de la caolinita [52]. En minerales de hematita, los espectros presentan un mínimo cerca de 850 nm, lo cual es más notorio en la muestra A1, que presenta un tono más rojizo a simple vista. De acuerdo con lo

anterior, podemos suponer que los óxidos de hierro existentes en las muestras están compuestos en su mayoría por hematita y quizás goetita, que es la forma mineral del hidróxido de hierro (III). Otra característica resaltante es que el valor de absorbancia máxima es en 256 nm, teniendo este pico un hombro en 357 nm, lo que indica que algunos minerales o demás compuestos asociados con la materia orgánica en el adobe absorben luz en esta longitud de onda, así como minerales que contengan estructuras con dobles enlaces, o bien, enlaces aromáticos.

Posteriormente, las funciones de reflectancia se transformaron en funciones de remisión, según la Teoría de Kubelka-Munk. En las **Figuras 32, 33 y 34**, se muestra la segunda derivada de la función de remisión para cada muestra. En las gráficas de la segunda derivada de la función de remisión se observan cuatro bandas en el rango de 350 a 700 nm, relacionadas con tres tipos de transiciones electrónicas: ${}^6A_1({}^6S) \rightarrow {}^4T_1({}^6G)$, ${}^6A_1({}^6S) \rightarrow {}^4T_2({}^6G)$, y ${}^6A_1({}^6S) \rightarrow {}^4E; {}^4A_1({}^4G)$, así como también la transición de par de electrones ${}^4T_1 + {}^4T_1 \rightarrow ({}^6A_1 + {}^6A_1)$, abreviada en las figuras como “EPT” [60]. Estas transiciones EPT ocurren de 521 a 565 nm para las hematitas, en contraste con la transición EPT en goetitas, entre 479 y 499 nm, como puede observarse en la **Figura 32**, en la que se pueden observar ambas transiciones. La diferencia en estas transiciones EPT y el color entre la hematita y la goetita se explica por la presencia de caras compartidas de octaedros en la estructura de la hematita, que conduce a un incremento en el acoplamiento magnético entre Fe(III) centrales vecinos [56].

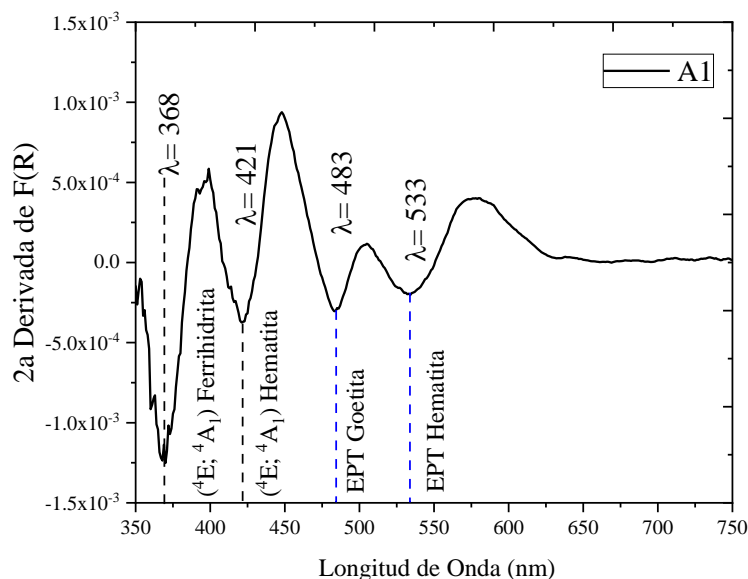


Figura 32. Segunda derivada del Espectro de remisión de la muestra A1.

Al igual que en la muestra A1, en la muestra A2 también se observan las transiciones (${}^4E; {}^4A_1$) de la ferrihidrita y la hematita, además de las transiciones EPT de la hematita y la goetita. Estas bandas permiten la identificación de cantidades muy pequeñas de goetita y hematita, alrededor de 0.5 g/Kg. En muestras de vertisol con contenido de goetita como óxido

de hierro, el límite de detección para este mineral está alrededor de 3 g/Kg. En resumen, el límite de detección es por lo menos un orden de magnitud menor que el de XRD, para el caso en que se tiene una concentración muy baja de este tipo de minerales.

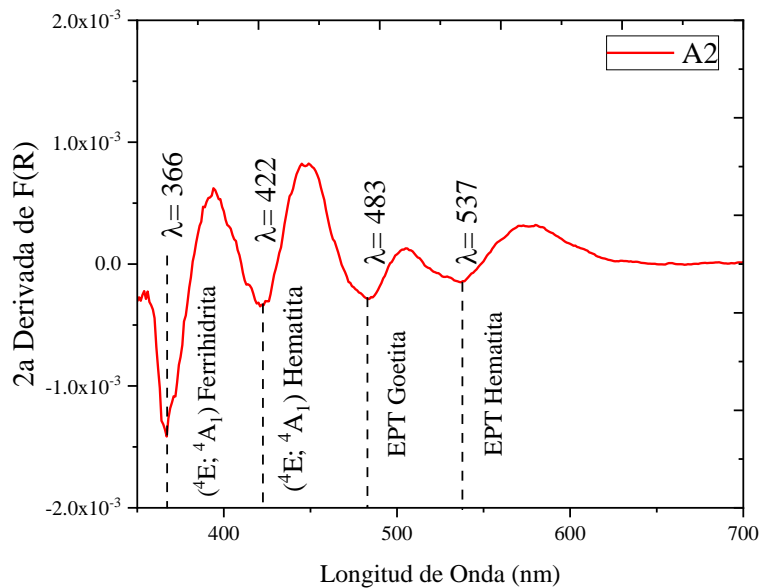


Figura 33. Segunda derivada de la función de emisión para muestra A2.

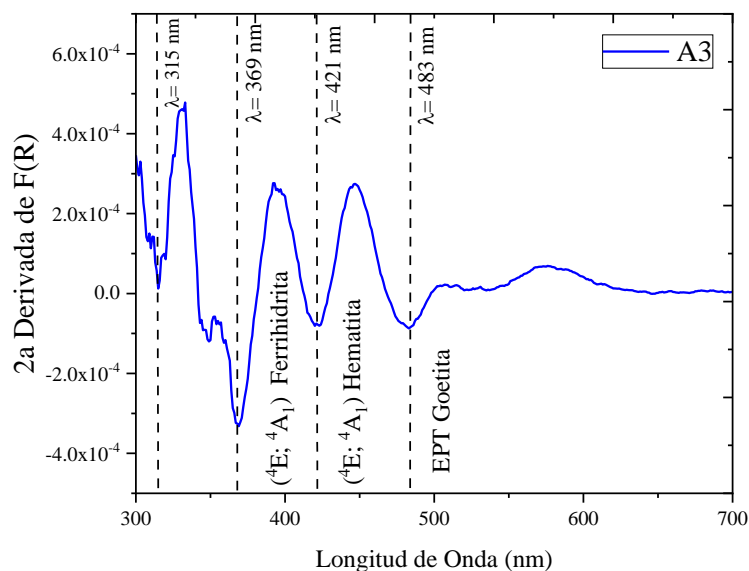


Figura 34. Segunda derivada de la función de emisión para Muestra A3.

Como se ve en la **Figura 34**, para la muestra de argamasa la gráfica de la segunda derivada de la función de emisión cambia un poco, pues además del mínimo asociado a la transición

(${}^4E; {}^4A_1$) de la ferrihidrita y la hematita, no se observa la transición EPT de la Hematita, como en las demás muestras.

Banda prohibida

Como material policristalino, el adobe está compuesto por una considerable cantidad de minerales cuya interacción y su efecto en la estructura de bandas aún no ha sido documentado en la bibliografía, en comparación con minerales sintéticos y monocristalinos. La función de remisión $F(R)$ usada anteriormente para la identificación de óxidos de hierro también permite determinar el valor de la banda prohibida o Band gap de una muestra, utilizando la ecuación:

$$[F(R)hv]^2 = C(hv - E_g)$$

La representación gráfica de $F(R)$ contra la energía del fotón hv permite obtener el valor del ancho de banda prohibida, mediante la comparación de la ecuación anterior con la ecuación de la línea recta, al realizar una regresión lineal de la parte más recta de la curva obtenida y extrapolando la recta asumiendo que $R=0$ se encuentra en la intersección con el eje de las abscisas hv , que corresponde al valor del ancho de banda prohibida E_g . Por esta razón, se utilizó la función de remisión $F(R)$ para analizar el comportamiento del band gap al tener múltiples minerales presentes en la muestra [109].

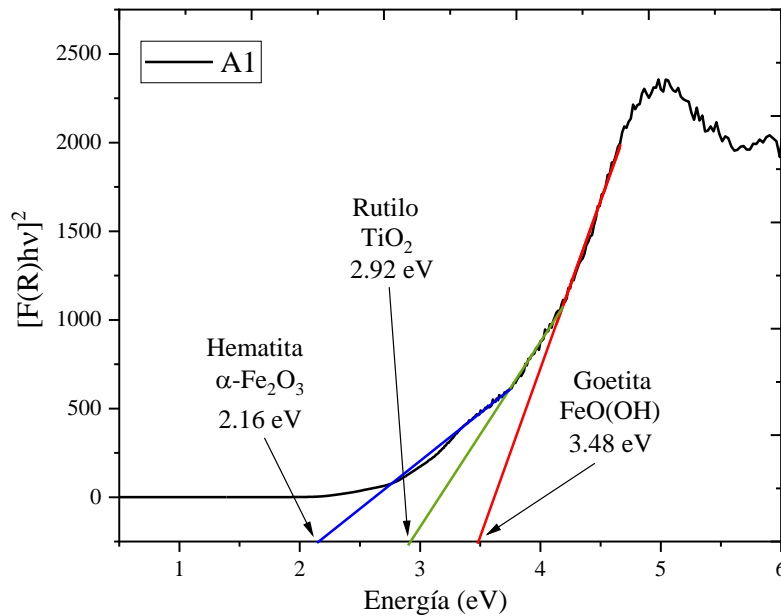


Figura 35. Band Gap directo e Indirecto de la muestra A1, respectivamente.

Como se puede ver en la **Figura 35**, el band gap no es único, pues es posible realizar tres regresiones lineales en la curva, por lo que estas tienen diferentes intersecciones con el eje x, donde cada una corresponde a diferentes valores para la energía de banda prohibida. Los tres valores encontrados para el band gap directo son similares, y se encuentran en un rango de 2.16 a 3.47 eV. En un estudio realizado para la arcilla natural de Tinaquillo, se determinó un valor de 2.23 eV [109], que es cercano al valor obtenido para A1, es decir, ocurre una transición electrónica en el rango visible del espectro electromagnético. Esto quiere decir que en el caso del adobe A1, este reflejaría longitudes de onda de 357 nm, que se encuentra en el UV cercano, es decir que el adobe absorbe esta porción de radiación UV, que podría explicar en parte la capacidad como material aislante térmico del adobe. El band gap reportado en la literatura para la goetita natural es de 2.25 eV, por lo que es la presencia de goetita favorece en el adobe. Para el valor de la banda prohibida en 3.47 eV está relacionado con la presencia de goetita, mientras que el de 2.92 eV corresponde al band gap del dióxido de titanio en la fase rutilo y el de 2.16 a la hematita.

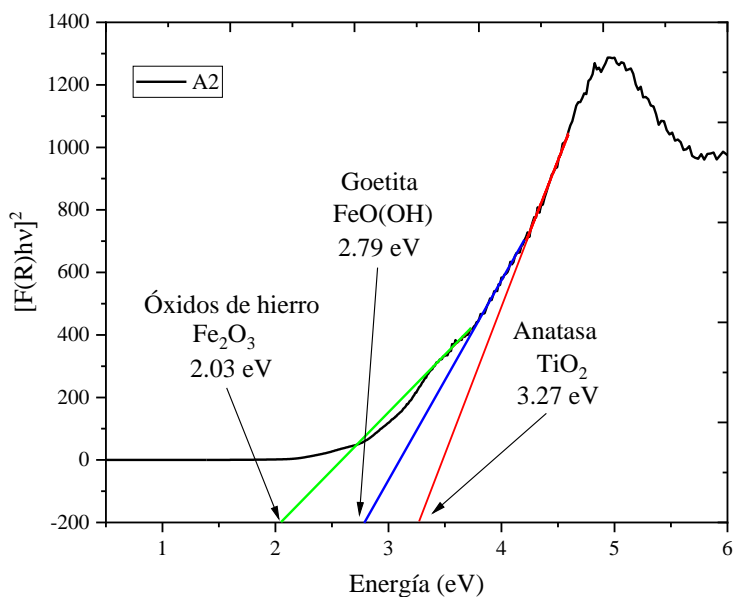


Figura 36. Band Gap directo e Indirecto de la muestra A2

Por otro lado, para el adobe A2 (**Figura 36**) se tiene también una superposición de bandas en el gap directo, con tres valores: 2.03 eV, 2.79 eV y 3.27 eV, que corresponden a reflexiones con longitud de onda de 610 nm (amarillo-naranja), 444 nm (morado) y 379 nm (UV), mientras que para el band indirecto se encontraron dos valores: 1.35 eV y 0.08 eV, correspondientes a 918 y 15,500 nm. Esto significa que la muestra A2 no permite que se transmitan longitudes de onda de 15,500 nm en la región del infrarrojo. Además, los valores de band gap obtenidos se compararon con los valores reportados para óxidos de hierro, al

que corresponde 2.03 eV, 2.79 eV se asocia a la goetita, y se encontró un valor de 3.27 eV que es propio de la anatasa.

Al igual que en las dos muestras de adobe, para la muestra A3 (**Figura 37**) también se encuentran tres valores para el gap directo, que son: 2.11 eV, 2.92 eV y 3.66 eV, que corresponden a reflexiones de 587 nm (amarillo), 424 nm (morado) y 338 nm (UV). Mientras que se encontró un solo valor para el gap indirecto, siendo de 1.16 eV, que indica que el material refleja la longitud de onda de 1068 nm, es decir, en el rango del infrarrojo. Los tres valores de la energía del band gap se asociaron con la presencia de hematita, rutilo y óxido de zinc. Este último puede encontrarse en los suelos, ya que es un micronutriente esencial para las plantas y está presente en el suelo tanto en formas minerales como en formas disueltas en el suelo.

La importancia del análisis de las bandas prohibidas en el adobe yace en el hecho de que un band gap es un rango de energías para las cuales no existen estados electrónicos en un medio. Esto puede ser relevante para estudiar las propiedades ópticas tales como los procesos de absorción y emisión. En este caso, conocer el band gap del adobe permite estudiar los efectos fotoluminiscentes de los materiales inmersos en el adobe, excitándolos con longitudes de ondas específicas para observar la reacción en el material. Esta sección de la investigación confirma además que el análisis de banda prohibida mediante DRS en efecto puede ser utilizado para la identificación de algunos minerales en baja concentración, al comparar los valores de las energías de banda prohibida obtenidos con los reportados en bibliografía, demostrándose la hipótesis 1. Además, es posible distinguir entre polimorfos del dióxido de titanio.

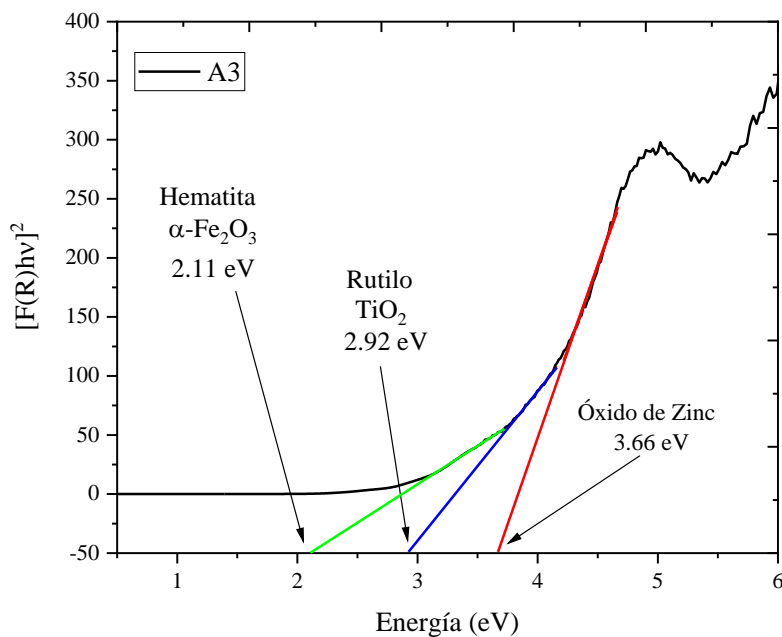


Figura 37. Band Gap directo e Indirecto de la muestra A3.

Fotoluminiscencia (PL)

Para determinar la longitud de onda de excitación, es necesario tomar en cuenta los resultados de DRS en los que se analizaron las propiedades de absorción (**Figura 31 b**), y se encontró que las muestras presentan un pico de absorción máximo en el rango de 254 a 257 nm, que sugiere que las muestras responden fuertemente a la radiación UV. Por lo tanto, las muestras fueron excitadas a temperatura ambiente con una longitud de onda de 250 nm para estimular la transición electrónica de la banda de valencia a la banda de conducción para que posteriormente, en el proceso de recombinación de electrón-hueco se mida la emisión de los minerales de la muestra. También se utilizó una longitud de onda de 350 nm para comparar con espectros obtenidos de bases de datos como Luminescence of Minerals [110] y Spectroscopy Database [111].

En la **Figura 38** se muestran los espectros de fotoluminiscencia de la muestra A1 para las fracciones granulométricas de 850 μm , 150 μm y granos menores a 38 μm , que corresponden a la arena fina, limos y arcilla, respectivamente. Debido a que el adobe está formado por diferentes minerales, los picos de emisión se superponen por bandas de diferentes minerales. Sin embargo, es posible identificar la emisión del dióxido de titanio (TiO_2) en 341.74 nm, que se encuentra en todas las fracciones granulométricas y la calcita (CaCO_3) en 357.98 nm [64], que tiene mayor intensidad en las fracciones de 150 y 38 μm , al ser la calcita un mineral asociado a la fracción de arcilla. También se observan emisiones atribuidas a la hematita (Fe_2O_3), y dióxido de silicio (SiO_2), que no había sido detectada con XRD.

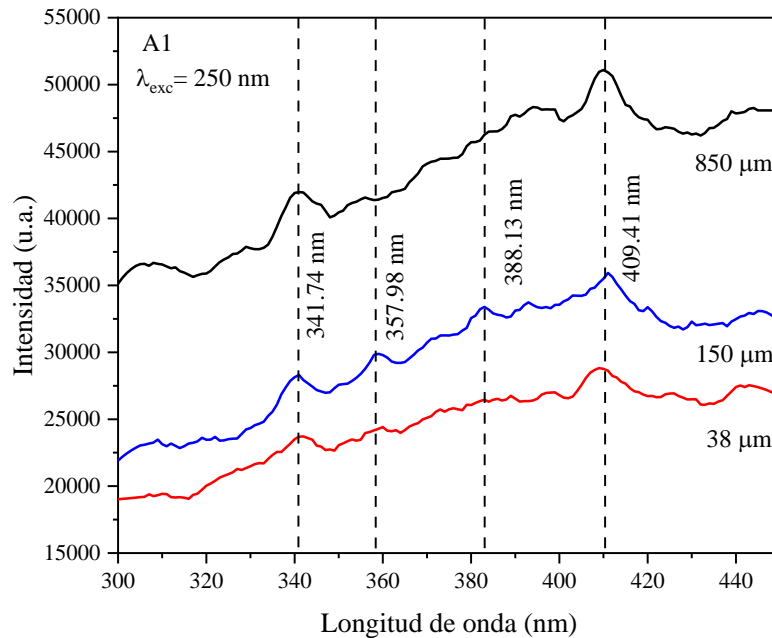


Figura 38. Espectro de fotoluminiscencia de la muestra A1 para tres distintas fracciones granulométricas.

Se realizó una deconvolución en el espectro de fotoluminiscencia de la fracción de tamaño $<38 \mu\text{m}$ del adobe A1, que fue excitado con una longitud de onda $\lambda_{exc} = 250 \text{ nm}$, para separar las contribuciones de la emisión de cada mineral, comparando con resultados reportados en bibliografía [64]. En la **Tabla 13** se resume cada pico de emisión en longitud de onda y energía con el mineral asociado, que se muestran enumerados en la **Figura 39**, en la que se muestra la deconvolución realizada.

Tabla 13. Picos de emisión detectados en el espectro PL de A1 $<38 \mu\text{m}$ $\lambda_{exc} = 250 \text{ nm}$.

Picos característicos del espectro		Asignación
λ (nm)	Energía (eV)	
1. 341.74	3.62	Dióxido de Titanio, TiO_2
2. 357.98	3.46	Calcita, $CaCO_3$
3. 375.93	3.29	Dióxido de Silicio, SiO_2
4. 388.13	3.19	Dióxido de Titanio, TiO_2
5. 396.54	3.12	Microclina, $KAlSi_3O_8$
6. 409.41	3.02	Dióxido de Titanio, TiO_2
7. 424.97	2.91	Dióxido de Silicio, SiO_2
8. 444.32	2.79	Dióxido de Silicio, SiO_2

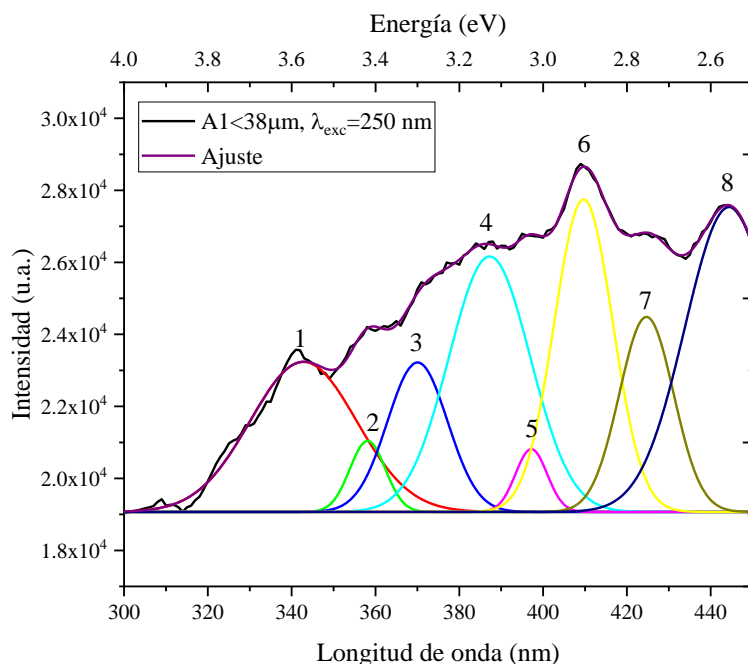


Figura 39. Deconvolución realizada en el Espectro A1 fracción granulométrica $<38 \mu\text{m}$.

Esta muestra también fue excitada con una longitud de onda $\lambda_{exc} = 350 \text{ nm}$ para observar las bandas características de la hematita. El espectro PL de la hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) muestra una banda en 450 nm (2.75 eV), que está en el rango visible del espectro, y que se debe a la

emisión de excitón, que es la transición electrónica en la hematita [112]. Los resultados se presentan en la **Tabla 14**, junto con la deconvolución realizada sobre el espectro A1 <38 μm en la **Figura 40**.

Tabla 14. Picos de emisión detectados en el espectro PL de A1<38 μm $\lambda_{exc} = 350 \text{ nm}$.

Picos característicos del espectro		Mineral asociado
λ (nm)	Energía (eV)	
1. 400	3.1	Microclina, $KAlSi_3O_8$
2. 423.48	2.93	Dióxido de Silicio, SiO_2
3. 476.6	2.60	Hematita, $\alpha-Fe_2O_3$
4. 574.82	2.15	Dióxido de Silicio, SiO_2
5. 613.77	2.02	Calcita, $CaCO_3$

Se llevó a cabo el mismo análisis para la muestra A2, excitando con una longitud de onda de 250 nm las fracciones granulométricas de 850, 150 y <38 μm del adobe (**Figura 41**). Esta vez se analizó por separado la fracción de 850 μm , debido a que esta era la que presentaba más características representativas de los minerales. Se hallaron en total cuatro emisiones principales que se desglosan en la **Tabla 15** y el espectro se muestra en la **Figura 42**.

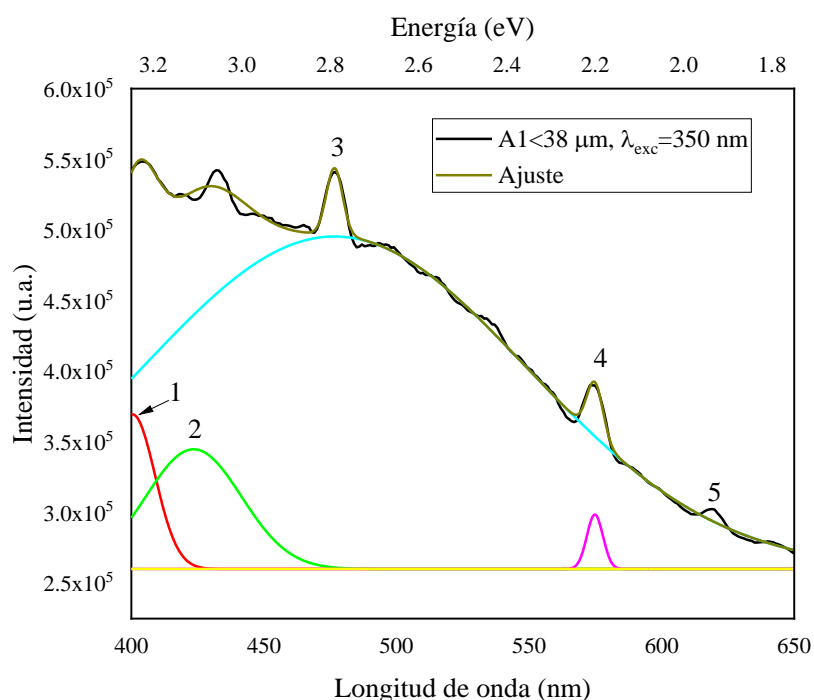


Figura 40. Deconvolución realizada en el Espectro A1 fracción granulométrica <38 μm .

Se observa que ambos adobes tienen una composición similar, aunque es posible identificar diferencias en la presencia del dióxido de titanio, que no pudo detectarse con XRD. Esto puede deberse a la baja concentración del óxido de titanio en la muestra, o bien, que corresponda a la fase amorfa presente en el adobe. Se analizó la misma fracción granulométrica con $\lambda_{exc} = 350 \text{ nm}$ para excitar la hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) y, en efecto, se encontró una banda en 476.23 nm (2.60 eV) que corresponde a este pigmento. Los resultados se resumen en la **Tabla 16**, al igual que en la **Figura 43**. Al igual que en el adobe, se encontró la banda de la microclina ($K\text{AlSi}_3\text{O}_8$), que es uno de los principales minerales feldespatos identificados previamente en XRD. Estos resultados también coinciden en que en todas las fracciones se encuentra presente el dióxido de silicio. La presencia de hematita además coincide con los resultados de DRS usando la Teoría de Kubelka Munk para identificar a los óxidos e hidróxidos de hierro.

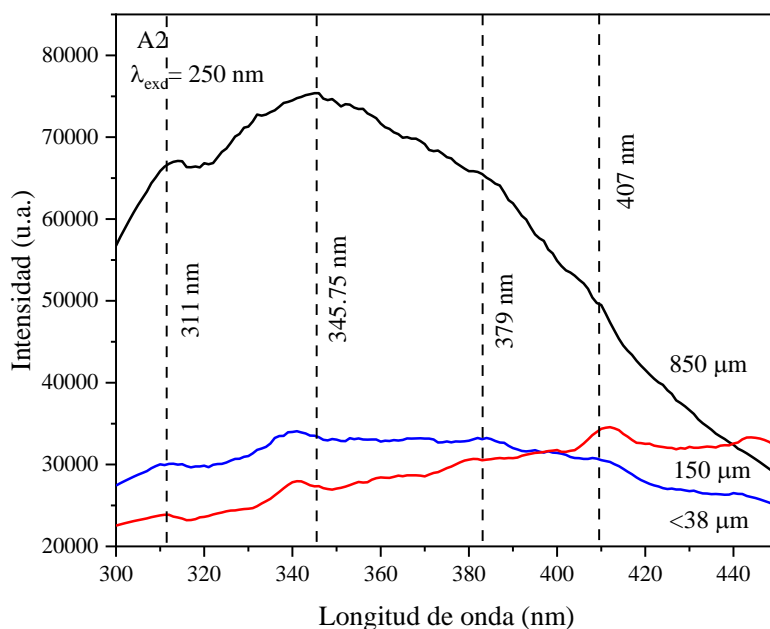


Figura 41. Espectro de fotoluminiscencia de la muestra A2 para tres distintas fracciones granulométricas.

Tabla 15. Picos de emisión detectados en el espectro PL de A2, 850 µm, $\lambda_{exc} = 250 \text{ nm}$.

Picos característicos del espectro		Mineral asociado
λ (nm)	Energía (eV)	
1. 311	3.98	Calcita, CaCO_3
2. 345.75	3.58	Dióxido de Titanio, TiO_2
3. 379.96	3.26	Dióxido de Silicio, SiO_2
4. 407.81	3.04	Dióxido de Titanio, TiO_2

Se analizaron las fracciones de 150 μm y <38 μm de la muestra de mortero, A3, con la longitud de onda de excitación $\lambda_{exc} = 250 \text{ nm}$. Los dos espectros presentaron cuatro bandas de emisión en común en 346.36 nm, 358.38 nm, 370.15 nm y 411.14 nm (**Figura 44**). La primera de estas está relacionada con el dióxido de titanio (TiO_2), mientras que la banda en 358.38 nm (3.46 eV) está relacionada con la calcita, y a diferencia de A2, se identificó también microclina al igual que A1, lo cual sugiere que este es un buen método analítico para diferenciar adobes de distintos edificios y/o temporalidad. Se analizaron ambas fracciones granulométricas con la misma longitud de onda de excitación. Los resultados se resumen en la **Tabla 17** y en la **Figura 45**

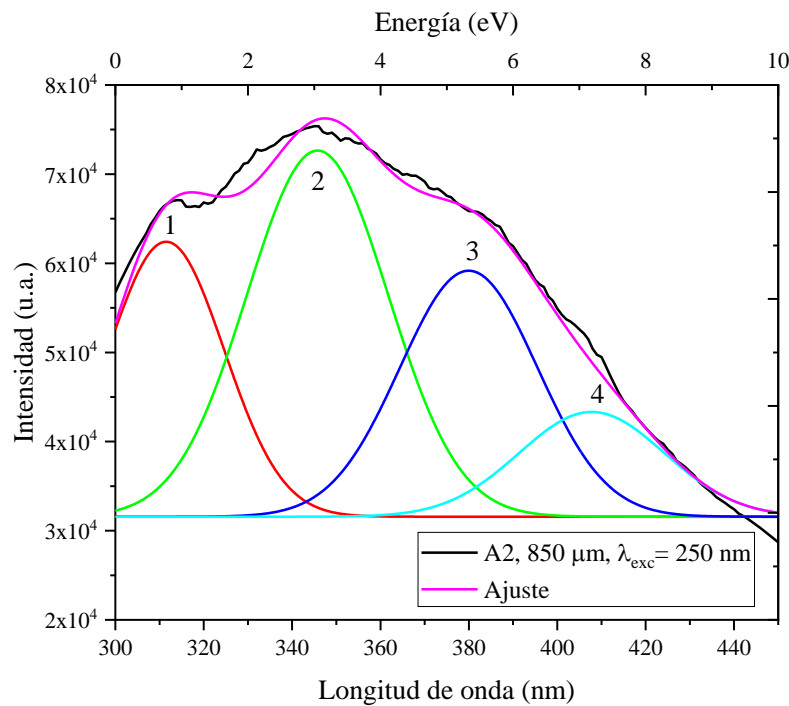


Figura 42. Espectro de fotoluminiscencia de la muestra A2 para tamaños de 850 μm , $\lambda_{exc} = 250 \text{ nm}$.

Tabla 16. Picos de emisión detectados en el espectro PL de A2, 850 μm , $\lambda_{exc} = 350 \text{ nm}$.

Picos característicos del espectro		Mineral asociado
λ (nm)	Energía (eV)	
1. 401.26	3.09	Microclina, KAlSi_3O_8
2. 424.2	2.92	Dióxido de Silicio, SiO_2
3. 476.23	2.60	Hematita, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
4. 488.45	2.53	Dióxido de Silicio, SiO_2
5. 574.97	2.15	Dióxido de Silicio, SiO_2

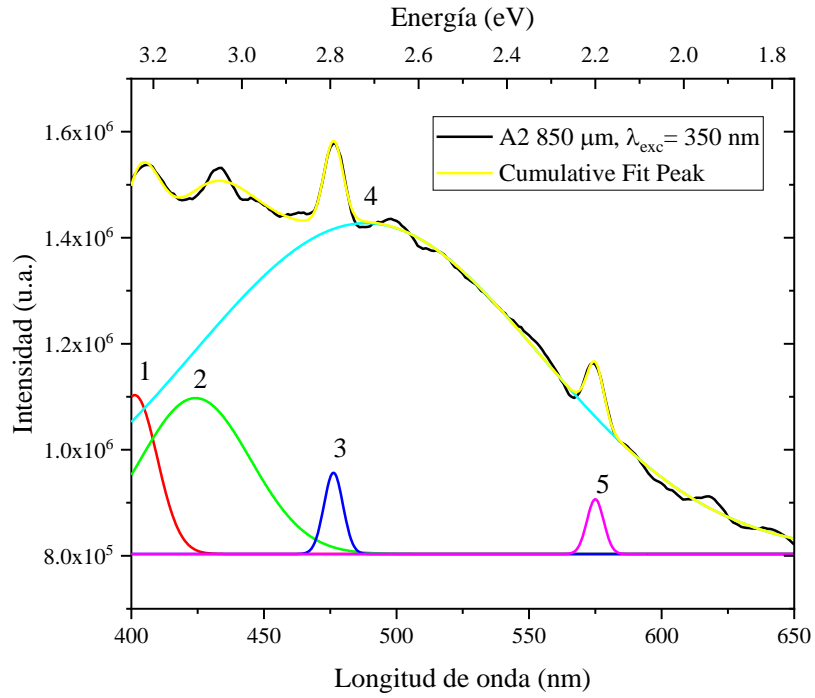


Figura 43. Espectro de fotoluminiscencia de la muestra A2 para tamaños de $850 \mu\text{m}$, $\lambda_{exc} = 350 \text{ nm}$.

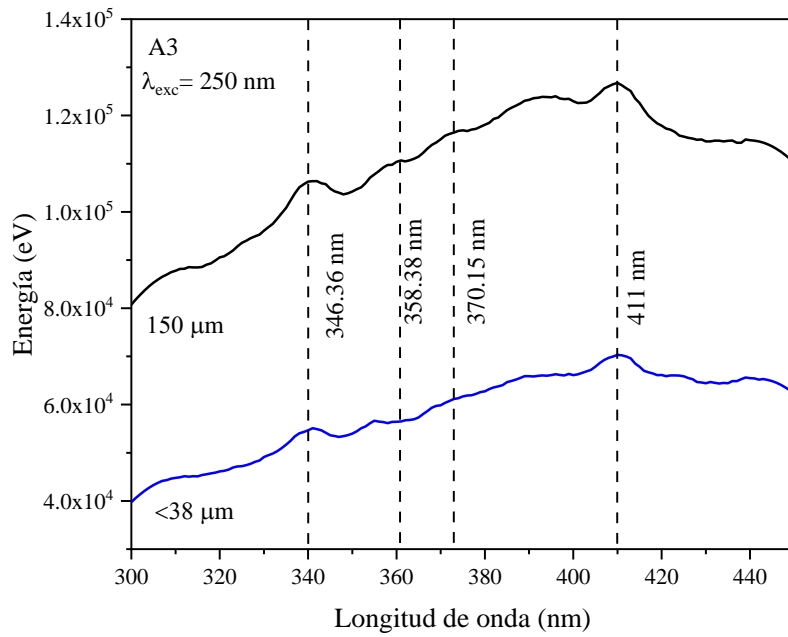


Figura 44. Espectro de fotoluminiscencia de la muestra A2 para tamaños de 150 y $<38 \mu\text{m}$, $\lambda_{exc} = 250 \text{ nm}$.

Tabla 17. Picos de emisión detectados en el espectro PL de A3, 150 μm , $\lambda_{exc} = 250 \text{ nm}$.

Picos característicos del espectro		Asignación
λ (nm)	Energía (eV)	
1. 346.36	3.58	Dióxido de Titanio, TiO_2
2. 358.38	3.46	Calcita, $CaCO_3$
3. 370.15	3.34	Dióxido de Silicio, SiO_2
4. 391.16	3.17	Microclina, $KAlSi_3O_8$
5. 411.14	3.01	Dióxido de Titanio, TiO_2
6. 435.08	2.85	Dióxido de Silicio, SiO_2

La muestra A3 exhibe emisiones muy similares a las del adobe A1, que procede del mismo edificio. Es importante destacar que este análisis permite identificar minerales de acuerdo a su emisión de PL, incluyendo a las fases amorfas de dióxido de titanio, confirmándose la hipótesis 2. Sin embargo, en minerales de arcilla, como la montmorillonita, no se presentan estos efectos luminiscentes, haciendo que esta técnica pueda excluir la determinación mineralógica de algunos componentes del adobe y el mortero. Sin embargo, PL demostró ser muy eficaz como método complementario con otras técnicas tales como Raman y RDS para la identificación de dióxido de titanio y hematita.

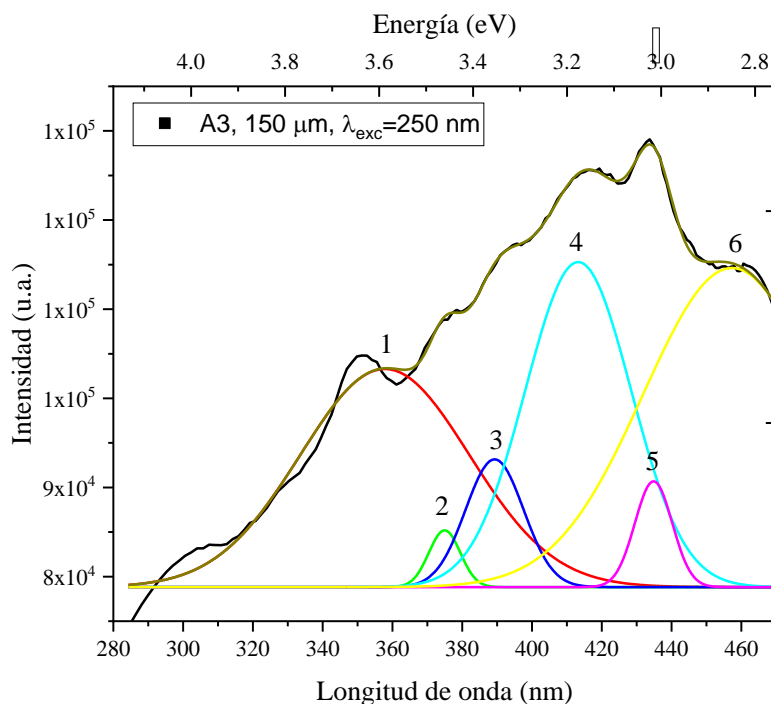


Figura 45. Espectro de fotoluminiscencia de la muestra A3 para tamaños de 150 μm , $\lambda_{exc} = 250 \text{ nm}$.

Espectroscopía Vibracional de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR)

En la **Figura 46** se muestra el espectro de A1, en el cual se encontraron ocho bandas características: la banda en 3680 cm^{-1} indica el estiramiento simétrico del enlace O-H [113] en el agua débilmente absorbida, mientras que la banda en 3628 cm^{-1} denota el estiramiento simétrico de los enlaces O-H que se encuentran entre los planos octaédricos y tetraédricos de los minerales presentes [20]. Sin embargo, la asociación exacta de las bandas en esta región está asociada con la presencia de compuestos con enlaces alquinos y nitrilos, que en el caso de los adobes no son tan notables, en comparación con el mortero.

La banda en 2320 cm^{-1} está asociada con el estiramiento de los enlaces de $\text{C} - \text{O}_2$, mientras que la banda en y en 2110 cm^{-1} se asocia con el estiramiento del enlace de los alquinos, los cuales denotan un contenido de materia orgánica. De igual manera, la banda en 1645 cm^{-1} está relacionada con los movimientos de deformación del enlace O-H del agua adsorbida. La vibración de estiramiento en un solo plano, del enlace Si-O se presenta normalmente en 1019 cm^{-1} [22], como se observa en el espectro, y después la banda en 917 cm^{-1} se debe a la deformación del enlace Al-Al-OH de las arcillas [113], pero también pueden estar relacionadas con la vibración del enlace Si-Al, por lo que es difícil diferenciar entre minerales con estos elementos con esta técnica.

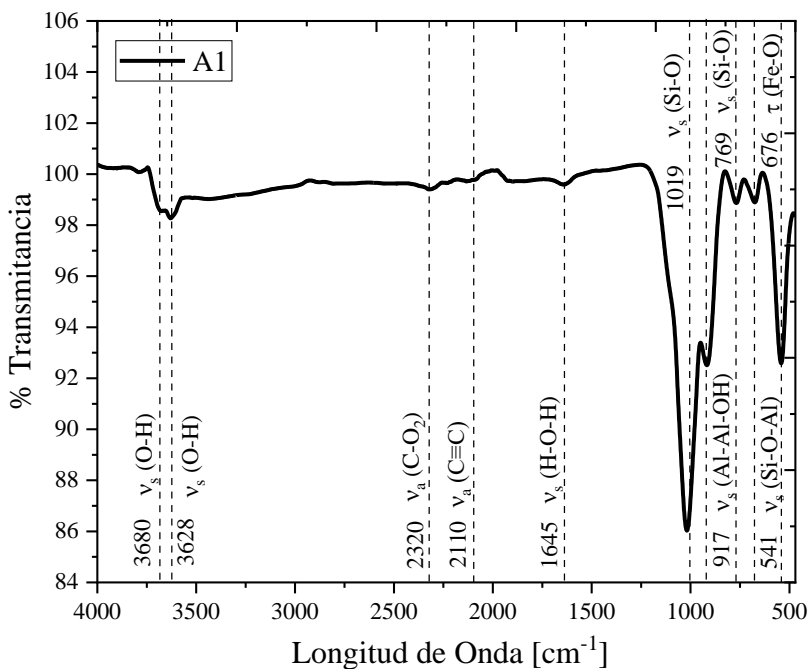


Figura 46. Espectro FT-IR de la muestra A1.

En 769 cm^{-1} se presenta una banda de estiramiento del enlace Si-O [113], mientras que la banda en 676 cm^{-1} corresponde a la banda de estiramiento del enlace Ti-O, que es

característico del dióxido de Titanio (TiO_2) [114], que puede estar presente como alguno de sus polimorfos: anatasa, brookita y rutilo, aunque en la naturaleza el rutilo es hallado frecuentemente, el polimorfo más estable es la anatasa [115]. De igual manera, la banda en 676 cm^{-1} podría estar relacionada con la vibración fuera de plano del enlace Fe-O. Sin embargo, esta técnica está limitada por el rango de medición del instrumento, que nos impide identificar los diferentes minerales óxidos de hierro, cuyas bandas características se encuentran en menores longitudes de ondas que no están al alcance del instrumento que se utilizó. La banda de deformación en 541 cm^{-1} corresponde al estiramiento del enlace Si-O-Al [113]. Así mismo, se comparó un espectro de baba de nopal y no se observaron características distintivas de este aglutinante en el adobe.

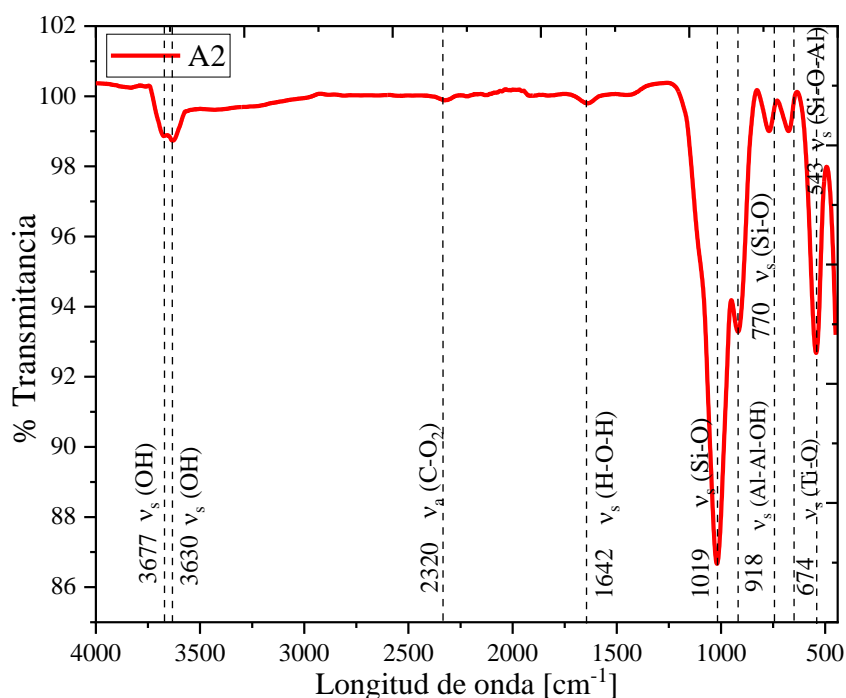


Figura 47. Espectro FTIR de la muestra A2.

La muestra A2 presentó características muy similares a la muestra A1 (**Figura 47**), pero se observa el corrimiento para algunas bandas. Tal es el caso de la banda en 3677 cm^{-1} , relacionada con el estiramiento simétrico del enlace O-H y la banda en 3630 cm^{-1} , que corresponde al estiramiento de los grupos hidroxilos de la caolinita [20]. Las bandas en 1645 y 1019 cm^{-1} son idénticas a las que se identificaron en A1, que indican las vibraciones de deformación de los enlaces O-H del agua adsorbida y de estiramiento del enlace Si-O, respectivamente [22]. La banda en 918 cm^{-1} muestra que, al igual que en la muestra A1, se debe a la deformación del enlace Al-Al-OH. Las últimas bandas, en 770 , 674 y 543 cm^{-1} también son similares a las de A1 y corresponden al estiramiento del enlace Si-O, al

estiramiento del enlace Ti-O del dióxido de titanio y al estiramiento del enlace Si-O-Al, respectivamente.

Por otro lado, la muestra A3 (**Figura 48**) presentó bandas características de los carbonatos en los valores de longitud de onda de 1421 cm^{-1} , 886 cm^{-1} , 768 y 711 cm^{-1} [22]. Además, se observan dos bandas de absorción en la región de los grupos funcionales: el estiramiento del triple enlace de los nitrilos ($\text{C}\equiv\text{N}$) en 2313 cm^{-1} y el del triple enlace de los alquinos ($\text{C}\equiv\text{C}$) en 2133 cm^{-1} , que es más débil que la del nitrilo [68]. La presencia de estos grupos funcionales está relacionada fuertemente con la materia orgánica del suelo. Los constituyentes orgánicos ejercen gran influencia sobre las propiedades físicas del suelo, como la estructura, penetración y retención de agua. Las sustancias que proceden de la descomposición orgánica son los agentes que unen las partículas del suelo para formar agregados; esta materia, junto con las partículas de arcilla, tiene propiedades coloidales, que, por lo general, mejoran las características de retención de agua, así como de infiltración [116].

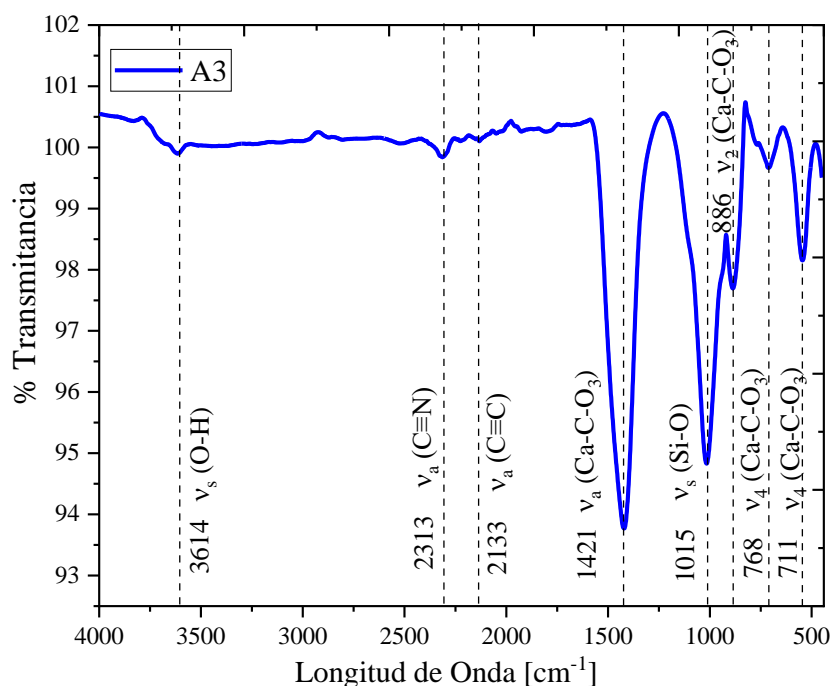


Figura 48. Espectro FTIR de la muestra A3.

Las demás bandas en el espectro A3 son las mismas que las observadas en A1 y A2, es decir, se observa la banda de estiramiento en 3614 cm^{-1} de los hidroxilos interplanares en la estructura de las arcillas, el estiramiento del enlace Si-O de la caolinita en 1015 cm^{-1} y la banda en 545 cm^{-1} , indicando el estiramiento del enlace Si-Al-O de los aluminosilicatos. Aunque, una diferencia destacable es que, a diferencia de los adobes, en esta muestra no se

identificó la banda correspondiente con el estiramiento del enlace Ti-O del dióxido de Titanio.

A diferencia de A3, en las muestras A1 y A2 no se detectaron grupos orgánicos que indicaran la presencia de un material orgánico mezclado con los suelos. Tampoco se encontraron similitudes con el espectro de baba de nopal. El hecho de que no se haya detectado un aditivo orgánico se interpreta como indicador de que el tipo de suelo empleado no requería un material adicional de estas características [2]. Una diferencia significativa entre el adobe y el mortero es que en este último no fue detectada la banda relacionada con la vibración de estiramiento del enlace Ti-O.

Espectroscopía vibracional Raman

En la **Figura 49** se muestra el espectro Raman de la muestra A1, en el que, a cada letra le corresponde un material (o mineral) identificado. El primer doblete de $129 - 144 \text{ cm}^{-1}$ es distintivo del cuarzo, denotado por la letra a. Se observa que el pico más intenso de este es el de 513 cm^{-1} , mientras que los picos en 748 , 811 y 844 cm^{-1} son también bandas características de menor intensidad del cuarzo.

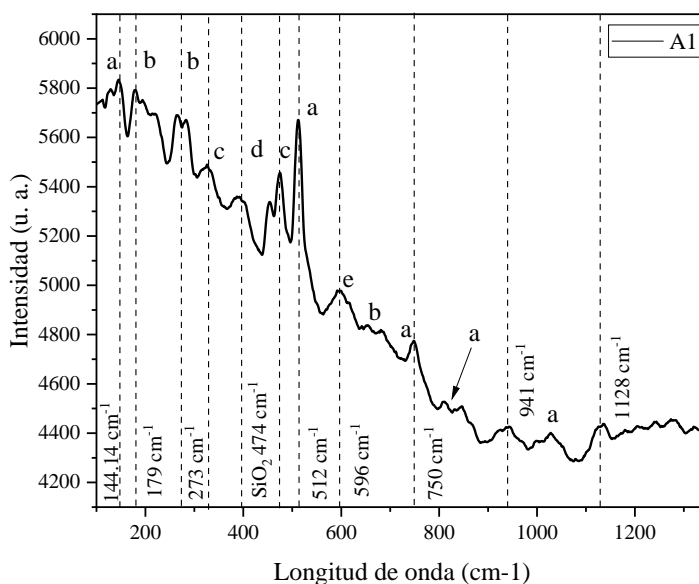


Figura 49. Espectro Raman de adobe A1.

Por otro lado, se corroboró la presencia de los feldespatos microclina (b) y albita (c) identificados previamente con XRD. La primera fue identificada gracias al triplete característico que presenta en 179, 193 y 220 cm^{-1} . Cabe señalar que probablemente la hematita se superpone con la banda de la microclina en 264-283 cm^{-1} ; mientras que la albita posee características en 327 cm^{-1} y ambos feldespatos se superponen en el doblete de 453-475 cm^{-1} . También se encontró un pico distintivo de la goetita (d) en 394 cm^{-1} . La banda en 600 cm^{-1} está relacionada con el polimorfo de TiO_2 conocido como Rutilo (e). Este es el más común de origen natural y está ampliamente distribuido como un mineral accesorio en las rocas metamórficas, así como también en rocas ígneas y es uno de los minerales pesados más estables. Por lo tanto, el Rutilo puede ser útil como un mineral sedimentario clave para análisis de proveniencia [117]. En el espectro de A1 solo se distinguen características de este, y no de los otros polimorfos conocidos como Anatasa y Brookita.

Estos resultados se encuentran resumidos en la **Tabla 18**, donde se indican las bandas características de cada mineral. Por otro lado, en el espectro se observa un pico en 941 cm^{-1} , que muestra el doblamiento fuera de plano del enlace C-H, por lo que es posible que este esté asociado con la presencia de compuestos orgánicos. De la misma forma, otras posibles asociaciones con este pico podrían incluir vibraciones relacionadas con enlaces químicos específicos en minerales comunes del suelo, como óxidos de hierro, arcillas y carbonatos. Por ejemplo, en algunos casos, el pico en 941 cm^{-1} podría relacionarse con la presencia de grupos carbonato en minerales como la calcita o dolomita.

Tabla 18. Minerales identificados con Raman para muestra A1.

Mineral / Enlace	Bandas características (cm^{-1})
a. Cuarzo	129-144 (doblete), 513, 784, 811-844 (doblete), 1029.
b. Microclina	179-193-220 (triplete), 264-283 (doblete), 685.
c. Albita	327, 453-475 (doblete).
d. Goetita	394.
e. Rutilo	600.

El espectro Raman de la muestra A2 se presenta en la **Figura 50**. En primera instancia, se puede apreciar que, en comparación con A1, A2 muestra una mayor intensidad en las bandas de la región de 100 a 400 cm^{-1} , probablemente esto se deba a un aumento de concentración de los minerales presentes en esta muestra. A diferencia de A1, en la que se encontró solamente rutilo, el primer pico del espectro A2, que se encuentra en 145 cm^{-1} , es característico de la Anatasa (f) [23], que suele estar presente en un pequeño porcentaje de suelos y sedimentos. Debido a su alta resistencia a la intemperie, se utilizan a menudo como mineral de referencia, y su contenido en los suelos varía ampliamente, desde menos de 0.5% en suelos jóvenes o poco erosionados de regiones templadas hasta el 4% o más en suelos de las regiones tropicales [118], como la del Valle de Cintalapa. Además de la identificación de Anatasa, los demás picos observados fueron atribuidos a los mismos minerales que A1. Estos resultados se resumen en la **Tabla 19**. Cabe señalar que el pico señalado en 938 cm^{-1} y los picos que se encuentran después de 1000 cm^{-1} están relacionadas con la presencia de calcita.

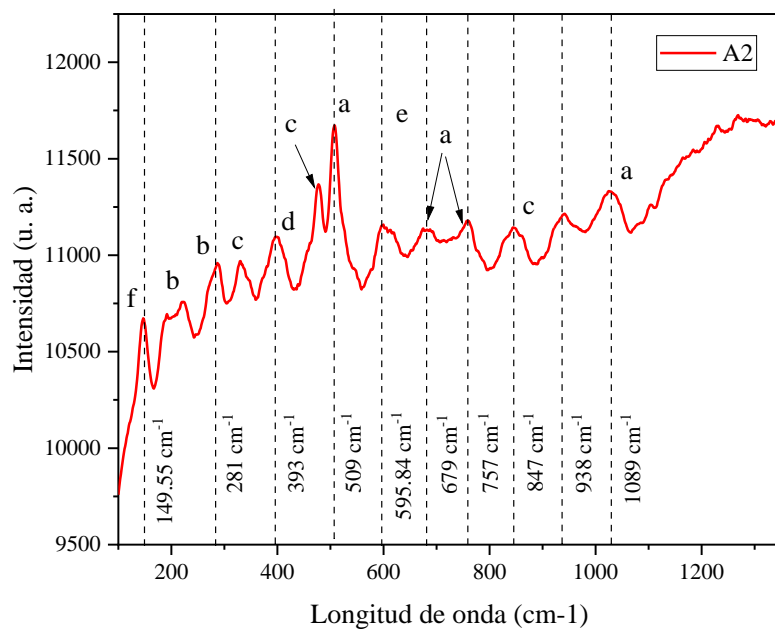


Figura 50. Espectro Raman de adobe A2.

Mineral / Enlace	Bandas características (cm^{-1})
a. Cuarzo	507, 684-759 (doblete), 1026.
b. Microclina	190-219 (doblete), 286.
c. Albita	330, 477, 847.
d. Goetita	393.
e. Rutilo	595.84.
f. Anatasa	149.55.

Tabla 19. Minerales identificados con Raman para muestra A2.

En la muestra de mortero, A3, los picos en 183 y 285 cm^{-1} observados en la **Figura 51** provienen de las vibraciones traslacionales externas de los grupos CO_3 ($\text{T}(\text{Ca}, \text{Mg}, \text{CO}_3)$) [24], que sugiere la existencia de calcita en la muestra. Además, la muestra tiene una composición muy parecida a la muestra A1, pues contiene también rutilo y no anatasa, como en la muestra A2, esto es lógico pues el adobe A2 y el mortero (A3) provienen del mismo edificio. Aún así, se observa que en la muestra A3 no se identificó goetita. De igual manera, el pico en 943 cm^{-1} corresponde con la calcita. Los resultados se encuentran de manera resumida en la **Tabla 20**.

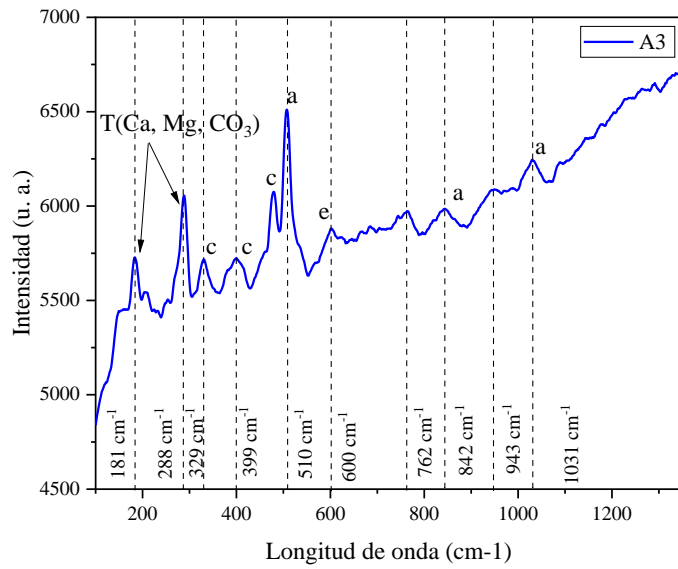


Figura 51. Espectro Raman de muestra A3.

Tabla 20. Minerales identificados con Raman para muestra A3.

Mineral / Enlace	Bandas características (cm⁻¹)
a. Cuarzo	506.41, 843.62, 1029.88
c. Albita	328.12, 396.19, 479.35
e. Rutilo	600.11

Análisis Microscópico

Microscopía Estereoscópica

Se observa que, en la fracción más gruesa del suelo usado para los adobes, también hay material fino (**Figura 52**). El suelo se comporta no sólo dependiendo del tipo y tamaño de sus partículas, sino también de cómo se vinculan entre sí, en ocasiones se presentan como un conjunto de granos individuales, como se observa en la fracción más gruesa (tamiz N. 20). La fracción arcillosa (tamiz N. 200) está dispuesta en hábitos cristalinos orientados y estos dominios están unidos a partículas de mayor tamaño. La unión puede ser electrostática o mediante materia orgánica [2], como en el caso de A1 y A2. En el caso de la muestra de argamasa, A3, se observan granos blancos asociados con la presencia de calcita.

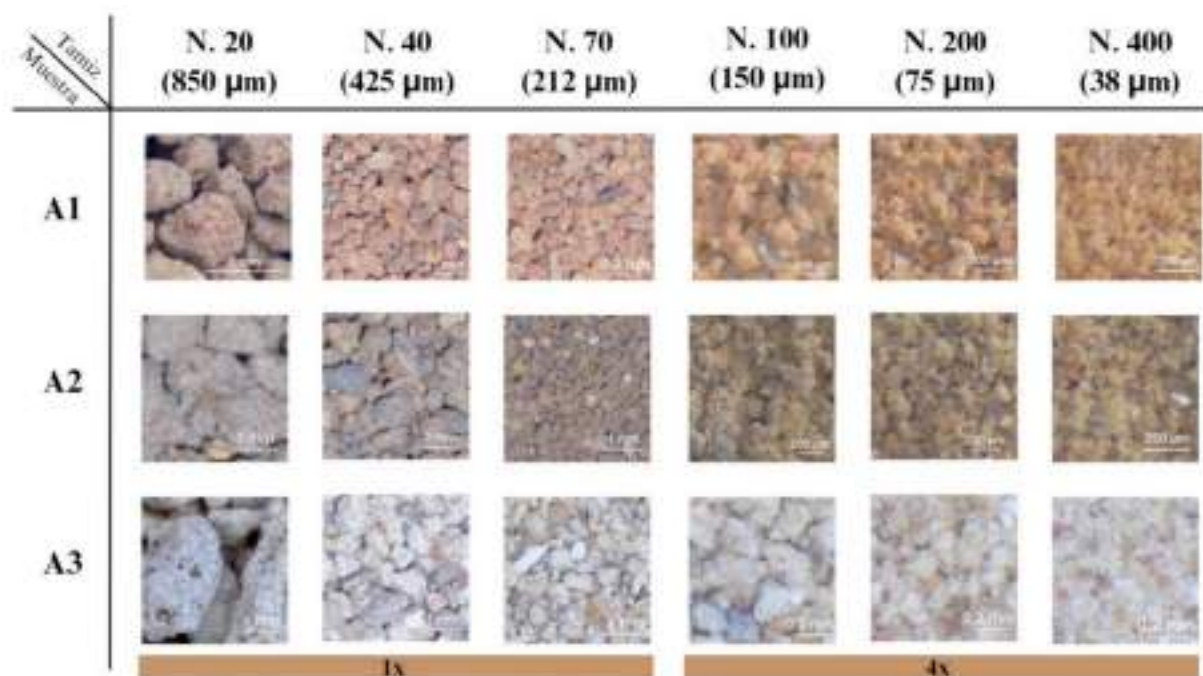


Figura 52. Microscopía estereoscópica de las fracciones granulométricas del adobe.

Microscopio Electrónico de Barrido (SEM)

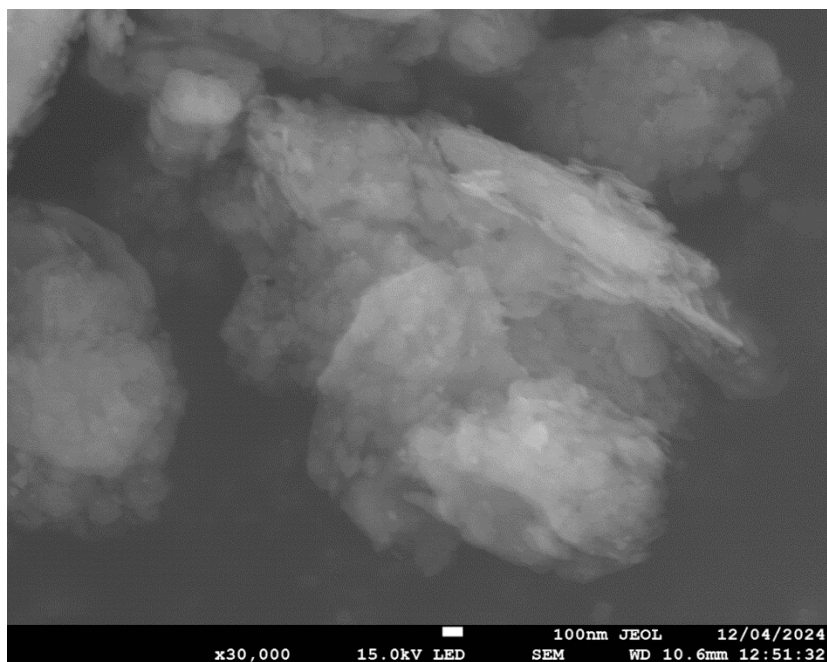


Figura 53. Micrografías SEM de la fracción de limos y arcillas de la muestra A1 con magnificación x30,000 y una resolución de 0.33 pixeles por nanómetro.

En la **Figura 53**, se presenta la micrografía del adobe A1 con magnificación x30,000 en la que se observan dominios compuestos por partículas laminares características de las arcillas, que se encuentran orientadas de forma arbitraria. El dominio observado al centro de la imagen mide aproximadamente $2.84 \mu\text{m}$, y puede observarse cómo las partículas de arcilla, con un tamaño promedio de $0.13 \mu\text{m}$, están aglomeradas tangencialmente a granos de mayor tamaño (probablemente de la fase limo), mostrando el mecanismo de aglutinamiento de estas fracciones granulométricas del adobe. Estas estructuras laminares son semejantes a las reportadas en literatura como montmorillonita e illita [119]. Sin embargo, las cualidades morfológicas de la arcilla pueden variar según factores climáticos, la mineralogía de la roca madre, el proceso de sedimentación, etc. En este caso, la mayoría de las partículas de arcilla son pobremente cristalinas y en cambio, tienen una apariencia coloidal.

En la **Figura 54**, se muestra la micrografía de A2 con una magnificación de x10,000, en la que también se observan granos más grandes, que podrían corresponder a limos o arena muy fina, rodeados por estructuras laminares de la arcilla. La morfología de algunas partículas aglutinadas es similar a las reportadas en literatura como caolinita (Cao) y montmorillonita (Mo) [119] señaladas en la imagen.

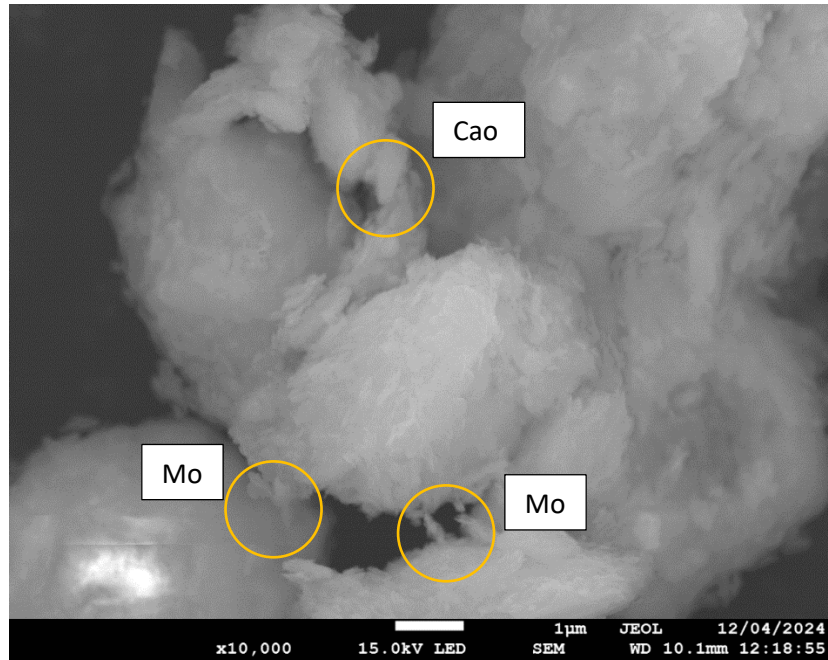


Figura 54. Micrografías SEM de la fracción de limos y arcillas de A2 con magnificación x10,000.

La muestra de mortero A3, presenta una mayor cristalinidad en los minerales de arcilla, mostrando formas más gruesas y definidas, en comparación con los adobes, como se observa en la **Figura 55**. Esto es consistente con el hecho de que para el mortero se obtuvo un menor porcentaje de abundancia de material amorfo con XRD. Además, es visualmente notoria la disminución en la cantidad de partículas laminares de arcilla aglomeradas alrededor de materiales más gruesos, que también tiene una relación con los análisis de XRD, ya que para esta muestra la presencia de montmorillonita disminuye, y en cambio se tiene una mayor cantidad de caolinita, que tiene un mejor desempeño mecánico al disminuir la plasticidad del material.

El alto contenido de arcilla observado en los adobes hace a estos más vulnerables a la acción expansiva característica de la montmorillonita, que puede tener consecuencias graves en la integridad estructural de los edificios estudiados. Por otro lado, en el caso del mortero, se identificó con EDS un incremento en la abundancia de calcio, que está relacionado con el uso de modificadores como la calcita.

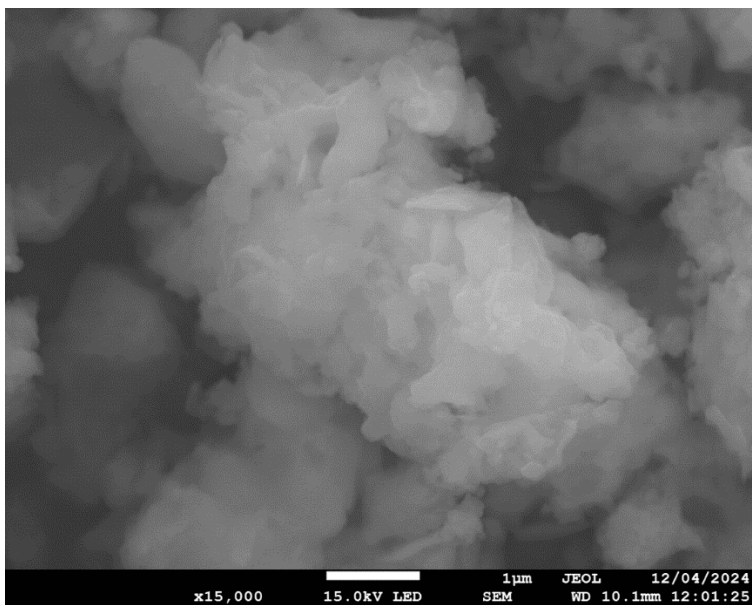


Figura 55. Micrografías SEM de la muestra A3 con magnificación x15,000.

Propiedades del Adobe

Granulometría

Con este análisis es posible determinar el porcentaje de material que queda retenido en cada uno de los tamices, para poder realizar una curva granulométrica (**Figura 56**). Esta prueba se realizó según la norma ASTM-D422 [120]. El porcentaje de cada fracción granulométrica que conforma al adobe puede verse en la **Figura 57**.

Como se observa en la **Figura 56**, el tamaño efectivo para el adobe A1 es $D_{10} = 0.07 \text{ mm}$, muy similar al adobe A2, con $D_{10} = 0.08 \text{ mm}$, mientras que para A3 el tamaño efectivo es mayor, con un valor $D_{10} = 0.15 \text{ mm}$. Recordemos que el tamaño efectivo es el tamaño de partícula para el cual el 10 % de las partículas son más finas que el diámetro efectivo, y el 90 % es más grueso.

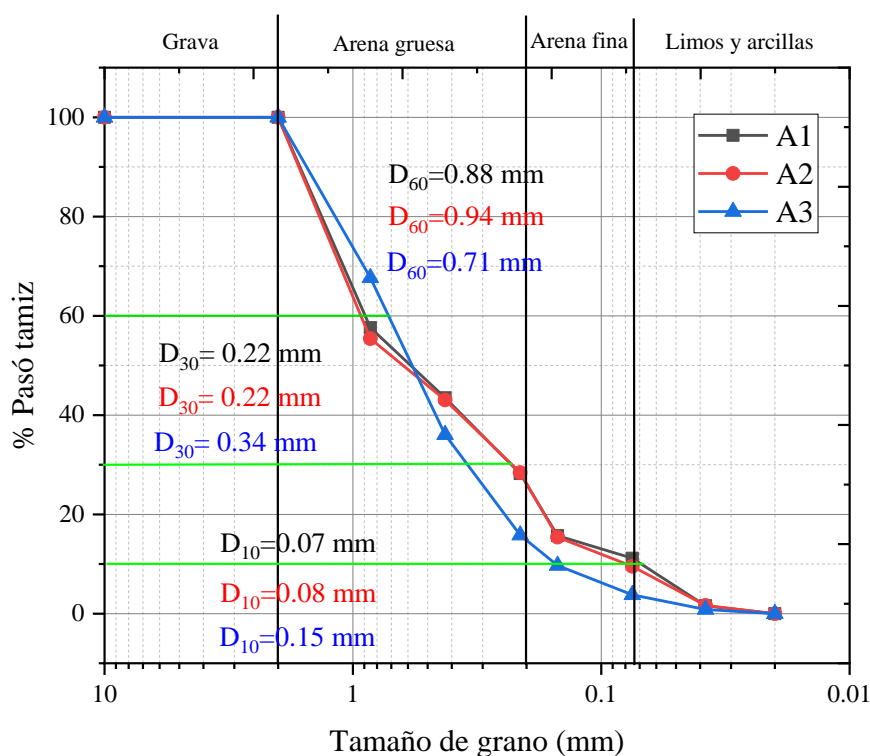


Figura 56. Curva granulométrica para las muestras A1, A2 y A3. En la gráfica se muestran los valores de los diámetros para el porcentaje 10, 30 y 60% más fino, con lo que se puede obtener el tamaño efectivo D_{10} , D_{30} , D_{60} , para obtener los coeficientes de uniformidad y de gradación.

Con los otros diámetros efectivos D_{60} y D_{30} , se pueden estimar los coeficientes de uniformidad y de gradación C_u y C_c para cada muestra. El coeficiente de uniformidad mide

qué tan uniforme es la muestra. Se considera que un suelo con $C_u < 4$ es mal gradado, un $C_u > 4$ es bien gradado y $C_u = 1$ corresponde a que todas las partículas tienen el mismo tamaño [121]. Para el adobe A1 se obtuvo $C_u = 12.57$, lo cual indica que es un suelo bien gradado, al igual que A2, en la que se obtuvo $C_u = 11.75$. En el caso del mortero, A3, se obtuvo un menor coeficiente de uniformidad $C_u = 4.73$. Por otro lado, el coeficiente de gradación mide la curvatura de la curva granulométrica. Cuando el coeficiente está dentro del rango 1 y 3 los suelos se consideran bien gradados. Cuando el coeficiente está por afuera del rango, la curva granulométrica es rara, es decir que tiene saltos o cambios fuertes de pendiente, lo que indica que hay ciertos valores de diámetro que predominan frente a otros [121]. En este caso, para las muestras A1 y A2 se obtuvo $C_c = 0.78$ y $C_c = 0.64$, respectivamente, lo que indica que hay ciertos valores de diámetro que predominan frente a otros, mientras que para A3 se obtuvo $C_c = 1.08$, es decir que el mortero tiene una distribución de tamaño de grano más uniforme.

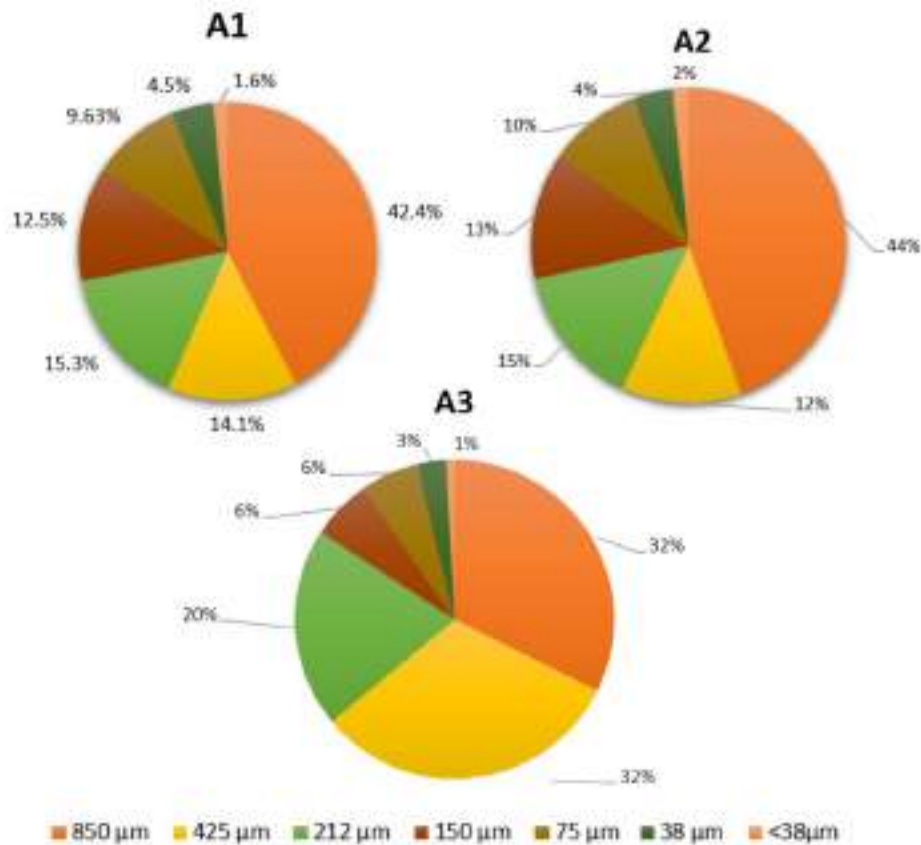


Figura 57. Porcentajes retenidos de acuerdo a cada tamaño de la apertura de malla.

Por otro lado, en la **Figura 57**, se puede observar que, para el caso de los adobes, la fracción $<850 \mu\text{m}$, que corresponde a la arena gruesa, es más abundante que la arena fina ($<425 \mu\text{m}$), en color amarillo, mientras que en el mortero se tienen proporciones de arena gruesa y arena fina idénticas, lo cual influyó en el coeficiente de uniformidad, como vimos anteriormente.

También se observa un porcentaje de 15.73% entre la fracción de limos y arcillas (granos $<75 \mu\text{m}$ hasta llegar a los que tienen un tamaño $<38 \mu\text{m}$) para el adobe A1, y de 16% en esta misma fracción para A2, mientras que, para la muestra de argamasa, estas fracciones ocupan solo el 10%. Esto puede deberse a que, en el proceso de manufactura de la argamasa, se tiene en cuenta su función de recubrir al adobe, por lo que se limita el uso de la arcilla, por su gran capacidad de absorber agua.

Límites de Atterberg

Se encontró que para A1, $LL=36$ y $PL=14$, dando un índice de plasticidad $PI=22$, mientras que para A2 se obtuvo $LL=31$, $PL=17$ y $PI=14$. Es decir que el adobe de la fábrica de añil (A1) tiene un límite líquido mayor que el de la capilla, mientras que este último posee un mayor índice de plasticidad que el adobe de la fábrica de añil. Un límite líquido mayor que 50 es una característica que comparten las arcillas expansivas [122]. Existen distintos factores dinámicos, tales como la temperatura y el pH, que tienen un fuerte efecto en el valor del límite líquido, que varían de acuerdo al tipo de minerales de arcilla presentes, por ejemplo, el límite líquido de la montmorillonita decrece conforme aumenta la concentración de sales, mientras que el de la caolinita no se ve influenciado por esto [80]. Cabe señalar que para la muestra A1, se obtuvo un índice de plasticidad mayor a 17, que indica que el suelo está categorizado como arcilloso con una alta plasticidad y es cohesivo, a diferencia de A2.

Sistema de Clasificación Unificado del Suelo (USCS)

Una vez calculado el índice de plasticidad, el suelo se clasificó de acuerdo al USCS conforme a la norma ASTM-D2487 [123] y se graficó en el diagrama de plasticidad mostrado en la **Figura 58**, en la que se muestra que ambos suelos caen en la clasificación de suelos de grano fino (CL) inorgánicos con plasticidad media. Según la USCS, estos suelos son arcillas magras inorgánicas con contenido de arena, ya que el límite líquido es menor a 50 y los puntos graficados están por encima de la línea "A". Además, la fracción más abundante es la retenida en la malla 20, que corresponde con la arena fina. También puede observarse que, el adobe A1 cae en la zona que corresponde a la montmorillonita, mientras que A2 se encuentra justo en la zona entre la montmorillonita y la ilita.

Sin embargo, los resultados de XRD muestran que la muestra A2 tiene una mayor abundancia relativa de montmorillonita, que es la arcilla más plástica, mientras que la caolinita es considerada como la menos plástica. Es importante resaltar que la plasticidad en no es una

propiedad deseable en el ámbito constructivo, debido a que se traduce en una capacidad de deformación, que es una amenaza al momento de construir.

Por cómo están situados los adobes en el diagrama de plasticidad, se puede concluir que los suelos utilizados como materia prima para la manufactura de los adobes es adecuado para la construcción con tierra, ya que generalmente se acepta que los suelos para la construcción con tierra estén dentro del rango de arcillas inorgánicas de plasticidad media, así como también limos inorgánicos con compresibilidad media [124]. Esto confirma la hipótesis 3, por lo que se confirma que el suelo utilizado para la manufactura de los adobes en esta hacienda es apto para la construcción con tierra. Además, el uso de modificadores como la cal o la paja es también una parte necesaria para garantizar una formulación exitosa y duradera.

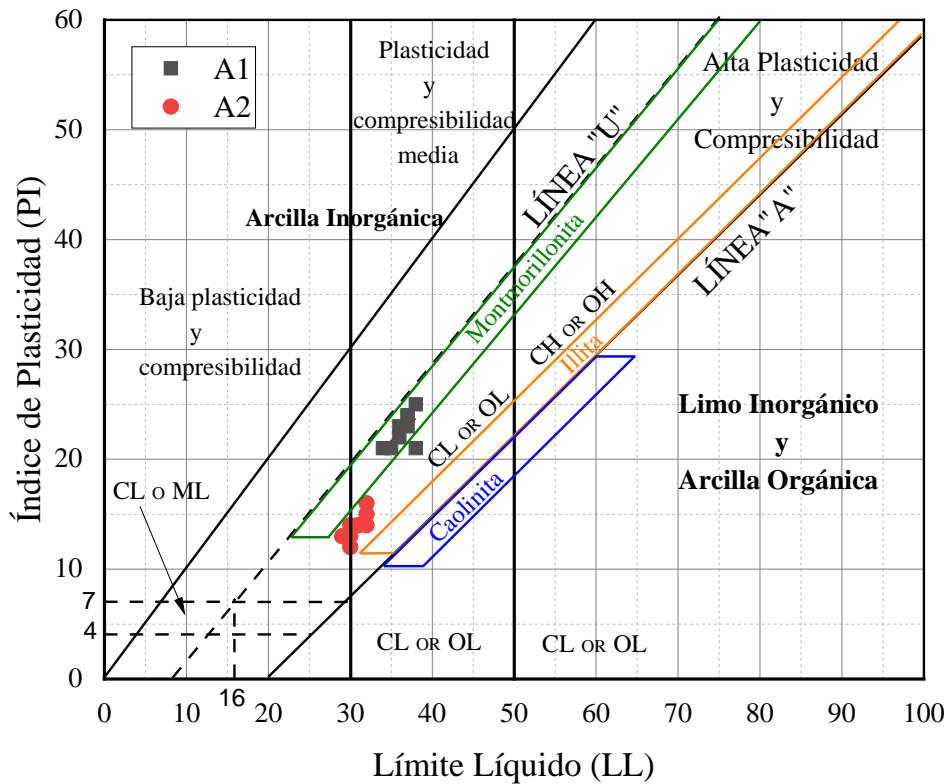


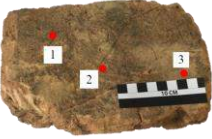



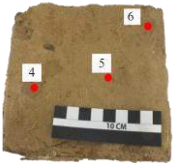



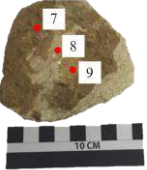



Figura 58. Posición de los adobes A1 y A2 en el diagrama de plasticidad

Colorimetría

Los resultados del análisis colorimétrico se resumen en la **Tabla 21**. Teniendo en cuenta que en el sistema CIE $L^*a^*b^*$, la coordenada L indica la luminosidad, a^* es la coordenada en el eje rojo/verde y b^* es la coordenada del eje amarillo/azul, se puede ver que uno de los puntos de análisis de la muestra de mortero, A3, presenta la coordenada L de valor más alto, con 50.8 en el punto 8, que corresponde a una coloración más clara. Este cambio a un tono más claro puede estar relacionado con el uso de la cal como modificador. Por otro lado, los adobes presentan colores significativamente más oscuros.

Los colores de las muestras se encuentran en la región de los tonos naranjas-rojizos, en la zona de 580 nm, siendo muy similares. Este color rojizo de los adobes puede estar asociado a la presencia de hematita, o goetita como pigmento en el suelo [2]. También se observa que el punto 8, correspondiente al mortero, se encuentra más cerca del blanco, lo que confirma que la argamasa tiene una luminosidad sustancialmente distinta que los adobes.

Tabla 21. Coordenadas CIE $L^*a^*b^*$ de los puntos de análisis en las muestras y su color en sistema hexagonal.

Muestra	Asignación	L^*	a^*	b^*	Color
	1	17.63	5.95	9.81	
	2	20.6	7.02	11.78	
	3	26.85	6.64	13.11	
	4	27.66	8.84	14.36	
	5	30.67	9.07	15.63	
	6	24.6	9.76	14.79	
	7	15.43	6.46	10.52	
	8	50.80	9.67	17.48	
	9	34.4	18.75	21.326	

Capítulo V. Experimentos de Conductividad Térmica & Resistencia Mecánica

Conductividad Térmica

En esta sección se presenta un estudio novedoso en el que desarrollé un prototipo, en colaboración con el Lic. Roberto Álvarez, técnico del Laboratorio de Materiales de la BUAP, para caracterizar y estudiar los efectos en la conductividad térmica de las muestras de adobe, al ser tratados con tres diferentes compuestos alcalinos ($K(OH)$, $Na(OH)$, $Ca(OH)_2$) y las mezclas de estos, haciendo uso de un diseño experimental con el que es posible realizar predicciones de los valores de conductividad térmica, de acuerdo a las proporciones de la mezcla entre estos compuestos alcalinos con la fracción $< 1\text{mm}$ de las muestras de adobe. Por lo tanto, esta sección describe detalladamente el prototipo de investigación de nuevas formulaciones de adobe para la vivienda, cuya conductividad térmica pueda modularse, con el objetivo de reducir el valor de conductividad (K) para obtener una mejora en las propiedades del adobe como material aislante térmico.

En los últimos años el interés por los materiales de construcción elaborados con tierra ha incrementado de forma importante al ser estos térmicamente eficientes, pues actualmente en un contexto de inquietud debida al calentamiento global, es necesario maximizar la eficiencia energética en los edificios, sin comprometer la comodidad y salud del ocupante [87]. Sin embargo, todavía hacen falta más estudios científicos que relacionen las propiedades térmicas del adobe con su composición mineralógica.

La transferencia de energía en forma de calor es en realidad un fenómeno sumamente complejo, que puede llevarse a cabo por medio de tres diferentes mecanismos de transferencia de calor: la conducción, la radiación y la convección. El proceso que se analiza en esta sección es el de conducción, en el cual se transfiere el calor por el movimiento molecular del material, desde las regiones de mayor temperatura hacia las de menor temperatura. Algo que hay que tener en cuenta es que este proceso de transferencia de calor sucede en la interfaz de las superficies del material en contacto con un gradiente de temperatura.

La conducción de calor en sólidos de estructuras cristalinas, tales como el cuarzo, dependen de la transferencia de energía por vibraciones moleculares, de la red y corrientes de electrones libres. En general, la transferencia de energía por vibraciones moleculares y de la red no es tan grande como la energía transferida por electrones libres, razón por la cual los materiales que son buenos conductores eléctricos son casi siempre buenos conductores de calor,

mientras que los aislantes eléctricos son usualmente buenos aislantes térmicos, mientras que en el caso de sólidos amorfos, como el vidrio, la conducción de calor depende solamente en el transporte molecular de energía [88].

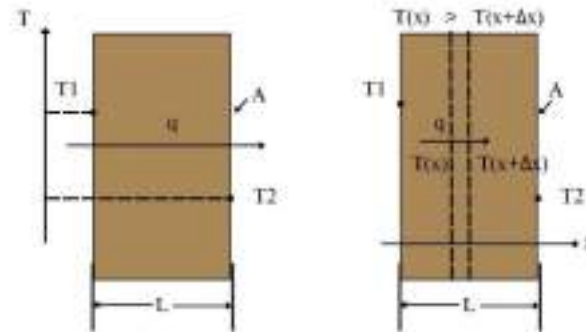


Figura 59. Pastilla de grosor L y área A.

La conductividad térmica de los sólidos varía de forma dramática en magnitud y dependencia a la temperatura entre materiales. Esto es debido a las diferencias en los tamaños de muestra en el caso de muestras policristalinas (como el adobe), defectos en la matriz, dislocaciones, concentración de los portadores de carga y sus interacciones con las ondas de la matriz; la gran variedad de procesos involucrados hace a la conductividad térmica un área interesante de estudio [89]. Según los resultados experimentales de Eleni Malaktou, et al [87] los adobes presentan una conductividad térmica entre 0.2 y 0.45 W/mK. Basado en literatura, la conductividad térmica del adobe varía entre 0.46 y 0.81 W/mK [19, 20] y 0.3-1.5 W/mK [21]. A mayor conductividad térmica, el material es menos aislante ya que conduce mejor el calor.

La ley de Fourier es una de las leyes básicas que describe la conducción de calor (siendo las otras la ley de enfriamiento de Newton y la Ley de radiación de Stefan-Boltzman). Si consideramos una placa sólida de grosor L, tal que las otras dos dimensiones son grandes en comparación con el grosor L, como se muestra en la **Figura 59**. Sea A la superficie de la placa, y T1 y T2 (<T1) las temperaturas de las dos superficies. Como existe una diferencia de temperatura de (T1 – T2) entre las superficies, el calor va a fluir a través de la pastilla. De la 2ª Ley de la termodinámica sabemos que la dirección de este flujo es de la mayor temperatura a la de menor temperatura, y de acuerdo con la 1ª Ley de la Termodinámica, bajo condiciones estacionarias, este flujo de calor va a estar a una tasa constante. Experimentos con distintos sólidos demuestran que la tasa de flujo de calor q es directamente proporcional a la diferencia de temperatura (T1 – T2), el área superficial A, e inversamente proporcional al grosor L, es decir [88].

$$q \sim A \frac{T_1 - T_2}{L}$$

Esta relación puede ser escrita como una ecuación de la forma:

$$q = kA \frac{T_1 - T_2}{L}$$

donde la constante de proporcionalidad positiva es la conductividad térmica del material de la placa. Notemos que la última ecuación es, de hecho, una relación que define la conductividad térmica sería

$$k = \frac{q/A}{(T_1 - T_2)/L}$$

Consideremos ahora la misma placa, y sea $T(x)$ la temperatura de la superficie isotérmica en x , y en $x+\Delta x$ sea $T(x+\Delta x)$, como se ve en la Figura. La tasa de transferencia de calor a través de la placa puede escribirse como

$$q = kA \frac{T(x) - T(x + \Delta x)}{\Delta x}$$

Si reescribimos esta ecuación con $\Delta x \rightarrow 0$, entonces

$$q = -kA \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{T(x + \Delta x) - T(x)}{\Delta x}$$

El límite en esta relación es, por definición, la derivada de la temperatura con respecto a la coordenada x . Entonces, se reduce a

$$q = -kA \frac{dT}{dx}$$

La cual es la Ley de Conducción de Calor de Fourier para un sistema de una dimensión. La conductividad térmica es una propiedad termo física y tiene las unidades $W/(m.K)$ en el sistema Internacional [88].

El prototipo diseñado se ilustra de forma gráfica en la **Figura 60**. Este consiste en una cámara circular en la que se encuentra un elemento de calefacción entre dos ventiladores que provocan el flujo de aire en sentido antihorario con una temperatura constante, modulada por un sistema Arduino. Esta cámara se encuentra tapada y aislada del exterior, salvo por un hueco sobre una placa que está a la misma temperatura que la cámara, en el que se coloca la muestra, cuya preparación consistió en realizar cilindros pequeños hechos con la fracción < 1 mm, con 1 cm de grosor, y 2 cm de diámetro. Estos cilindros se sometieron al tratamiento a través de una inmersión de 20 minutos en las soluciones alcalinas con distintas proporciones de la mezcla.

De forma aislada y fuera de la cámara, se coloca un cierto volumen de hielo sobre la muestra, procurando que el agua del hielo derretido pueda recolectarse para su medición. Se cuenta con distintos termistores previamente caracterizados para monitorear la temperatura de ambas caras de la muestra, la temperatura ambiente y la temperatura de la muestra. El flujo de aire caliente que se forma en el interior de la cámara se mantiene a una temperatura estable cercana a los $80^\circ C$, mientras que el lado del cilindro de hielo se mantiene una temperatura de aproximadamente -2 a $-3^\circ C$ en la cara contraria del bloque.

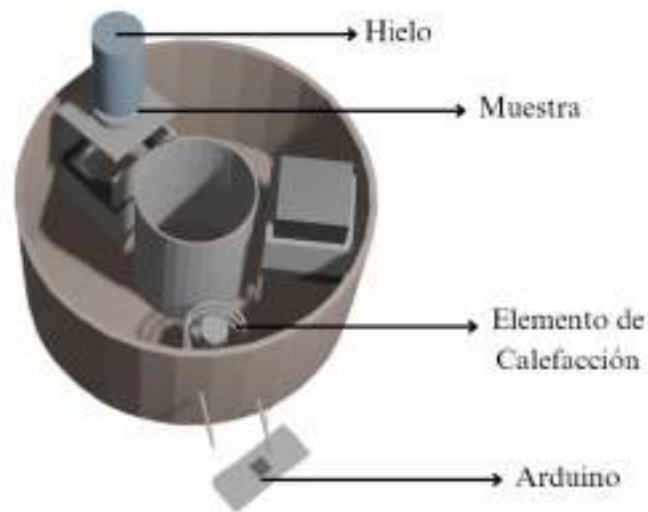


Figura 60. Prototipo para medir la conductividad térmica.

Como se explicó anteriormente, el calor debe fluir de la cara caliente hasta la cara fría, y además estas caras se mantienen a una temperatura estable, por lo que es posible partir del calor específico del hielo (334 J/g) y el calor de fusión del mismo (79.77 cal/gK) para determinar las calorías necesarias para fundir cierto volumen del bloque de hielo.

Resistencia a la Compresión Mecánica

Debido a la falta de estandarización en el proceso de manufactura del adobe, es posible encontrar a menudo construcciones que presentan un desempeño precario cuando son expuestas a fenómenos sísmicos e interperismo. Así mismo, para apoyar la rehabilitación de edificios históricos, o bien, la manufactura de adobes actuales para satisfacer las demandas de vivienda, es importante el estudio y desarrollo de medidas de estabilización de la materia prima. Es por esto esencial ampliar el conocimiento sobre el comportamiento mecánico del adobe tradicionalmente usado en la región [125].

Uno de los principales problemas que enfrenta el adobe como material de construcción es la capacidad expansiva de la arcilla debido a su estructura interna. Esta expansión-contracción debida al contacto del agua con en el adobe puede causar grietas y, por lo tanto, daños estructurales en el edificio. Por esta razón, es necesario desarrollar estrategias de modificación de las arcillas, transformándolas en materiales aglutinantes no expandibles como silicatos de calcio hidratados, o bien, otros aluminosilicatos con capacidad cementante, es decir, aluminosilicatos amorfos o fases zeolíticas. Estas transformaciones pueden lograrse usando los activadores alcalinos $K(OH)$, $Na(OH)$ y $Ca(OH)_2$, que reaccionan con los minerales de la arcilla [126].

Reiterando los estudios mineralógicos previos de las muestras de adobe con XRD, se encontró que los minerales de arcilla presentes en los adobes son caolinita y montmorillonita. La presencia de caolinita confiere a los adobes una baja capacidad de expansión y contracción, lo cual los hace mejores para propósitos constructivos, siendo una gran elección para la producción de los adobes [127]. Por otro lado, desde el punto de vista del deterioro en las edificaciones, la montmorillonita puede causar fisuras en las edificaciones porque permite el ingreso de agua, tiene alta absorción y alta susceptibilidad a la contracción y expansión [92]. La resistencia mecánica es una prueba muy importante en el contexto de los materiales de construcción. Los adobes son piezas de albañilería patrimonial e histórica diseñadas para proteger al ser humano de los elementos de la intemperie y es, por lo tanto, esencial que el material posea el comportamiento mecánico adecuado para sobrellevar los esfuerzos de deformación [127].

Según la norma ASTM⁵, es necesario registrar la fuerza máxima (F_m) y calcular la fuerza de compresión con la ecuación:

$$R_m = \frac{F_m}{A}$$

Donde R_m es la fuerza de compresión en psi o [MPa], F_m es la carga total máxima [N], y A es el área superficial [m^2].

Para realizar este experimento se prepararon 18 bloques de 4 x 4 x 4 cm con la fracción de tamaño de grano <1 mm del adobe de la fábrica de añil (A1), el cual se mezcló con agua destilada hasta obtener una textura semilíquida y se vertió en un molde de madera (**Figura 61**, izquierda). Los adobes se dejaron secar primero en el horno a una temperatura de 70°C durante una noche y después durante una semana más a temperatura ambiente (20°C) (**Figura 61**, centro). Una vez secos, se realizó la activación alcalina sometiéndolos a una inmersión de 20 minutos en soluciones con tres distintas concentraciones para cada compuesto alcalino (**Figura 61**, derecha).



Figura 61. La mezcla de arena, limos, arcillas y agua se vierte en el molde para formar los bloques de 4 X 4 X 4 cm, y una vez secos se someten al tratamiento por inmersión en solución alcalina.

⁵ Standard Test Method for Compressive Strength of Hydraulic Cement Mortars (Using 50-mm Cube Specimens).

Metodología experimental de mezclas

Para evaluar el efecto que tienen los compuestos alcalinos mencionados sobre la conductividad térmica y la resistencia mecánica se realizó un diseño de mezclas conocido como diseño simplex $\{3,3\}$, evaluando distintas proporciones de las mezclas de compuestos alcalinos para determinar la mezcla óptima de estos, en la que se consiga una mejoría en las propiedades térmicas, es decir una disminución del valor K. Esta metodología se aplicó también para analizar los efectos de estos tratamientos sobre la resistencia mecánica y evaluar si podía mejorarse esta propiedad. El objetivo de este experimento es determinar las proporciones de mezcla óptimas de estos activadores alcalinos para la que se consigan mejoras en estas propiedades.

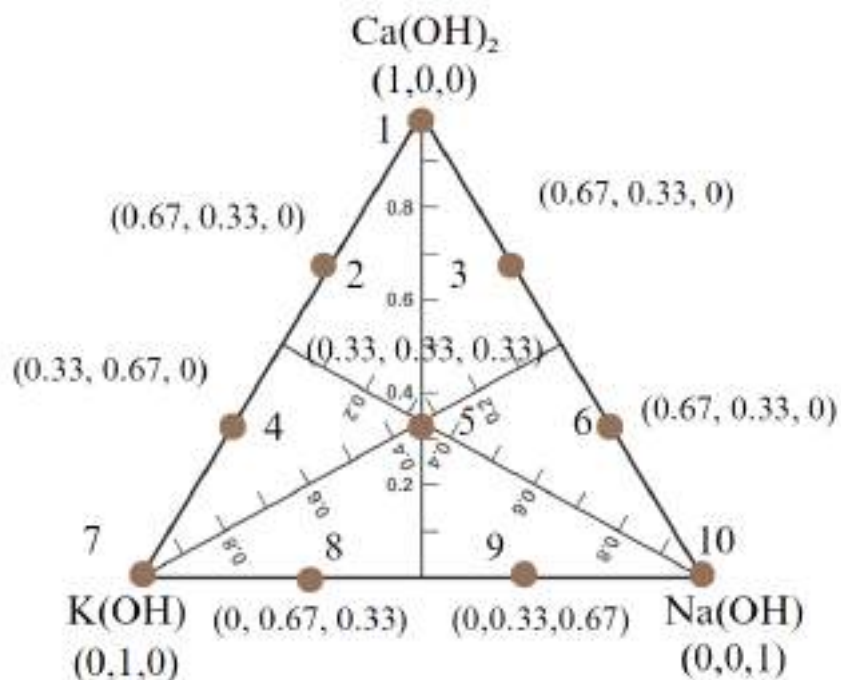


Figura 62. Diseño de mezclas simplex reticular de 3 x 3. Cada punto representa las combinaciones de proporciones de cada compuesto alcalino en la mezcla.

Se denota la proporción de la mezcla por las coordenadas (1,0,0) para Ca(OH)_2 , (0,1,0) para K(OH) , ambos con concentración 3 M, y (0,0,1) para Na(OH) en concentración 0.025 M, es decir que los factores del experimento son los activadores alcalinos, como se aprecia en la **Figura 62**. Esta metodología experimental permite obtener un modelo con el que se pueden realizar predicciones para los valores de R_m y de K según las proporciones de las mezclas.

Resultados del experimento de conductividad térmica

Se realizaron 10 cilindros pequeños para cada muestra sin tratamiento alcalino. Para A1 se obtuvo un promedio para la conductividad térmica de 0.57 W/mK, mientras que para A2 se obtuvo un resultado de 0.42 W/mK, que se acercan a los resultados con los reportados por Malaktou et al [87], en los que el adobe presenta una conductividad entre 0.2 y 0.45 W/mK. Estos valores son mucho mejores que los reportados para materiales actuales, como el bloc ($K = 1.1$ W/mK), el cemento (1.28 W/mK) y el ladrillo (1.7 W/mK).

Para el experimento de mezclas, se analizaron los resultados con el software Minitab, con el que se obtuvo un valor promedio de $K = 0.68$ W/mK, con una varianza de 0.185 W/mK, un valor mínimo de 0.21 W/mK y uno máximo de 1.55 W/mK. Así mismo, se realizó un análisis de regresión para identificar cuál de los tres compuestos tiene un efecto mayor en la conductividad térmica. Se encontró que el Na(OH) tiene el mayor efecto en la conductividad térmica. La ecuación de regresión lineal, que es para la que mejor valor p se obtuvo ($p=0.095$) es la siguiente:

$$0.223 Ca(OH)_2 + 0.480 K(OH) + 1.52 Na(OH) = K$$

Para esta regresión se obtuvo un coeficiente de determinación $R^2 = 70.55\%$, con un nivel de confianza del 95%. Los resultados del análisis de varianza se encuentran en la **Tabla 19**.

Tabla 22. Análisis de varianza para K (proporciones del componente)

Fuente	GL	SC Sec.	SC Ajust.	MC Ajust.	Valor F	Valor p
Regresión	5	1.17149	1.17149	0.23430	1.92	0.274
Lineal	2	0.69004	1.09549	0.54774	4.48	0.095
Cuadrático	3	0.48145	0.48145	0.16048	1.31	0.387
$Ca(OH)_2$ *KOH	1	0.28032	0.17615	0.17615	1.44	0.296
$Ca(OH)_2$ *NaOH	1	0.11059	0.14292	0.14292	1.17	0.340
KOH*NaOH	1	0.09054	0.09054	0.09054	0.74	0.438
Error residual	4	0.48911	0.48911	0.12228		
Total	9	1.66060				

Gracias al experimento de mezclas y al modelo determinado, fue posible realizar la gráfica de contornos mostrada en la **Figura 63**. En esta se señalan 5 puntos en los que se obtienen diferentes valores de conductividad térmica de acuerdo a las proporciones de los compuestos alcalinos utilizados. En general, se obtienen buenos valores de conductividad térmica, salvo por el área verde más oscura en la esquina inferior derecha del diagrama, en la que se tienen valores mayores a 1 W/mK, por lo que podría concluirse que el tratamiento con Na(OH) con 0.025 M afecta de forma negativa a la conductividad mecánica del material, mientras que los mejores valores en conductividad térmica se encuentran en el área en la que el $Ca(OH)_2$ tiene mayor proporción. Por ejemplo, para conseguir un valor de $K=0.25$ W/mK, la fracción

final del adobe tendría que tratarse con una mezcla de 84% $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 2.1% $\text{K}(\text{OH})$ y 13.9% de $\text{Na}(\text{OH})$. Es decir que en efecto el valor K puede incluso mejorarse si se toman en cuenta todas las combinaciones que se encuentran en la región de valores $<0.3 \text{ W/mK}$, o bien en la de $0.3 - 0.5 \text{ W/mK}$. Esto confirma la hipótesis 4, es decir que, en efecto, las cualidades térmicas y mecánicas del adobe están relacionadas con su composición mineralógica, por lo que modificándola por medio de estos tratamientos alcalinos se observa una variación en estas cualidades del material, haciendo posible incluso la mejora de estas propiedades.

Finalmente, en la **Figura 64**, se muestra la gráfica de superficie de respuesta, en la que se aprecia de forma más obvia el aumento en la conductividad térmica a medida que la proporción de $\text{Na}(\text{OH})$ aumenta, mientras que para los tratamientos con $\text{K}(\text{OH})$ y $\text{Ca}(\text{OH})_2$, el valor de conductividad térmica se mantiene en valores que varían entre 0.5 W/mK .

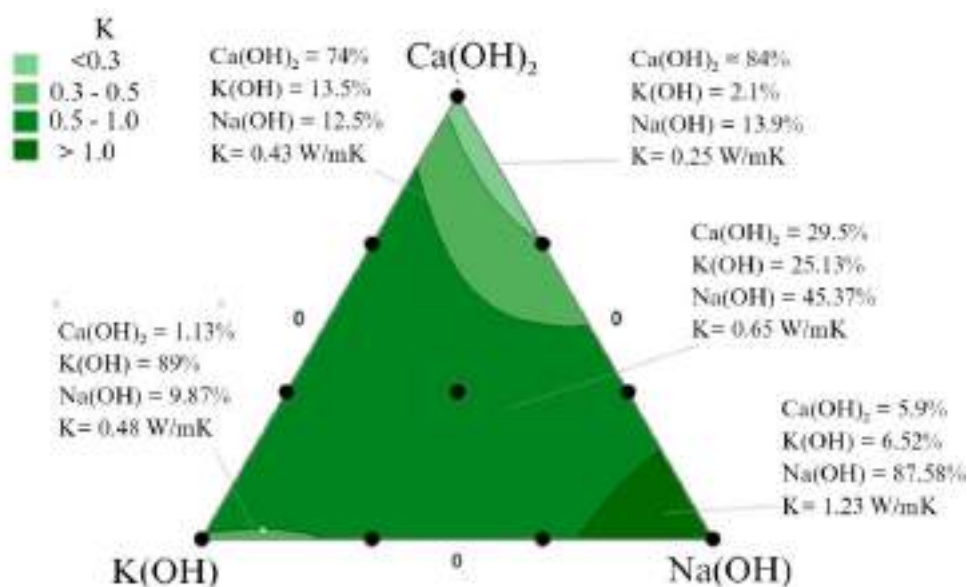


Figura 63. Gráfica de contornos del experimento de mezclas para conductividad térmica.

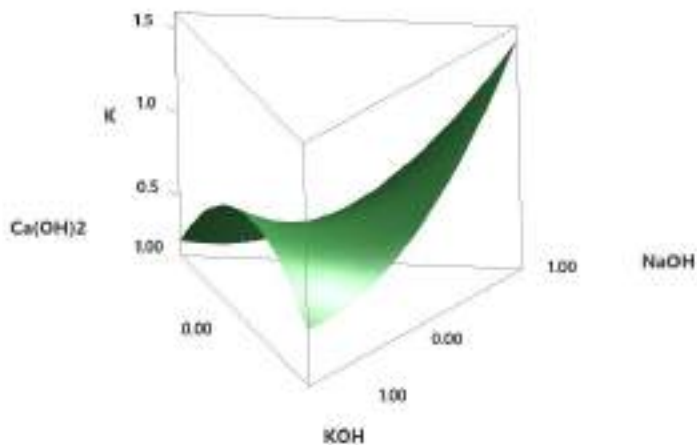


Figura 64. Gráfica de superficie del experimento de mezclas.

Resultados del experimento de resistencia a la compresión mecánica

La prueba de resistencia a la compresión se realizó utilizando una máquina universal CMS UTM-100 con una velocidad de prueba de 5 mm/min (**Figura 65**). Se obtuvieron los valores de fuerza máxima (F_m) para los cuales los bloques se fracturaron, y con estos se calculó la resistencia a la compresión (R_m). Se obtuvo un valor medio de 2.92 MPa (con una varianza de 1.6 MPa) para los valores de resistencia a la compresión mecánica (R_m) del adobe. Se realizaron pruebas de control para los adobes A1 y A2 sin ningún tipo de tratamiento, y se obtuvo una resistencia mecánica de 2.19 MPa y 2.008 MPa, respectivamente. Además, se calculó el módulo de Young de forma gráfica para cada probeta, y se obtuvo una media de 1.501 MPa con una varianza de 0.332 MPa. La densidad media de los cubos de adobe es de 2053.3 Kg/cm³.



Figura 65. Experimento de resistencia a la compresión mecánica. A la izquierda: Máquina universal CMS UTM-100. En medio: colocación de la muestra en la superficie de prueba. Derecha: fractura en la probeta cúbica de adobe.

Para analizar la relación entre la densidad de los adobes y la resistencia a la compresión se graficaron los valores de densidad (ρ) contra Módulo de Young (E) en un diagrama de Ashby, que es una gráfica de ejes independientes, que exhiben distintas propiedades de los materiales. Esto permite agrupar familias de materiales de acuerdo con su índice M , dado por $M = E^{\frac{1}{2}}/\rho$. Se obtuvo un rango de valores para M entre 0.41 y 0.75 con un valor medio de 0.58. En la **Figura 66** se observa que las probetas cúbicas de adobe tienen una densidad similar que el concreto, pero con un Módulo de Young menor que este, siendo el rango de valores del módulo de Young para el concreto de 25.4 a 36.6 KPa [128], por lo que esto comprueba que el adobe es un elemento constructivo con mayor elasticidad que el concreto.

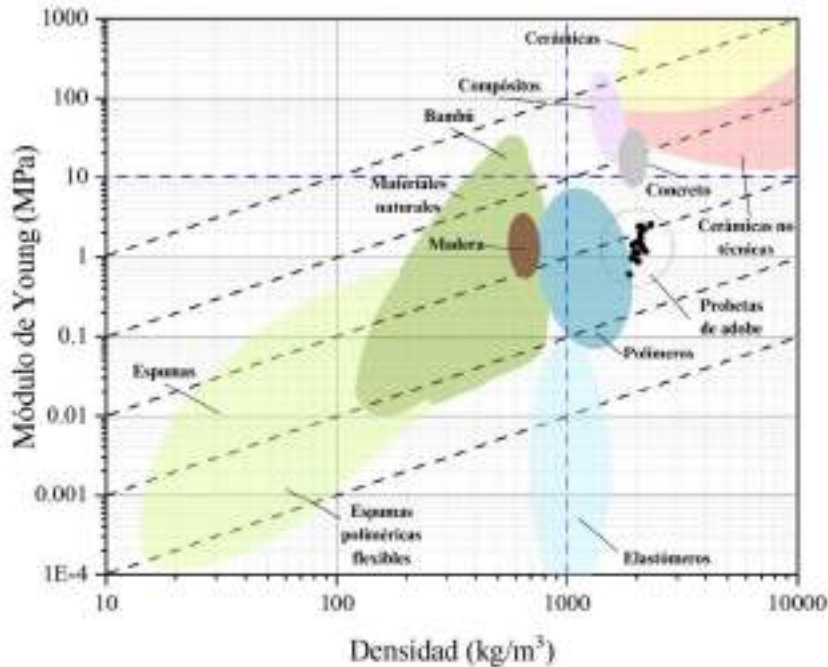


Figura 66. Localización de las probetas de adobe en el Diagrama de Ashby.

En la **Tabla 23** se resumen los resultados del experimento de mezclas para el adobe colonial. Analizando los resultados en Minitab, se encontraron los coeficientes de regresión estimados para R_m en proporciones del componente, como se muestra en la Tabla. Para este modelo se obtuvo un coeficiente de determinación $R^2 = 82.69\%$. Al igual que en el análisis anterior, se realizó un análisis de varianza para R_m cuyos resultados se resumen en la **Tabla 24**. De este análisis se puede observar que el valor p es 0.632 para el modelo lineal y 0.111 para el cuadrático. Esto indica que estos tipos de ajustes no son aptos para describir el fenómeno, a pesar de haber obtenido un valor relativamente bueno para R -cuadrado.

Tabla 23. Resultados experimento usando mezclas.

Bloque	Área superficial ± 0.04 (cm^2)	Densidad ± 0.03 (g/cm^3)	$F_m \pm 0.025$ (N)	$R_m \pm 0.007$ (MPa)	Módulo de Young ± 0.009 (MPa)
1. (1, 0, 0)	15.9	2028	2780	1.74	1.18
2. (2/3, 1/3, 0)	16.32	1915	2921	1.79	0.951
3. (2/3, 0, 1/3)	15.66	1963	2851	1.82	1.072
4. (1/3, 2/3, 0)	15.527	2015	4139	2.66	1.54
5. (1/3, 1/3, 1/3)	16.43	2086	4830	2.93	1.72
6. (1/3, 0, 2/3)	15.13	2141	4245	2.8	1.31
7. (0, 1, 0)	15.2	1957	2895	1.9	1.4
8. (0, 2/3, 1/3)	16.28	2078	6112	3.75	1.94
9. (0, 1/3, 2/3)	15.68	2109	8520	5.44	2.41
10. (0, 0, 1)	16.32	2200	3411	2.09	1.45

Gracias al análisis empleando la metodología de mezcla, fue posible realizar una gráfica de contorno en la que se visualiza el cambio en la resistencia a la compresión de acuerdo a las proporciones de las mezclas. En la **Figura 67** se pueden ver las combinaciones de los tres modificadores alcalinos a distintas concentraciones para obtener una respuesta de resistencia a la compresión mayor que 4 MPa. Según este diagrama, por ejemplo, una combinación óptima para conseguir una resistencia a la compresión de 4.09 MPa, consiste en una mezcla de 15% Na(OH), 41.5% KOH y 0.42% de Ca(OH)_2 ; o bien, una mezcla de 4% NaOH, 46% KOH y 0.5% de Ca(OH)_2 se puede obtener una resistencia a la compresión de 4.57 MPa. Es decir que la resistencia mecánica del adobe puede incluso duplicarse y alcanzar valores mayores a 4.57 MPa, por lo que también se comprueba la hipótesis 4, debido a que modificando la composición mineral es posible mejorar las propiedades mecánicas, llegando incluso a duplicarlas.

Fuente	Valor p
Regresión	0.109
Lineal	0.632
Cuadrático	0.111
Na(OH)*K(OH)	0.595
Na(OH)*Ca(OH) ₂	0.839
K(OH)* Ca(OH) ₂	0.027
Varianza	0.526

Tabla 24. Análisis de varianza para Rm (MPa) en proporciones del componente.

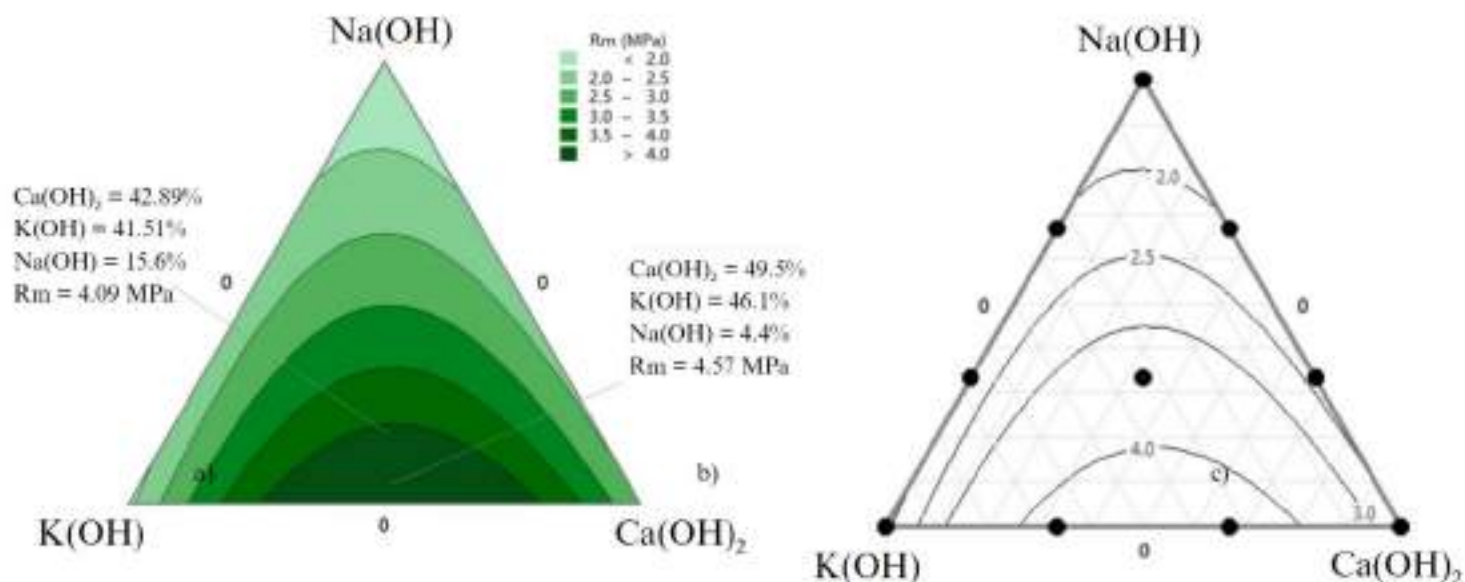
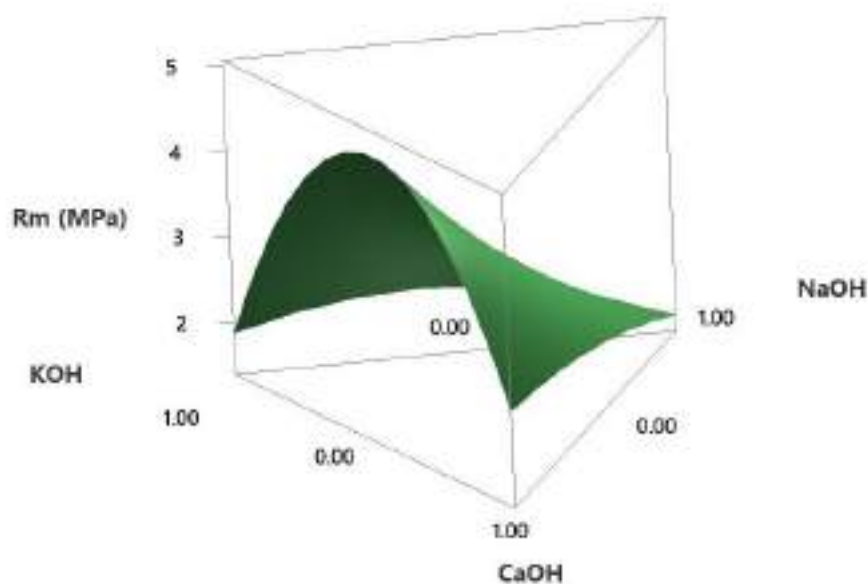


Figura 67. Diagramas de contorno de las mezclas para resistencia mecánica a la compresión.

De igual manera, Minitab permite visualizar las proporciones de la mezcla para conseguir distintos valores de resistencia a la compresión y, además, podría darnos una idea de los valores de resistencia a la compresión esperados para este material a distintas proporciones de mezcla. También se generó en Minitab la gráfica de superficie de mezcla para la respuesta de resistencia a la compresión mecánica (**Figura 68**). Se puede observar que los mayores valores de resistencia se dan principalmente para la mezcla de KOH y Ca(OH)_2 .



Se Se

Figura 68. Gráfica de superficie de mezcla para R_m (MPa).

obtuvieron valores para la resistencia a la compresión en un intervalo de 1.74 a 5.44 MPa, con un valor medio de 2.92 MPa. Algunos valores reportados en literatura varían de 0.28 MPa a 1.21 MPa con un valor medio de 0.54 MPa [125]. Houben y Guillard [129] establecen que la resistencia a la compresión mínima es de 2.5 MPa, por lo que los adobes presentan un buen desempeño en cuanto a resistencia mecánica, e incluso se logró una mejora con la activación alcalina. Los adobes de control, a los cuales no se les aplicó tratamiento alguno, tienen una resistencia a la compresión bastante similar ($A_1 = 2.19$ MPa y $A_2 = 2.01$ MPa), a pesar de haber sido fabricados en distintos periodos históricos.

Por otro lado, gracias al experimento de mezclas fue posible obtener un modelo con el cual es posible saber las proporciones adecuadas de cada componente de las mezclas para modular la respuesta a la resistencia a la compresión del material, de acuerdo a las necesidades constructivas de la región, o bien, para el diseño de metamateriales sísmicos, como el propuesto por Yanyu Chen et al [130] en el que se estudian distintos modelos de capas de suelo con diferentes propiedades mecánicas para modular la banda prohibida del material para frecuencias bajas (alrededor de 10 Hz) para evitar la transmisión de ondas sísmicas. Se

encontró que el tratamiento correspondiente a 33.33% K(OH) y 66.67% Ca(OH)₂ tiene como resultado una mejora significativa en la resistencia a la compresión de un 148%.

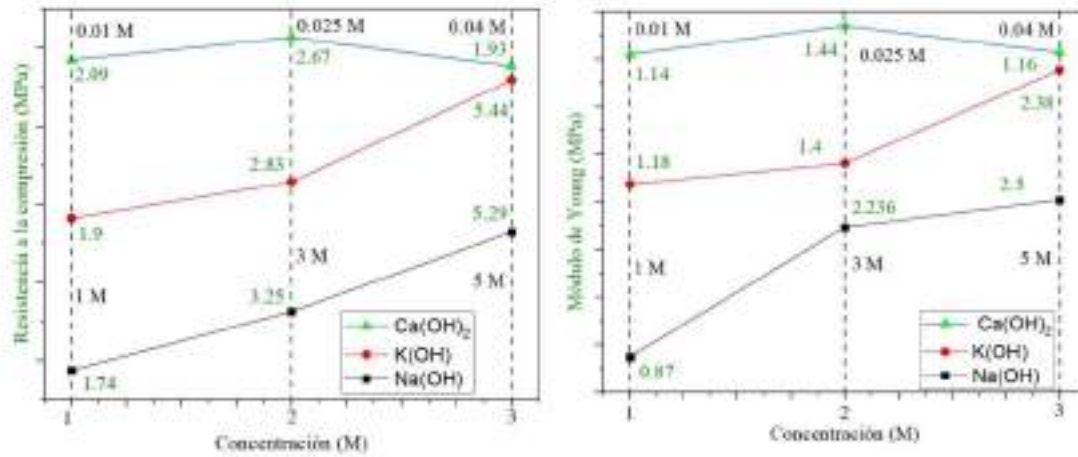


Figura 68. Aumentos y descensos en la resistencia a la compresión mecánica para cada compuesto alcalino a tres distintas concentraciones.

Capítulo VI. Discusión de los Resultados

Se encontró que el mineral más abundante en las tres muestras es el cuarzo, que se debe a la arena utilizada en la elaboración de estos materiales. A1 tiene un mayor contenido de cuarzo que A2 y A3, pero es de esperarse que existan variaciones ligeras, debido a que ambos edificios corresponden a distintas etapas históricas de la hacienda. También se encontraron dos tipos de feldspatos (microclina y albita), que son bastante comunes en los materiales provenientes del suelo. A1 tiene considerablemente más albita que A2 y A3 (26.4%), mientras que la abundancia de microclina en A2 (39.2%) es mucho mayor que para ambas muestras. A3 tiene una abundancia de albita de 13.7% y de microclina de 13.4 %, siendo bastante similar para ambas. Por otro lado, el aumento significativo de Ca observado en XRD para la muestra A3, se debe a la adición de cal para el mortero, que es una práctica común en la arquitectura de tierra. La cal promueve reacciones de cementación que le otorgan buenas cualidades para la protección de los bloques de adobe del interperismo, ya que disminuye el ingreso de agua, y al interactuar químicamente con el ambiente, termina convirtiéndose en calcita.

En la muestra A1 se encontró goetita como pigmento, mientras que para las otras dos muestras se identificó el hidróxido de hierro y al igual que en XRF y PIXE, A2 tiene una mayor abundancia de hierro que A3. No fue posible la identificación de hematita con XRD. Se esperaba que la hematita fuera responsable de la coloración rojiza del adobe. Sin embargo, es posible que se encuentre en una abundancia que no está al alcance del límite de detección de la técnica. Se tiene también una mayor abundancia de la arcilla caolinita en la muestra A1, que podría explicar por qué la Fábrica de Añil ha resistido tanto tiempo en condiciones de interperismo, pues la caolinita no permite tanto el ingreso de agua al adobe (a diferencia de la montmorillonita) y también posee una capacidad de expansión y contracción casi nula, lo que evita el deterioro del inmueble. En contraste con esto, se encontró que la muestra A2 presenta una mayor abundancia de montmorillonita, que a largo plazo podría suponer una amenaza estructural para la Capilla.

A1 y A2 tienen un porcentaje de materia amorfa bastante similar (26%), mientras que en la muestra de mortero disminuye (19.4%). Esto se debe a que, a diferencia de los adobes, en el mortero se busca una mayor proporción de arena, cal y no suele añadirse paja, como en el caso de los adobes. Al realizar XRD, debe tenerse en cuenta que los materiales analizados siguen un modelo de polvo con una gran cantidad de microcristalitos orientados de forma arbitraria, lo cual da lugar a variaciones en los picos de difracción por la orientación preferente.

Para complementar y extender los resultados de XRD, se llevó a cabo el análisis TGA-DSC, con el que fue posible analizar la dinámica de los minerales de arcilla, óxidos e hidróxidos de hierro identificados previamente con XRD y el contenido de agua absorbida e interplanar. Esto fue posible gracias a la asociación de los eventos térmicos observados en las curvas TGA-DSC. Se observaron eventos térmicos asociados con la transición de alfa cuarzo a beta cuarzo. En la muestra de argamasa se observó un pico endotérmico en 695.8°C, con la

pérdida de peso más significativa (5.76%), que se atribuye a la liberación de CO_2 , en el proceso de descarbonatación de la calcita, confirmándose de nuevo el aumento de calcita en esta muestra.

En los análisis TGA-DSC, no se identificó la presencia de goetita, que normalmente presenta un pico endotérmico entre 360 y 410°C. A diferencia de las muestras de adobe, en las que se observan dos eventos exotérmicos relacionados con la descomposición de materia orgánica. Fue posible cuantificar la pérdida de peso asociada con la descomposición de materia orgánica, que fue de 0.54 % para A1, 0.65 % para A2, mientras que para A3, este evento no fue observado. Una causa de esto puede ser que, como se vio previamente en XRD, A3 es la muestra con menor porcentaje de materia amorfa, que podríamos relacionar también con el contenido de materia orgánica. Cabe señalar que el evento térmico asociado a la transformación de caolinita a metacaolinita para la muestra de argamasa A3, no fue observado.

En lo concerniente al análisis elemental, fue posible identificar elementos principales en el adobe, siendo los elementos principales encontrados con XRF: Si, Al, K, Fe, Ca. Se encontró que la muestra A2 tiene una mayor concentración de silicio y aluminio en comparación con las otras muestras. También se identificó un aumento significativo de calcio y estroncio en A3. Fue posible además identificar los elementos traza, que en este caso fueron Zr, Ba, Sr y Rb. En comparación con XRF y PIXE, con el software del EDS fue posible cuantificar al oxígeno por estequiometría, siendo la abundancia de este muy similar entre las tres muestras. Además, en contraste con XRF, A1 tiene una abundancia relativa ligeramente mayor, pero la cantidad de silicio es muy parecida en ambas muestras. Tanto en PIXE como en EDS se encontró que A1 tiene un mayor porcentaje de Fe que A2, lo que explica la coloración más rojiza en A1 que en A2.

Las tres técnicas de identificación elemental confirman el aumento significativo de calcio para el mortero, A3. Es necesario resaltar que tanto en EDS como en XRF se obtienen porcentajes de abundancia muy cercanos para este elemento. Por otro lado, en EDS y en PIXE se identificaron elementos en menor concentración que en XRF, como el Mg y Ti. Un resultado importante en PIXE fue el aumento significativo de Mg en el mortero, que puede estar relacionado con el carbonato de magnesio. Ninguna de las técnicas para análisis elemental es efectiva para la identificación de compuestos orgánicos ya que los límites de detección son para elementos arriba del número atómico del sodio. PIXE permitió la identificación más sensible de elementos traza, como el Ba, por lo que se recomienda el uso de esta técnica sobre XRF y la microsonda EDS, a pesar del aumento en el costo en comparación con las otras dos técnicas.

Por otro lado, en el análisis espectroscópico con DRS fue posible confirmar la presencia de montmorillonita en las tres muestras por la banda en 1916 nm, que indica la combinación de la flexión del enlace H-O-H y el estiramiento del enlace O-H de agua molecular libre, que son vibraciones que ocurren comúnmente en la montmorillonita. Además, la banda observada en 1412 nm se atribuye al agua molecular atrapada en la celulosa de ciertos materiales orgánicos, pero también puede estar relacionada con la vibración de estiramiento

de la caolinita, confirmándose las arcillas identificadas en XRD y TGA-DSC. Con DRS también fue posible identificar carbonatos, sin embargo, los carbonatos presentan picos de absorción débiles cerca de 2160 nm y en la región entre 2300 a 2500 nm, que no se observaron en ninguno de los espectros de las muestras. Además, la banda en 1916 nm indica la combinación de la flexión del enlace H-O-H y el estiramiento del enlace O-H de agua molecular libre, que son vibraciones que ocurren precisamente en minerales 2:1, como la montmorillonita. Cabe señalar que con DRS puede hacer más evidente las diferencias entre adobe y mortero de manera cualitativa, pues es fácil observar las diferencias en la concentración de arcilla.

Usando la Teoría de Kubelka-Munk para los espectros de absorbancia, fue posible observar las transiciones electrónicas características de ciertos óxidos de hierro, al ser estos metales de transición, haciendo posible su identificación, para confirmar los resultados previos. Se encontraron las bandas características de la goetita y hematita, donde esta última no pudo identificarse con XRD, debido a que estaba por debajo del límite de detección de la muestra. Una ventaja de TGA-DSC sobre XRD es que permite la identificación de cantidades muy pequeñas de goetita y hematita. También se analizó en band gap de las muestras, con lo que se encontró que los adobes tienen una banda prohibida que corresponde a 357 nm, es decir que estas longitudes de onda no son transmitidas en el material, lo cual nos puede dar indicios de la buena capacidad como aislante térmico del adobe y la argamasa.

Gracias al análisis previo de la absorbancia de los materiales con DRS, usando PL se encontraron emisiones específicas del dióxido de titanio, dióxido de silicio y óxido de aluminio. Sin embargo, con PL no es posible discriminar qué polimorfo de este mineral está presente. En contraste, fue posible identificar calcita, silicio y microclina presente en las muestras al excitar con 250 nm, mientras que al excitar con 350 nm se identificó el pico característico de la hematita, confirmando los resultados de DRS y TGA-DSC. Se encontró que la emisión total de todos los minerales presentes en la muestra está en el rango del azul. Sin embargo, no fue posible identificar los minerales de arcilla con esta técnica.

Con el uso de espectroscopías vibracionales como FTIR y Raman fue posible diferenciar las distintas vibraciones de los enlaces moleculares y cristalinos de las muestras. En FTIR se identificó la señal correspondiente con la vibración de estiramiento en un solo plano, del enlace Si-O de la caolinita. También es importante observar que es posible diferenciar entre los minerales de arcilla en FTIR, a diferencia de PL, pues la banda en 917 cm^{-1} se debe a la deformación del enlace Al-Al-OH de la montmorillonita, por lo que esta técnica sí diferencia entre estas dos arcillas.

Se compararon los espectros FTIR con un espectro de baba de nopal, para ver si se observaban bandas características de esta en los espectros, sin embargo, no se identificó algún contenido residual de baba de nopal en los adobes y tampoco en la argamasa. Sin embargo, con FTIR se observan las vibraciones de los enlaces de los carbonatos, y también de grupos funcionales como los nitrilos y alquinos, que seguramente corresponden a la materia orgánica presente en los materiales analizados. Esta información fue complementada con la espectroscopía Raman, con la que es posible distinguir las características de los feldespatos

presentes en las muestras. Gracias a esto fue posible confirmar la presencia de microclina y albita, que corresponde con los análisis anteriores.

Una gran ventaja de Raman es que nos permite discriminar entre minerales polimorfos, a diferencia de PL y FTIR, por lo que fue posible identificar anatasa (solo en el caso de A3) y rutilo (en las tres muestras). Cabe señalar que PL demostró ser un análisis complementario eficaz para la identificación de dióxido de Titanio, aunque no sea en forma cristalina. La brookita no fue identificada, pero no se puede inferir nada acerca de su presencia o no, ya que los picos característicos de esta se encuentran fuera del rango de análisis utilizado. Raman es lo suficientemente sensible como para identificar la presencia de la goetita y hematita, aunque esta última se superpone con los picos característicos de feldespatos, por lo que no fue posible su identificación. En contraste, es posible discriminar entre la albita y la microclina, pero no se identificaron minerales de arcilla ya que la montmorillonita se superpone también con las bandas de los feldespatos.

Gracias a la observación en el microscopio estereoscópico fue posible observar el mecanismo de aglutinamiento de estos materiales. Se observó que las fracciones más gruesas están rodeadas por las partículas más pequeñas (los limos y las arcillas). También se observaron fragmentos de paja presentes en las muestras y en el caso de A3 se observan granos de color blanco, que podrían deberse a eflorescencias de sales o bien, al carbonato de calcio. Aunado a esto, las observaciones con SEM mostraron estructuras laminares típicas de los filosilicatos, al que pertenecen las arcillas en el caso de los adobes, mientras que para el mortero se observó una disminución de estas estructuras debido al uso de la cal como modificador.

Por otro lado, según el estudio granulométrico, el adobe de la capilla tenía considerablemente más paja que el de la fábrica. Generalmente las formulaciones efectivas consisten en un 5-30% de arcilla, un 20-40% de arena y el resto limo [23], lo que coincide con la formulación de nuestros adobes. Además, se encontró que los terrenos son aptos para la construcción según la clasificación de la USCS; por lo que es posible que en la región de estudio se pueda preservar esta técnica constructiva e incluso mejorarla.

De la evaluación colorimétrica, los adobes A1 y A2 son muy similares, mientras que el A3 mostró valores significativamente diferentes, lo cual se confirma también en la microscopía estereoscópica y a con una simple observación visual, sin embargo, esto no siempre es así. Se puede atribuir este cambio de color al uso de modificadores, como CaOH, ampliamente utilizado en la arquitectura de tierra. El color rojizo de los adobes puede depender de la presencia de ciertos compuestos químicos como hematita y goetita, confirmados ya con varias técnicas analíticas que se emplearon, siendo la más exacta para este fin, DRS.

Además, fue posible cuantificar la conductividad térmica del material, siendo de 0.47 y 0.52 W/mK, que son valores correspondientes con materiales aislantes térmicos, por lo que el adobe ofrece un buen confort térmico que puede ser una cualidad muy importante para superar problemáticas actuales como el calentamiento global, ofreciendo además ventajas económicas, por la alta disponibilidad de la materia prima y sustentables, pues el adobe no requiere de tratamientos térmicos, a diferencia de los materiales actuales usados en la industria de la construcción.

Capítulo VII. Conclusiones

La metodología propuesta en esta investigación, en efecto, proporcionó resultados complementarios que permitieron tener un análisis integral del adobe. El estudio de este material se abordó desde 15 técnicas en las que se analizó al material desde distintos enfoques. Los adobes y la argamasa de la Hacienda Macuilapa fueron elaborados con materiales locales, por lo que esta investigación también amplía el conocimiento edafológico en este objeto de estudio. La mineralogía particular de la región es similar a muchas de las reportadas en literatura, siendo variable en cuanto a abundancia y el tipo de arcilla, que en este caso fueron caolinita y montmorillonita. Cabe señalar que la presencia de esta última puede influir en el deterioro de las construcciones de adobe al permitir el ingreso de agua, dando lugar a la erosión.

Los análisis granulométricos, de plasticidad y la clasificación de la fracción fina del adobe, de acuerdo al USCS, confirmaron que los materiales empleados en la manufactura de los adobes son eficientes para su uso en construcción. Esto era de esperarse debido a que ambas construcciones han sobrevivido durante al menos dos siglos estando a la merced de diversos factores ambientales sin haber sido intervenidas hasta años recientes, en el caso de la capilla. Estos dos hechos justifican la importancia de promover el uso de este tipo de materiales en la región para la elaboración de adobes actuales. Incluso es posible realizar mejoras en sus propiedades mediante estrategias de estabilización de la arcilla, como vimos en la sección de conductividad térmica.

El análisis elemental es un buen inicio para obtener referencias de composición para la identificación de fases minerales, aunque existe una diversidad de factores por los que el acceso a algunas de estas técnicas, como PIXE, puede ser limitado. Además, el uso combinado de XRF, EDS y PIXE puede considerarse redundante, por lo menos en la identificación de los elementos principales, al tratarse de silicatos. Sin embargo, las tres técnicas presentaron ligeras variaciones en los elementos traza, que pueden ser útiles para diferenciar entre distintas épocas e incluso para análisis de procedencia.

Un reto en el estudio de estos materiales es la cuantificación de la materia orgánica presente en los materiales. Las técnicas que arrojan algo de luz sobre este aspecto fueron XRD, en la que se realizó un análisis semicuantitativo en el que se encontró el porcentaje de materia amorfa y TGA-DSC, en la que se observa un pico endotérmico asociado a la descomposición de materia orgánica para los adobes, más no para la argamasa, en concordancia con XRD. Estas dos técnicas funcionan muy bien para estas cuestiones, además de la identificación de fases cristalinas y de la montmorillonita.

La fotoluminiscencia resultó ser una buena opción para la identificación de la microclina, mas no de la albita, que fueron los dos feldespatos identificados con XRD, además de que también se identificó hematita, respaldando los resultados de DRS, usando la teoría de

Kubelka Munk al analizar la segunda derivada de la función de remisión. El uso de estas técnicas, distingue a este trabajo de investigaciones previas, ya que no se había reportado el uso de estas técnicas en el análisis de materiales empleados en la arquitectura de tierra, y mucho menos en esta región. Otra técnica efectiva para la identificación de feldespatos fue Raman, en la que, además, fue posible distinguir la presencia de los polimorfos de dióxido de titanio conocidos como rutilo y anatasa, que no se habrían podido discriminar con ninguna otra técnica propuesta en esta metodología.

Respecto al experimento de conductividad térmica, es importante aclarar que se utilizó la fracción < 1mm del adobe porque es ésta la que contiene una mayor cantidad de arcilla, que es la fracción que vulnera en mayor medida al adobe debido a su capacidad expansiva, y por lo tanto, la que se quiere modificar, tomando en cuenta también que esta fracción contiene los elementos suficientemente necesarios para conservar el aglutinamiento del material. Sin embargo, el experimentar únicamente con esta fracción compromete de manera significativa la representatividad de las muestras, por lo que hace falta replicar esta metodología experimental utilizando el adobe original, conservando todas sus fracciones granulométricas.

Por otro lado, los resultados experimentales del experimento de resistencia mecánica han demostrado que los minerales de arcilla en efecto, pueden ser transformados en materiales cementantes usando soluciones alcalinas a temperatura ambiente [126]. Debido a la forma de aplicación de los tratamientos aquí sugeridos, es necesario enfatizar que estas estrategias, si bien pueden ser poco prácticas para su aplicación en la restauración de adobes antiguos, puede servir como una estrategia para la manufactura de adobes actuales. Sin embargo, hace falta aplicar esta metodología experimental a más adobes de distintos sitios, y más métodos de aplicación de los tratamientos alcalinos para contrastarlas como modificadores en distintos suelos.

En resumen, la metodología a seguir en este tipo de investigaciones para materiales provenientes del suelo, consiste en comenzar por una caracterización de las fases cristalinas presentes mediante XRD, que es una técnica no destructiva y que requiere muy poca muestra (cantidades de 10-50 miligramos). Posteriormente, el análisis de TGA-DSC nos provee una imagen más amplia al reflejar la dinámica de los minerales, materia orgánica y moléculas de agua contenidas en la muestra de adobe y mortero. Además, puede asociarse cada evento endotérmico y exotérmico en la curva de DSC con las pérdidas de peso de la curva TGA de forma cuantitativa y más precisa que con XRD. Aunque la desventaja de TGA-DSC es que no puede recuperarse la muestra ya que se alcanzan temperaturas de transición de algunos minerales, alterándose la muestra. El análisis de fases cristalinas puede ser complementado con PIXE para estudiar la presencia de elementos traza. Esta técnica es muy sensible y se recomienda para identificar diferencias sutiles entre las muestras.

DRS se utilizó como método complementario para identificar óxidos de hierro. Es una técnica rápida y que no requiere preparación de muestra. Además, las bandas identificadas mediante la segunda derivada de la función de remisión facilitan la identificación de cantidades de 0.5 g/Kg (500 ppm). Para muestras de suelos con goetita, el límite de detección para este mineral es de 3 g/Kg (3000 ppm = 0.3%), es decir que esta técnica está al menos un

orden de magnitud más bajo que XRD para la identificación de óxidos e hidróxidos de hierro a muy bajas concentraciones. Además, caracterizando la energía del band gap y comparando con los band gaps de minerales también fue posible discernir entre polimorfos de TiO_2 . Para complementar esto con la identificación de enlaces asociados a la materia orgánica, podría aplicarse FTIR, o Raman. Finalmente, SEM es una técnica importante si quiere observarse el mecanismo de aglutinamiento de las estructuras laminares de las arcillas a otras fases de mayor tamaño. Estas técnicas se complementan abarcando varios aspectos del adobe y el mortero y pueden detectar diferencias sutiles entre estos materiales.

El análisis de estos materiales mediante una metodología estandarizada constituye la base fundamental para cualquier futuro proyecto de construcción con adobe en esta región específica. Es necesario que en un futuro próximo se amplíen este tipo de caracterizaciones a más casos de estudio, ya que esto podría darnos una idea más clara de cuáles son algunos de los factores que influyen en el desempeño térmico y mecánico de este material. Sin embargo, es necesario considerar que esta investigación estudia al adobe solo como un componente individual, y que la durabilidad de este tipo de construcciones hechas con tierra se debe en gran medida al seguimiento del sistema constructivo como un todo.

Bibliografía

- [1] Soil Science Society of America (SSSA). "What is soil?". SSSA.<https://www.soils.org/about-soils>. (Último acceso: 18/03/2024).
- [2] N. A. Pérez Castellanos, "Los adobes arqueológicos de la Gran Pirámide de Cholula: Caracterización detallada de su composición relacionada con sus propiedades como material de construcción", Tesis doctoral, UNAM, Ciudad de México, 2016.
- [3] H. Varum, A. Costa, J. Fonseca, A. Furtado «Behaviour characterization and rehabilitation of adobe construction», *Procedia Engineering*, vol. 114, pp. 714-721, 2015.
- [4] F. C. Campbell, *Structural Composite Materials, 1-4*: ASM International , 2010.
- [5] L. F. Guerrero Baca, *Arquitectura de Tierra*, Universidad Autónoma Metropolitana: División de Cien, 1993.
- [6] M. Barsoum, *Fundamentals of Ceramics*, Institute of Physics Publishing, Bristol, 2020.
- [7] F. J. Trejo Gómez, *Atlas de Riesgo y/o peligros Naturales del Municipio de Cintalapa*, Cintalapa, Chiapas: Gobierno federal, SEDESOL, 2011.
- [8] M. Sánchez Vallejo, "Tipología Constructiva de las Haciendas del siglo XVIII", tesis de maestría, Universidad Autónoma de Chiapas (UNACH), Tuxtla Gutiérrez, 2010.
- [9] Food and Agriculture Organization (FAO), «World Reference Base for Soil Resources», *World Soil Resources*, vol. 84, p. 109, 1998.
- [10] Base Referencial del Recurso Suelo. Primera actualización, Roma, Italia: Informes sobre Recursos Mundiales de Suelos, 2007.
- [11] INEGI, *Compendio de Información Geográfica Municipal*, Instituto Nacional de Estadística y Geografía, 2010.
- [12] J. L. Ruvalcaba Sil, "Las Técnicas de Origen Nuclear: PIXE y RBS", en *La Ciencia y el Arte Vol. 1*, Ministerio de Cultura, 2008, pp. 151-171.
- [13] M. F. Guerra, «Analysis of archaeological metals. The place of XRF and PIXE in the determination of technology and provenance,» *X- Ray Spectrometry*, vol. 27, pp. 73-80, 1998.
- [14] L. Rodríguez Hernández (09/06/22). «Aceleradores de partículas: Irradiación con iones y electrones». [En línea]. Available: <https://www.fisica.unam.mx/peletron/>. [Último acceso: 10 /03/ 2024].

- [15] J. Coroado, H. Paiva, A. Velosa y V. M. Ferreira, «Characterization of renders, join mortars and adobes from traditional constructions in Aveiro (Portugal),» *International Journal of Architectural Heritage: Conservation, analysis and restoration.*, vol. 4, nº 2, pp. 102-114, 2010.
- [16] B. L. McNeal, «Limitations of quantitative soil clay mineralogy,» *Soil Science Society*, nº 23, pp. 351-354, 1968.
- [17] K. H. Tan, B. F. Hajek, «Thermal analysis of soils,» *Minerals in soil environments*, 1977.
- [18] I. Badura, M. Dabski, «Reflectance spectroscopy in geology and soil science: literature review,» *Quaestiones Geographicae*, vol. 41, No. 3, 2022.
- [19] I. Hatsuo, Characterization of composite materials, 1994.
- [20] J. Madejová, «FTIR techniques in clay mineral studies,» *Vibrational Spectroscopy, Elsevier*, vol. 31, pp. 1-10, 2002.
- [21] S. Katarzyna, «Mineral phases in carbonate rocks of the Górażdze beds from the area of Opole Silesia,» *Gospodarka Surowcami Mineralnymi*, vol. 32, nº 3, pp. 67-92, 2016.
- [22] G. Jozanikohan, M. N. Abarghooei «The Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) analysis for the clay mineralogy studies in clastic reservoir,» *Journal of petroleum Exploration and Production Technology*, vol. 12, pp. 2093-2106, 2022.
- [23] P. Fragnoli , E. Boccalon y G. Liberotti, «Designing a 'yellow brick road' for the archaeometric analyses of fired and unfired bricks,» *Journal of Cultural Heritage*, vol. 59, pp. 231-246, 2023.
- [24] G. Socrates, Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies, John Wiley & Sons, LTD: Chichester, New York, Weinheim, Toronto, Brisbane, Singapore, 2001.
- [25] B. Lafuente, R. T. Downs, H. Yang y N. Stone , «The power of databases: the RRUFF project. In: Highlights in Mineralogical Crystallography,» 2015. [En línea]. Available: <https://rruff.info/>. [Último acceso: Abril 2024].
- [26] D. Newbury, N. Ritchie, M. Mengason y K. Scott, «SEM/EDS Trace Analysis: Limits Imposed by Fluorescence of the Detector,» *Microscopy and Microanalysis*, 2017.
- [27] M. Matteini, A. Moles, Ciencia y restauración, Andalucía : Nerea, 2001.
- [28] J. C. Russ, Fundamentals of Energy Dispersive X-Ray Analysis, London: Butterworths, 1984.
- [29] A. J. Garratt-Reed, D. C. Bell, "Energy-Dispersive X-Ray Analysis in the Electron Microscope", Massachusetts: BIOS Scientific Publishers Limited , 2003.
- [30] A. H. Simon, Handbook of Thin Film Deposition, Third Edition, 2012.

- [31] T. S. Bowers, J. K. Saxe, K. Reid, «13- Arsenic,» *Environmental Forensics*, 2007.
- [32] P. D. Ngo, «Energy Dispersive Spectroscopy,» de *Failure analysis of Integrated Circuits*, Kluwer Academic Publishers, 1999, pp. 205-207.
- [33] J. G. Mar Pansu, *Handbook of Soil Analysis: Mineralogical, Organic and Inorganic Methods*, Netherlands: Springer, 2006.
- [34] H. Calvo del Castillo, J. L. Ruvalcaba, T. Calderón, «Some new trends on Ionoluminescence in Minerals,» *Journal of analytical and bioanalytical chemistry*, 2007.
- [35] M. A. Respaldiza, J. Gómez Camacho, "Applications of Ion Beam Analysis Techniques to Arts and Archaeometry", Universidad de Sevilla, 1997.
- [36] J. R. Tesmer, M. Nastasi, *Handbook of Modern Ion Beam Materials Analysis*, Pittsburg: Materials Research Society, 1995.
- [37] L. Beck, «Improvement in detection limits by using helium ions for particle-induced x-ray emission,» *X-Ray Spectrometry*, vol. 34, pp. 393-399, 2005.
- [38] L. Cobas, *Análisis de minerales y el método de Rietveld*, Sociedad Mexicana de Cristalografía, 1998.
- [39] A. M. Pollard, *Archaeological Chemistry*, Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 2008.
- [40] N. C. Brady, *The nature and properties of soil*, New York: Macmillan, 8th edn., 1974.
- [41] J. Madejová, «FTIR techniques in clay mineral studies,» *Vibrational Spectroscopy*, vol. 31, pp. 1-10, 2002.
- [42] G. Brown, «Crystal structure of clay minerals and related phyllosilicates,» de *Clay Minerals: Their structure, behaviour and Uses*, London, Royal Society, 1984, pp. 1-20.
- [43] A. Putnis, *Introduction to mineral sciences*, Cambridge: Cambridge University, 1992.
- [44] H. Wang, H. Qian, Y. Gao, «Classification and physical characteristics of bound water in loess and its main clay minerals,» *Engineering geology*, 2019.
- [45] F. Low, «Nature and Properties of Water in Montmorillonite- Water Systems,» *Soil Science Society of America Journal*, pp. 651-658, 1979.
- [46] L. Yan-long, W. Tie Hang, S. Li-jun, «Determination of bound water content of loess soils by Isothermal Adsorption and Thermogravimetric Analysis,» *Soil Science*, pp. 90-96, 2015.
- [47] S. Wang, L. Gainey, D. Baxter, X. Wang, I. Mackinnon «Thermal behaviours of clay mixtures during brick firing: A combined study of in-situ XRD, TGA and thermal dilatometry», *Construction and Building Materials*, vol. 299, 2021.

- [48] M. Földvári, Handbook of thermogravimetric system of minerals and its use in geological practice, Budapest, 2011.
- [49] A. D. Karathanasis, B. F. Hajek, «Revised methods for quantitative determination of minerals in soil clays», *Soil Science Society*, nº 46, pp. 419-425, 1981.
- [50] E. Murad, «Mössbauer spectra of kaolinite, halloysite and the firing products of kaolinite - new results and a reappraisal of published work.,» *Neues Jahrbuch für Mineralogie-Abhandlungen*, vol. 162, pp. 281-309, 1991.
- [51] R. E. Grim, Clay Mineralogy, 2nd Edition, New York : McGraw-Hill, 1968.
- [52] B. Stenberg y R. A. Viscarra Rossel, «Diffuse Reflectance Spectroscopy for High-Resolution Soil Sensing,» de *Progress in Soil Science 1*, Springer, 2010, pp. 29-35.
- [53] G. Kortüm, «Regular and Diffuse Reflection,» de *Reflectance Spectroscopy*, Berlin, Springer-Verlag, 1969, pp. 5-71.
- [54] R. S. Hunter, «Attributes of the Appearance of Objects,» de *The measurement of Appearance*, New York, John Wiley & Sons, 1975, pp. 3-17.
- [55] J. Torrent, V. Barrón, «Diffuse Reflectance Spectroscopy of Iron Oxides» *Encyclopedia of surface and colloid science*, 2002.
- [56] D. Sherman y T. D. Waite, «Electronic spectra of Fe³⁺ oxides and oxyhydroxides in the near infrared to ultraviolet,» de *Am Mineral*, 1985, pp. 1262-1269.
- [57] P. Kubelka, F. Munk, «Ein Beitrag zur Optik der Farbanstriche», *Z. Tech Phys*, vol. 12, pp. 593-620, 1931.
- [58] G. Kortüm, «Phenomenological Theories of Absorption and Scattering of Tightly Packed Particles,» *Reflectance Spectroscopy*, Vols. 1 de Springer-Verlag, pp. 103-169, 1969.
- [59] J. Torrent, U. Schwertmann, «Influence of hematite on the color of red beds,» *Journal of sedimentary petrology*, vol. 57, pp. 682-686, 1987.
- [60] A. C. Scheinost, A. Chavernas, V. Barrón, J. Torrent, «Use and Limitations of Second-Derivative Diffuse Reflectance Spectroscopy in the visible to near-infrared range to identify and quantify Fe Oxide Minerals in Soils,» *Clays and Clay Minerals*, vol. 46, pp. 528-536, 1998.
- [61] R. M. Cornell, U. Schwertmann, The iron oxides: Structure, properties, reactions, occurrence and uses, Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft, 1996.
- [62] D.M. Sherman, T. D. Waite, «Electronic spectra of Fe³⁺ oxides and oxide hydroxides in the near IR to near UV», *American Mineralogy*, pp. 1262-1269, 1985.

- [63] R. Paschotta, «Band Gap,» *RP Photonics Encyclopedia*, 2019.
- [64] M. Gaft, R. Reisfeld y G. Panczer, *Luminescence spectroscopy of Minerals and Materials*, Berlin: Springer, 2005.
- [65] M. Colin MacRae y N. C. Wilson, «Luminescence Database I - Minerals and Materials,» *Microscopy and Microanalysis*, vol. 14, pp. 184-204, 2008.
- [66] L. Cobas, *Análisis de minerales y el método de Rietveld*, Sociedad Mexicana de Cristalografía, 1998, pp. 26-27.
- [67] A. Skoog, F. J. Holler, S. Crouch, *Principios de análisis instrumental*, 6a Ed, McGraw-Hill, 1994.
- [68] L. Donald , D. Pavia, M. Gary , G. Lampman y S. George , *Introduction to spectroscopy*, Cengage Learning, 2013.
- [69] F. Bosch Reig, D. J. Yusa, *Análisis químico instrumental ultravioleta-visible e infrarrojo aplicado al patrimonio cultural: Un enfoque práctico*, Valencia: Universitat Politècnica de Valencia, 2015.
- [70] R. T. Conley, *Espectroscopía Infrarroja*, pp. 12-27: Alhambra, 1979.
- [71] J.D. Russel, A. R. Fraser, «Infrared Methods» de *Clay mineralogy: spectroscopic and chemical determinative methods*, Berlín, Springer Science & Business, 1994.
- [72] A. Meunier, *Clays*, Berlín: Springer Science & Business Media, 2005.
- [73] V.C. Farmer, «Transverse and longitudinal crystal modes associated with OH stretching vibrations in single crystals of kaolinite and dickite», *Spectrochimica acta part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, pp. 927-930, 2000.
- [74] H. A. Matteson, «Quantitative mineral analysis by Fourier transform infrared spectroscopy,» *SCA conference*, vol. 9308, 1993.
- [75] V. Farmer, «Transverse and longitudinal crystal modes associated with OH stretching vibrations in single crystals of kaolinite and dickite,» *Spectrochimica acta part A: molecular and biomolecular spectroscopy*, pp. 927-930, 2000.
- [76] J. Junfeng, Y. Ge, W. Balsam, J. E. Damuth, J. Chen, «Rapid Identification of dolomite using a Fourier transform infrared spectrophotometer (FTIR): a fast method for identifying Heinrich events in IODP Site», *Mar Geol*, vol. 258, pp. 1-4, 2009.
- [77] J. Madejová, «Baseline studies of the clay minerals society source clays: Infrared methods,» *Clays and clay minerals*, 2001.
- [78] R. A. McBride, *Atterberg Limits*, Ontario, Canada: University of Guelph, 2002.

- [79] S. Gavande, N. Agnew, E. Austin y E. Diehne, «Adobe mineralogy: characterization of adobes from around the world,» de *Getty Conservation Institute*, 1990.
- [80] E. Polidori, «Relationship between the atterberg limits and clay content,» *Japanese Geotechnical Society*, vol. 47, nº 5, pp. 887-896, 2007.
- [81] American Society for Testing and Materials, ASTM - D4318, 2000.
- [82] M. Morgenstein y C. Redmount, «Mudbrick Typology, Sources and sedimentological composition: A Case study from Tell El-Muqdam, Egyptian Delta.,» *Journal of the American Research Center in Egypt*, vol. 35, pp. 129-146, 1998.
- [83] P. Goldberg y R. Macphail, *Practical and theoretical geoarchaeology*, Oxford: Blackwell., 2006.
- [84] S. Love, «An Archaeology of Mudbrick Houses from Catalhöyük,» *Substantive Technologies at Catalhöyük: Reports from the 2000-2008 seasons*, pp. 81-96, 2013.
- [85] C. Goodwin, «Practices of Color Classification,» *Mind, Culture, Activity*, vol. 7, nº 1, pp. 19-36, 2000.
- [86] E. Garrison, *Techniques in Archaeological Geology*, Berlin: Springer, 2003.
- [87] E. Malaktou, I. Ioannou, M. Philokyrou, «Investigating the Thermal Properties of Earth-Based Materials: The Case of Adobes» de *10th International Symposium on the Conservation of Monuments in the Mediterranean Basin*, Athens, Springer, 2017.
- [88] Y. Yener y K. Sadik, *Heat Conduction*, S. School, Ed., Taylor & Francis Group, LLC, 2008.
- [89] J. Yang, «Theory of thermal conductivity,» de *Thermal conductivity: Theory, properties, and Applications (Physics of Solids and Liquids)*, ISBN 0-306-48327-0, 2004, pp. 1-2.
- [90] Food and Agriculture Organization, *Trace elements in soils and agriculture*, Rome: FAO, 1980.
- [91] J. A. Friedrich Breithaupt, «Ueber die Felsite und einige neue Specien ihres Geschlechts,» *Journal for Chemistry and Physics*, vol. 60, pp. 316-330.
- [92] J. Zubia, V. Ordaz, P. Alquiza, R. M. Avilés, «Comparative study of pre-Hispanic and colonial adobes in Mexico. Preliminary inferences on the effects of the granulometric distribution and used recycled materials in the state conservation of earth architecture,» *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana*, vol. 74, 2022.
- [93] G. S. Bañuelos y H. A. Ajwa, «Trace elements in soils and plant: an overview,» *Journal of environmental science & health*, vol. part A, pp. 951-974, 1999.

- [94] B. N. Ryzhenko, N. I. Kovalenko, N. I. Prisyagina , N. P. Starshinova y V. V. Krupskaya, «Experimental determination of zirconium speciation in hydrothermal solutions», *Geochem* , vol. 46, pp. 328-339, 2008.
- [95] Agency for toxic substances and disease registry «ASTDR». Departamento de salud y servicios humanos , S/F. [En línea]. Available: https://www.atsdr.cdc.gov/es/phs/es_phs24.html. [Último acceso: 12/03/ 2024].
- [96] E. P. Agency, «Ecological Soil Screening Levels for Barium,» Office of Solis Waste and Emergency Response , February 2005. [En línea]. Available: https://www.epa.gov/sites/default/files/2015-09/documents/eco-ssl_barium.pdf. [Último acceso: 12 Marzo 2024].
- [97] C. Reimann , M. Aryras, V. Chekuschin, I. Bogatyrev, B. Rognvald, P. Caritat, R. Dutter y T. Finne , «Environmental geochemical atlas of the central Barents region.,» *Geochemistry of C-horizon. PANGAEA*, p. 745, 1998.
- [98] R. Salminen, «oncentrations of Poorly Studied Technology-Critical Elements Ge, Zr, Mo, Sn, Sb, Hf, Ta, W and Ti in the Sediments of Three Northern Egyptian Lakes,» *Geochemical Atlas of Europe*, p. 526, 2005.
- [99] T. Y. JOUR, I. Martín-Méndez, C. Prazeres, J. Locutura y M. Batista, « Análisis factorial de datos geoquímicos de suelos de la Península Ibérica, derivados del Proyecto GEMAS,» *Comunicaciones geológicas*, vol. 102, pp. 95-98, 2015.
- [100] . E. R. Saskia, V. Dabrowski, A. Dapigny,, C. Gauthier, E. Douville y M. Tengberg, «Strontium isotope evidence for a trade network between southeastern Arabia and India during Antiquity,» *Scientific Reports*, vol. 11, 2021.
- [101] Dana y Hurlbut, Manual de mineralogía, Barcelona: Editorial Reverté, 1981.
- [102] D. Hillel, Environmental Soil Physics, San Diego, London, Boston, New York: Academic Press, Elsevier, 1998.
- [103] O. Acevedo-Sandoval, H. E. Ortiz, M. Cruz-Sánchez y E. Cruz-Chávez, «Role of Iron oxides in soils,» *Terra Latinoamericana*, vol. 22, nº 4, pp. 485-497, 2004.
- [104] A. D. Karathanasis, Thermal Analysis of Soil Minerals, University of Kentucky, Lexington, Kentucky: Soil Science Society of America, 2008.
- [105] R. F. Speyer, «Thermal analysis of clays,» de *Handbook of thermal analysis and calorimetry. Vol. 2.*, Atlanta, Georgia, Elsevier , 2003, pp. 261-302.
- [106] C. L. Sanchez Muñoz, «Materias primas y aditivos,» de *Enciclopedia cerámica. Vol. 2.2*, 2003, Faenza Editrice Ibérica, pp. 88-93.

- [107] J. Espinosa de los Monteros , El caolín en España, Madrid : Sociedad Española de Cerámimca y Vidrio, 1974.
- [108] R. Clark, M. Klejwa, T. King, G. Swayze y N. Vergo , «High spectral resolution reflectance spectroscopy of minerals,» *Journal of Geophysics*, vol. 95, pp. 653-680, 1990.
- [109] R. Holg, «Espectroscopía de Reflectancia Difusa,» Steemit, 2018. [En línea]. Available: <https://steemit.com/stem-espanol/@rossyholg/espectroscopia-de-reflectancia-difusa>. [Último acceso: 20 03 2024].
- [110] B. Gerard, «Luminescence of minerals,» 2010. [En línea]. Available: <https://www.fluomin.org/uk/contact.php>. [Último acceso: 05 04 2024].
- [111] A. Torpy, N. Wilson, C. MacRae y M. Pownceby, «CL spectrum of Albite from the Tista River, Bangladesh,» *Microscopy and Microanalysis*, 26(4), 768-792, 2020.
- [112] A. Lassoued, M. S. Lassoued, B. Dkhill, S. Ammar y A. Gadri, «Synthesis, photoluminescence and Magnetic properties of iron oxide nanoparticles through precipitation or hydrothermal methods,» *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, vol. 13, nº 103, 2018.
- [113] M. Ritz, E. Plevová y L. Vaculiková, «Identification of clay minerals by Infrared Spectroscopy and Discriminant Analysis,» *Applied Spectroscopy*, vol. 8, nº 1 (161), pp. 47-58, 2011.
- [114] M. M. Ba-Abbad, A. H. Kadhum, A. B. Mohamad, M. S. Takriff y K. Sopian, «Synthesis and catalytic activity of TiO₂ mamoparticles for photochemical oxidation of concentrated chlorophenols under direct solar radiation,» *International Journal od Electrochem*, vol. 7, pp. 4871-4888, 2012.
- [115] T. López, E. Sánchez, P. Bosch, Y. Meas y R. Gómez, «FTIR and UV-VIS (diffuse reflectance) spectroscopic characterization of TiO₂ sol-gel,» *Materials Chemistry and Physics*, vol. 32, pp. 141-152, 1992.
- [116] S. Gavande, Física de suelos. Principios y aplicaciones, Ciudad de México: Limusa, 1976.
- [117] G. Meinhold, «Rutile and its applications in earth sciences,» *Earth-Science Reviews*, vol. 102, pp. 1-28, 2010.
- [118] K. V. Raman y L. Jackson, «Rutile and anatase determination in soils and sediments,» *American Mineralogist*, vol. 50, pp. 1086-1092, 1965.
- [119] Ural y Nazile, «The significance of scanning electron microscopy (SEM) analysis on the microstructure of improved clay: An overview.,» *Open Geosciences*, vol. 13, nº 1, pp. 197-218, 2021.
- [120] A. International, *ASTM D-422: Standard Test Method for Particle-Size Analysis of Soils*.
- [121] K. Gonzalez Ovalle, «Análisis granulométrico de un material poroso,» Universidad de los Andes, Noviembre 2014. [En línea]. Available:

[https://repositorio.uniandes.edu.co/server/api/core/bitstreams/147a95b4-cb83-49cc-95cc-a7e4cf2a87f9/content#:~:text=Coeficiente%20de%20uniformidad%20\(Cu\)%20Este,part%C3%ADculas%20tienen%20el%20mismo%20tama%C3%B1o..](https://repositorio.uniandes.edu.co/server/api/core/bitstreams/147a95b4-cb83-49cc-95cc-a7e4cf2a87f9/content#:~:text=Coeficiente%20de%20uniformidad%20(Cu)%20Este,part%C3%ADculas%20tienen%20el%20mismo%20tama%C3%B1o..) [Último acceso: 19 03 2024].

- [122] D. Daryati, I. Wideasanti, E. Septiandini, M. A. Ramadhan, K. A. Sambowo y A. Purnomo, «Soil characteristics analysis based on the unified soil classification system,» *Journal of Physics*, 2019.
- [123] A. International, *ASTM D-2216: Standard Test Method for Laboratory determination of water (moisture) content of soil and rock by mass.*, 2016.
- [124] C. Bishweka, M. B. Manjia, F. Mgapgue, C. Pettang, «Characterization of lateritic soils for use in the manufacture of compressed earth blocks» *International Journal of Advanced Research*, vol. 9, pp. 768-780, 2021.
- [125] D. Silveira, H. Varum, A. Costa «Influence of the testing procedures in the mechanical characterization of adobe bricks.,» *Construction and Building Materials*, vol. 40, pp. 719-728, 2013.
- [126] K. Elert, *Alkaline Activation of clays for the consolidation of earthen architecture*, Universidad de Granada: Dpto. Mineralogía y Petrología, 2014.
- [127] A. Sanchez-Calvillo, E. M. Alonso-Guzmán, W. Martínez Molina, M. A. Navarrete Seras, J. L. Ruvalcaba Sil, A. Navarro Ezquerro, A. Mitrani, «Characterization of adobe blocks: Point-load assessment as a complementary study of damaged buildings and samples» *Heritage, MDPI*, 2021.
- [128] A. Pereira, M. Venet, T. Tonnesen y J. Rodrigues, « Desenvolvimento de um equipamento para a caracterização não-destrutiva dos módulos elásticos de materiais cerâmicos em geral. Cerâmica,» *São Paulo. Impresso*, vol. 56, pp. 118-122, 2010.
- [129] H. Houben y H. Guillard, «Earth Construction - A comprehensive guide,» *ITDG Publishing*, 1992.
- [130] Y. Chen, Q. Feng, F. Scarpa, L. Zuo, X. Zhuang, «Harnessing multilayered soil to design seismic metamaterials with ultralow frequency band gaps» *Materials and Design*, 2019.
- [131] M. Moevus, R. Anger, L. Fontaine, «Hygro-thermo-mechanical properties of earthen materials for construction: a literature review», de *11th International conference on the study and conversation of earthen architecture heritage*, 2012.
- [132] H. Houben, *Earth construction: a comprehensive guide*, London: Intermediate Technology Publications, 1994.
- [133] G. Minke, *Earth construction handbook: the building material earth in modern architecture.*, Southampton: WIT Press, 2000.

- [134] D. A. Silva, H. R. Wenk, P. J. Monteiro, «Comparative investigation of mortars from Roman Colosseum and cistern» *Thermochimica Acta*, vol. 438, pp. 35-40, 2005.
- [135] A. Kuligiewicz, A. Derkowski, «Tightly bound water in smectites» *Am Mineralogist*, 2017.
- [136] E. Balan, A. M. Saitta, F. Mauri, G. Calas, «First-principles modeling of the infrared spectrum of kaolinite» *American mineralogist*, pp. 1321-1330, 2001.
- [137] D. Changwen, R. Linker, A. Shaviv, «Characterization of soils using photoacoustic mid-infrared spectroscopy» *Applied spectroscopy*, pp. 1063-1067, 2007.
- [138] H. B. Bedd, E. W. Williams, Photoluminescence I: Theory. Semiconductors and Semimetals, Vol. 8, 181-320, 1972.
- [139] A. Sánchez-Calvillo, E. M. Alonso-Guzman, J. L. Ruvalcaba Sil, W. Martinez Molina, «Colorimetry of clays as a tool to identify soil materials for earthen buildings restoration» *Key Engineering Materials*, vol. 862, pp. 56-60, 2020.
- [140] A. Silva, I. Oliveira, C. Silva, J. Mirao, P. Faria, «Vernacular Caramel's Adobe Masonry Dwellings–Material Characterization», *International Journal of Architectural Heritage*, vol. 16, pp. 67-84, 2022.
- [141] G. R. Hunt y J. W. Salisbury, «Visible and near infrared spectra of minerals and rocks,» de *Silicate minerals*, Mod Geo, 1970, pp. 283-300.
- [142] A. R. Sadzawka, «Manual de azufre en suelos y plantas,» *Instituto de Investigaciones Agropecuarias (INIA Centro Regional de Investigación Remehue*, 1999.
- [143] S. Alda, L. M. Alda, T. Cristea, I. Gogoasa, . P. Negrea, . M. Danci y I. Gergen, «Researches regarding rubidium content in soil and plants using analysis by atomic fluorescence X-ray,» *Journal of Horticulture, Forestry and Biotechnology*, vol. 19, nº 1, pp. 126-129, 2015.
- [144] A. Putnis, Introduction to Mineral Sciences, Cambridge: Cambridge University Press, 1992.

