

Obtención y caracterización óptica y estructural de vidrios de cenizas del volcán Parícutín

Ma. E. Zayas ^{1∞}, M. Atondo-Encinas ¹,

F. J. Espinoza-Beltrán ², R. Ramírez-Bon ^{1,2} y S. Jiménez-Sandoval ²

¹ Centro de Investigación en Física de la Universidad de Sonora,
Apdo. Postal 5-088, C. P. 83190, Hermosillo, Sonora, México.

² Laboratorio de Investigación en Materiales CINVESTAV - IPN, Unidad Querétaro, Apdo. Postal 1-798,
C. P. 76001, Querétaro, Querétaro, México.

RESUMEN

Se prepararon vidrios a 1450 °C a partir de cenizas volcánicas (Andesita Basáltica del Volcán Parícutín) ricos en sílice y alúmina como constituyentes mayoritarios. Estos vidrios tienen apariencia oscura muy semejantes a los vidrios Black Glass¹. Los patrones de difracción de rayos X muestra la banda característica de los materiales vítreos. Por dispersión micro-Raman y fotoluminiscencia se identifican micro-heterogeneidades del vidrio. El espectro de absorción óptica presenta una banda en 400 nm, posiblemente debido a la presencia de hierro y magnesio. Las propiedades ópticas obtenidas por estos vidrios los convierte en potenciales candidatos para filtros ópticos especiales.

Glass samples were made at 1450° C from volcanic ashes (Andesite Basaltic from Parícutin Volcano) rich in silicon and aluminum oxides as the main constituents. These glasses have dark color like Black Glass¹. The vitreous structure of these glasses is proven by X ray diffraction measurements. From micro-Raman scattering and photoluminescence measurements it was possible to identify micro-heterogeneous regions of the glass. Optical absorption spectra show a broad band at 400 nm, which could be due to some manganese content into the samples. The observed optical properties of the samples indicates that these glasses can be used as special optical filters.

INTRODUCCION

Una de las materias primas empleadas para la fabricación de vidrios convencionales es la sílice, la cual interviene formando aproximadamente las tres cuartas partes de la composición total de un vidrio comercial [1, 2]. Las fuentes principales de esta materia prima son el cuarzo, las cuarcitas, las arenas y areniscas de cuarzo de origen sedimentario, y la tierra de infusorios. Sin embargo, de todas ellas, y exceptuando las pequeñas aportaciones indirectas de sílice que resultan del empleo de feldespatos y de algunos otros silicatos que ocasionalmente forman parte de la mezcla, puede considerarse que es la arena de cuarzo la única que masivamente consume la industria vidriera.

En el presente trabajo se utilizó como materia prima arena volcánica (ceniza de origen volcánico) del tipo Andesita Basáltica, en la que, además de estar presente la sílice y el óxido de aluminio, están presentes también minerales pesados como Olivinos (MgO.FeO.SiO₂) y Piroxenos (metasilicatos de elementos divalentes). Éstos últimos son minerales frecuentemente no deseados en materias primas de vidrios comerciales, excepto bajo ciertos límites. Sin embargo, en los vidrios que hemos fabricado, estos minerales Piroxenos en bajas concentraciones (impurezas) son los que le confieren una potencial aplicación como filtros especiales. La gran cantidad de cenizas volcánicas en el territorio mexicano invita a la búsqueda de aplicaciones de estos materiales.

[∞] E-mail: mzayas@cajeme.cifus.uson.mx

Algunas de sus aplicaciones interesantes pueden estar en la su vitrificación.

MATERIALES Y METODOS

La materia prima (ver composición química en Tabla I) es un muestreo de ceniza en la zona del volcán Parícutín. La ceniza fue lavada varias veces con agua destilada, seleccionándose un tamiz para un tamaño de grano entre 0.1 y 0.3 mm. Se pesaron 10 g de ceniza en una balanza analítica con precisión de 0.001 g. La ceniza se colocó en un crisol Coor de alta alúmina. Para realizar la vitrificación se introdujo el crisol en un horno Thermolyne modelo F46128CM con una historia térmica definida por medio de la Fig. 1, alcanzando una temperatura final de 1450°C. Para el enfriamiento de la muestra se siguió la caída natural del horno. Durante este proceso gradualmente aumentó la viscosidad del vidrio.

Tabla I. Composición química de las muestras de ceniza volcánica (Andesita Basáltica) utilizada como materia prima para la fabricación de vidrio.

Compuestos	% en Peso
SiO ₂	57.63
Al ₂ O ₃	17.16
Fe ₂ O ₃	7.40
CaO	6.97
MgO	5.21
Na ₂ O	4.18
K ₂ O	1.37
Mn	0.005
Ba	0.003
Cu	0.005
Zn	0.009
Pb	0.005
Cr	0.006
Sr	0.002



Fig. 1 Historia Térmica del proceso de fabricación de los vidrios obtenidos a partir de cenizas volcánicas.

El sistema usado para la medición de dispersión Raman fue un sistema Micro-Raman marca Dilor, el cual permite seleccionar pequeñas áreas de la superficie de la muestra para su estudio. Un haz láser de HeNe ($\lambda = 632.8$ nm) es la fuente de excitación. El haz se enfoca sobre la muestra mediante un microscopio óptico. La luz dispersada por la muestra se recoge por las lentes del objetivo del microscopio y pasa a través de un filtro que suprime la luz de excitación del láser. La luz filtrada es difractada por una rejilla y colectada por un arreglo lineal de sensores, CCD. Finalmente, de la información capturada se gráfica la intensidad de la señal de luz dispersada como función del número de onda en unidades de cm^{-1} . La región de medición se selecciona con el microscopio enfocando el haz láser en una pequeña región de la superficie de la muestra [3]. En ocasiones, como en el caso actual, el láser puede excitar partes de la muestra con centros fotoluminiscentes, produciendo una emisión. Esta emisión puede ser capturada de manera similar a la luz dispersada. Estas emisiones se distinguen de la dispersión Raman por presentarse como amplias bandas. La absorción óptica de las muestras se obtuvo usando un espectrómetro Ocean Optics modelo S2000, y una fuente ultravioleta-visible con lámparas de deuterio-halógeno y tungsteno-halógeno. Debido a la alta densidad óptica de los vidrios, se trabajó con polvo de vidrio en el modo de reflectancia difusa. Para obtener la absorción óptica se utilizó la aproximación de Kubelca-Munk, partiendo de la reflectancia difusa, R, medida. Para el estudio de difracción de rayos de X, las muestras se prepararon en forma de polvo y se midieron usando un difractómetro Rigaku, usando radiación Cu-K α .

RESULTADOS Y DISCUSIONES

El aspecto de los vidrios obtenidos es de color verde-rojizo oscuro cuando están en volumen, pero al prepararse láminas delgadas tenemos un color más claro. Cabe mencionar que cuando los vidrios no se someten a la temperatura final de 1450°C y su historia térmica es hasta la temperatura de 1200°C, el aspecto de las muestras presenta un color cobrizo metálico.

Los patrones de difracción de rayos x de las muestras exponen una banda típica de vidrios en el rango 2 θ de 10 a 35°, como se muestra en la Fig. 2.

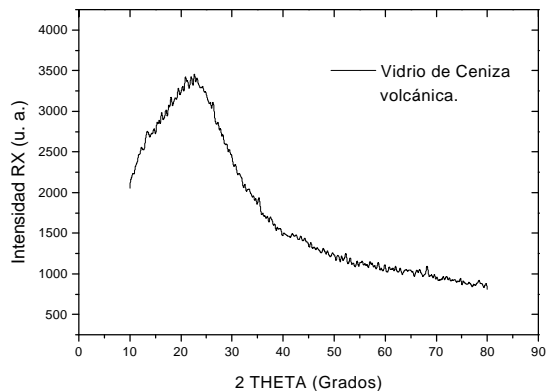


Fig. 2 Patrón de difracción de rayos X del vidrio obtenido a partir de cenizas.

Los espectros de dispersión Raman de los vidrios estudiados muestran un conjunto de líneas alrededor de $1,400\text{ cm}^{-1}$, lo cual es una evidencia de la presencia de grupos de aluminatos (Fig. 3). La presencia de estos aluminatos puede ser corroborada por otras técnicas [4] de caracterización de materiales. Debido a la característica de la técnica micro-Raman de poder seleccionar puntos específicos de la muestra, fue posible observar regiones con una intensa banda de emisión.

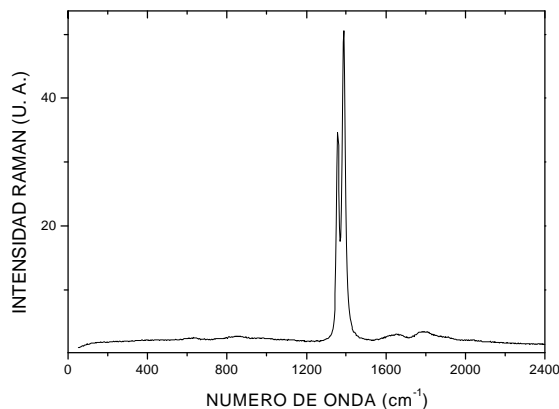
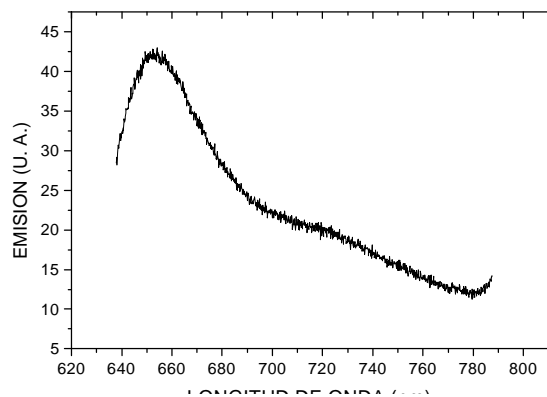


Fig. 3 Espectro de dispersión Raman de un región de la



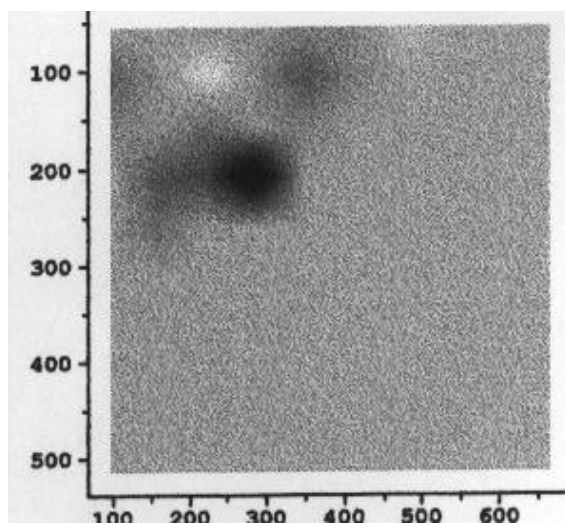
superficie de una muestra de vidrio de ceniza volcánica donde se observan picos correspondientes a grupos aluminatos.

Fig. 4 Espectros de fotoluminiscencia de vidrios obtenidos a partir de cenizas.

Los espectros de emisión nos permiten identificar que estos vidrios emiten en dos zonas del espectro a 651.8 nm y a 722.1 nm (Fig. 4). Este tipo de bandas de emisión son comunes en vidrios de silicatos con impurezas de metálicas, como Fe y Mg, que se encuentran en concentraciones mayores al 5 % en peso.

Mediante el espectrómetro Raman fue posible realizar un estudio microscópico sobre posible inhomogeneidades en los vidrios. La Fig. 5 muestra una imagen espectral obtenida de un área de $570 \times 450\ \mu\text{m}^2$ medida en la superficie de una de las muestras. Dicha imagen fue obtenida mediante un barrido sobre el área definida enfocando el laser con un objetivo de microscopio el cual produjo una imagen circular con un diámetro de $\sim 10\ \mu\text{m}$. En la Fig. 5 las diversas tonalidades corresponden a zonas con diferente composición química que, por lo tanto, presentan espectros Raman diferentes. Así, la zona mayoritaria de tono gris corresponde a una región con alta concentración de Al_2O_3 embebida en la matriz de SiO_2 . El espectro Raman de esta zona corresponde al mostrado en la Fig. 3. La señal Raman del SiO_2 aparece como una banda débil y ancha alrededor de 600 cm^{-1} . Es conveniente mencionar que la eficiencia de dispersión Raman del SiO_2 es varios órdenes de magnitud menor a la del Al_2O_3 . Por ello, la señal dominante corresponde al Al_2O_3 , no obstante que su concentración en las muestras es aproximadamente tres veces menor que la del SiO_2 . Las zonas oscuras en la Fig. 5 corresponden a regiones que presentan bandas de emisión como la mostrada en la Fig. 4. El diámetro de la zona oscura de forma circular tiene un diámetro de aproximadamente $100\ \mu\text{m}$.

Fig. 5 Imagen espectral de una área de $570 \times 450\ \mu\text{m}^2$ de la superficie de una muestra de vidrio de ceniza



volcánica.

Un espectro de absorción óptica típico en el rango UV-VIS de uno de los vidrios de ceniza volcánica se muestra en la Fig. 6. La curva muestra un absorción creciente hacia menores longitudes de onda, siempre con un fondo de alta absorción. En el rango visible las muestras absorben más fuertemente para longitudes de onda menores a 500 nm. Esta es la razón del color verde-rojizo de las muestras.

El origen del color de estos vidrios, considerando la ausencia de partículas coloidales en la matriz vítrea, es debido a la presencia de altas concentraciones de impurezas metálicas de Fe y Mg, principalmente.

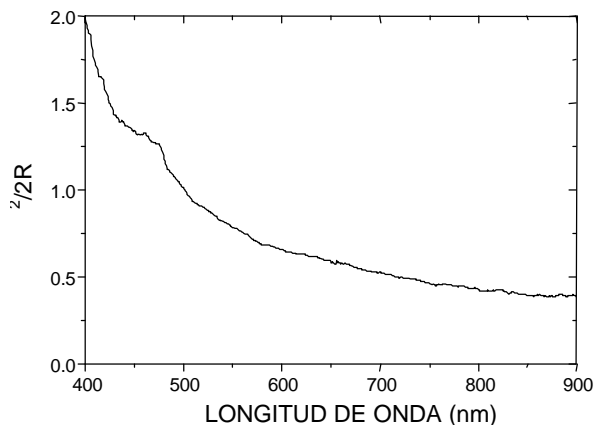


Fig. 6 Espectros de absorción óptica obtenido por reflectancia difusa de vidrios obtenidos a partir de cenizas.

CONCLUSIONES

Se logró fabricar vidrio por fundido usando como materia prima ceniza volcánicas tipo Andesita Basáltica, en los cuales se encuentran presentes grandes cantidades de óxidos metálicos y aluminatos. Se aplicó la técnica de difracción de rayos X para conocer su estructura, y las técnicas de caracterización ópticas (dispersión Raman, fotoluminiscencia, y reflectancia difusa) para determinar sus propiedades ópticas.

AGRADECIMIENTOS: Los autores agradecen al Ing. Francisco Rodríguez-Melgarejo su valioso apoyo en la adquisición de los espectros Raman y de fotoluminiscencia.

REFERENCIAS

- [1]. Ma. E. Zayas, H. Márquez, E. Rivera and J. Ma. Rincón J. Mat. Scie. Lett. 14(1995) 1574-1576.
- [2]. J. Ma. Fernández "El Vidrio" pp 128-132, CSIC, Instituto de Cerámica y Vidrio, Madrid, España (1985).
- [3]. J. Martínez Fernández - Tena, M. Jiménez - Melendo, A. Domínguez Rodríguez y R. Márquez delgado. "Uso de la Espectroscopía Raman en la determinación de fases en el Y-PSZ monocristalino" BOL. SOC. ESP. CERAM. VIDR. 30, 4, 251-256 (1991).
- [4]. P. E. Doherty and R. R. Leombruno "Transmission Electron Microscopy of Glass- Ceramics" J. Am. Ceram. Soc. 47 (8) : 368-370 (1964).