

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SINALOA  
COLEGIO DE INGENIERÍA Y TECNOLOGÍA  
FACULTAD DE INGENIERÍA MOCHIS**

**PROGRAMA DE MAESTRÍA EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA**



**“Síntesis de polvos luminiscentes base caolín funcionalizado con dimetil sulfóxido  
(DMSO) y 1-metilimidazol (1MI) dopado con Eu y Dy”**

TESIS

que como requisito para obtener el grado de  
MAESTRO EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA

Presenta:

ING. TERESA GUADALUPE NAVARRO ÁLVAREZ

Director(es) de tesis:

Dra. Susana Paola Arredondo Rea

Dr. Gabriel Ramos Ortiz

Los Mochis Sinaloa, México

Junio de 2023.



Dirección General de Bibliotecas  
Ciudad Universitaria  
Av. de las Américas y Blvd. Universitarios  
C. P. 80010 Culiacán, Sinaloa, México.  
Tel. (667) 713 78 32 y 712 50 57  
dgbuas@uas.edu.mx

## UAS-Dirección General de Bibliotecas

### Repositorio Institucional Buelna

#### Restricciones de uso

Todo el material contenido en la presente tesis está protegido por la Ley Federal de Derechos de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

Queda prohibido la reproducción parcial o total de esta tesis. El uso de imágenes, tablas, gráficas, texto y demás material que sea objeto de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente correctamente mencionando al o los autores del presente estudio empírico. Cualquier uso distinto, como el lucro, reproducción, edición o modificación sin autorización expresa de quienes gozan de la propiedad intelectual, será perseguido y sancionado por el Instituto Nacional de Derechos de Autor.

Esta obra está bajo una Licencia Creative Commons Atribución-No Comercial  
Compartir Igual, 4.0 Internacional



# AGRADECIMIENTOS

Primeramente, a Dios. Por brindarme la sabiduría y fortaleza necesaria para alcanzar este logro.

A mi amada hija, Ximena, por mejorar mi vida y ser mi mayor fuente de motivación para convertirme en mejor ser humano cada día.

A mis amados padres, por su amor, y por brindarme la mejor educación que pudieron, su apoyo inquebrantable, su dedicación y sacrificios son resultado de que pueda cumplir esta meta.

A mi amada hermana y compañera de vida, María Luisa y mi cuñado, Alfonso Noé, por su amor, apoyo, comprensión, motivación y soporte incondicional, les estoy profundamente agradecida.

A la Universidad Autónoma de Sinaloa y a la Facultad de Ingeniería Mochis, por brindarme una completa formación académica desde la licenciatura hasta mis estudios de maestría.

A la Dra. Susana Paola Arredondo Rea y al Dr. Ramón Corral Higuera, por su amor, atención, comprensión, dedicación y apoyo ilimitado, por sus enseñanzas, consejos y palabras de aliento, les agradezco enormemente.

A mi codirector de tesis Dr. Gabriel Ramos Ortiz, por su tiempo, enseñanza, guía y paciencia durante mi estancia de investigación, y el desarrollo de este trabajo.

A cada uno de mis sinodales, por sus valiosas aportaciones y tiempo dedicado para la revisión de mi trabajo, Dr. Clemente Guadalupe Alvarado Beltrán, Dr. Manuel de Jesús Pellegrini Cervantes, Dr. Ramón Álvaro Vargas Ortiz y Dra. Francisca Guadalupe Cabrera Covarrubias.

Al Dr. Carlos Antonio Rosas Cásarez, por su apoyo y contribución para el desarrollo y conclusión de mi trabajo de investigación.

Al grupo de investigación en materiales sustentables GIMS, que conforma un equipo unido y solidario: Dr. Ramón Corral Higuera, Dra. Paola Arredondo Rea, Dr. Carlos Antonio Rosas Cásarez, Dra. Teresita, M.C. Daniel Mauricio Rey Romero y M.C. Gabriela Alejandra de la Rosa Corral.

A mi compañero, Dr. Miguel Armando Ávila Rubio, por sus enseñanzas, amor y apoyo incondicional.

A mis compañeros de generación, Valeria, Alejandro, Alberto y Enoch, por su amistad y compañía.

A todos mis compañeros del Posgrado en Ciencias de la Ingeniería, en especial al Dr. Samuel Guadalupe Soto Acosta y al M.C. Julio César Leal Zayas, por su amistad y consejos.

Al director de la Facultad de Ingeniería, Dr. Jesús Adrián Baldenebro López y al coordinador general de Posgrado, Dr. Rody Abraham Soto Rojo, por su disponibilidad, apoyo, y por siempre estar atentos para atender mis solicitudes.

A la Coordinación Administrativa de Posgrado.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por el apoyo financiero que hizo posible el cumplir una meta más en mi vida.

Agradezco a cada una de las instituciones que brindaron su apoyo para el desarrollo de este trabajo de investigación.

Al Centro de Investigaciones en Óptica (CIO) en la ciudad de León, Guanajuato: Dr. Gabriel Ramos Ortiz, Dr. Haggeo Desirena Enríquez, Ing. Maria Christian Albor Cortes.

Al grupo de investigación de fotofísica y óptica no lineal, que dirige el Dr. Gabriel Ramos.

A Vinculación Académica por las facilidades otorgadas para mi estancia en el CIO, y en general a todo el personal administrativo y operativo por recibirme e incluirme en su entorno durante ese periodo de tiempo.

Al Centro de Investigación en Materiales Avanzados (CIMAV) en la ciudad de Chihuahua: Dr. Víctor Manuel Orozco Carmona y al equipo técnico de laboratorio.

Al Dr. Luis Miguel Rodríguez Vázquez, del Instituto Tecnológico de Parral, Chihuahua.

A mis amigos, por su apoyo, cariño, motivación y alentarme siempre para ser mejor persona cada día.

## **DEDICATORIA**

A Dios, por todas sus bendiciones. Encomienda a Jehová tus obras, y tus pensamientos serán afirmados. *Proverbios 16:3*.

A Ximena, mi hija amada, quien es el principal motor de mi vida.

A mis padres, que amo con todo el corazón, por darme la vida, sus cuidados, amor y atención, brindándome siempre todo su apoyo a pesar de las dificultades. Por ser mi mayor ejemplo de fortaleza ante las adversidades.

A mi familia que tanto amo, mi hermana quien siempre ha estado a mi lado en cada momento, motivándome, apoyándome y amándome desinteresadamente. A mi cuñado y sobrinos. Mi logro también es suyo.

A mis mentores, Dra. Susana Paola Arredondo Rea y Dr. Ramón Corral Higuera, los quiero y respeto profundamente.

A mis asesores y profesores, por compartirme sus conocimientos.

A mis amigos.

# RESUMEN

Uno de los minerales de arcilla más comunes en la Tierra es la caolinita, se encuentra en capas 1:1, se compone de dos láminas distintas: una lámina tetraédrica de sílice y una lámina octaédrica de alúmina. La estructura química del mineral caolinita permite su funcionalización, abriendo un amplio abanico de posibles aplicaciones.

En este trabajo de investigación se estudiaron las características físicas de la caolinita como material de partida para preparar polvos luminiscentes mediante la intercalación por pasos con dimetilsulfóxido (DMSO) y 1-metilimidazol (1MI), y dopados posteriormente con sales de Eu y Dy, se caracterizaron mediante técnicas de microanálisis, termogravimetría (TG), espectroscopia IR, difracción de rayos X, se determinaron las propiedades ópticas de los polvos luminiscentes por medio de la técnica de espectrofluorimetría.

El proceso de intercalación con DMSO y 1MI permitió que las sales de Dy y Eu permanezcan entre las capas laminares de la caolinita, lo que les otorga propiedades luminiscentes a los polvos sintetizados. La emisión del ion  $\text{Eu}^{3+}$  no fue detectada, ya que a diferencia del ion  $\text{Dy}^{3+}$  la energía de esta transición es afectada por la absorbancia de la matriz, como es el caso de la caolinita.

**Palabras Clave:** Caolinita, intercalación, lantánidos, luminiscencia.

## ABSTRACT

One of the most common clay minerals on Earth is kaolinite, found in 1:1 layers, which is composed of two distinct layers: a tetrahedral silica layer and an octahedral alumina layer. The chemical structure of the mineral kaolinite allows its functionalization, opening a wide range of possible applications.

In this research work, the physical characteristics of kaolinite were studied as a starting material to prepare luminescent powders by stepwise intercalation with dimethyl sulfoxide (DMSO) and 1-methylimidazole (1MI), and subsequently doped with Eu and Dy salts, were characterized by microanalysis techniques, thermogravimetry (TG), IR spectroscopy, X-ray diffraction, the optical properties of the luminescent powders were determined by means of the spectrofluorimetric technique.

The intercalation process with DMSO and 1MI allowed the Dy and Eu salts to remain between the lamellar layers of kaolinite, which gives luminescent properties to the synthesized powders. The emission of the  $\text{Eu}^{3+}$  ion was not detected, since unlike the  $\text{Dy}^{3+}$  ion, the energy of this transition is affected by the absorbance of the matrix, as is the case of kaolinite.

**Keywords:** Kaolinite, Intercalation, Lanthanide, Luminescence.

# OBJETIVOS

## General

Sintetizar polvos luminiscentes base caolín, funcionalizados con DMSO y 1MI, dopados con Eu y Dy, que sirvan de materia prima con posibles aplicaciones para compósitos, recubrimientos o geopolímeros.

## Específicos

- Caracterizar el caolín por medio de las técnicas de espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR), difracción de rayos X (DRX) para identificar fases características del caolín, y microscopía electrónica de barrido (MEB) para identificar la morfología de las partículas del material.
- Realizar pruebas preliminares de intercalación: secado y homogeneizado de la caolinita.
- Realizar proceso de intercalado de caolinita con DMSO (K-DM).
- Efectuar proceso de intercalado de la caolinita con 1MI (K-1MI).
- Finalizar el proceso de acoplamiento de la superficie con Eu y Dy.
- Evaluar los cambios en el caolín, posterior al proceso de intercalación, mediante las técnicas de FTIR, DRX y MEB.
- Determinar las propiedades ópticas de los polvos luminiscentes, por medio de la técnica de espectrofluorimetría, así como también el uso de un espectrómetro para exposición previa del material a luz ultravioleta (LED).
- Procesar, analizar, comparar y discutir los resultados obtenidos.

# ÍNDICE

1	INTRODUCCIÓN .....	1
1.1	Generalidades .....	1
1.2	Antecedentes y estado del arte .....	4
1.3	Planteamiento del problema .....	7
1.4	Justificación .....	8
2	ASPECTOS TEÓRICOS .....	10
2.1	Caolinita .....	10
2.2	Funcionalización .....	11
2.2.1	Dimetilsulfóxido .....	13
2.2.2	Imidazol .....	13
2.3	Lantánidos .....	13
2.3.1	Propiedades químicas de los lantánidos .....	14
2.3.2	Propiedades del Europio .....	15
2.3.3	Propiedades del Disproseo .....	16
2.4	Luminiscencia .....	17
2.4.1	Fluorescencia .....	17
2.4.2	Fosforescencia .....	18
2.4.3	Luminiscencia de los lantánidos .....	18
2.5	Propiedades ópticas .....	20
2.6	Técnicas de Caracterización .....	21
2.6.1	Fluorescencia de rayos X .....	21
2.6.2	Difracción de rayos X .....	22
2.6.3	Espectroscopía de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR) .....	22

2.6.4	Análisis termogravimétrico con calorimetría diferencial de barrido (TGA/DSC).....	23
2.6.5	Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).....	24
2.6.6	Medición de las propiedades fotoluminiscentes.....	25
2.6.7	Reflectancia y absorbancia en estado sólido (polvo).....	27
3	METODOLOGÍA.....	28
3.1	Material y equipo menor .....	28
3.2	Experimentación .....	28
3.2.1	Pruebas preliminares.....	28
3.2.2	Proceso de Intercalación del caolín con DMSO.....	29
3.2.3	Proceso de funcionalización.....	29
3.2.4	Dopado con Eu y Dy del caolín intercalado (K-DM), previamente funcionalizado con 1MI-2AC (K-1MI) .....	29
3.3	Nomenclatura de las muestras.....	32
3.4	Técnicas de Caracterización.....	32
3.4.1	Fluorescencia de rayos X.....	32
3.4.2	Difracción de rayos X.....	32
3.4.3	Espectroscopía de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR).....	33
3.4.4	Análisis termogravimétrico con calorimetría diferencial de barrido (TGA/DSC).....	34
3.4.5	Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).....	35
3.5	Propiedades Ópticas .....	36
3.5.1	Medición de las propiedades fotoluminiscentes.....	36
3.5.2	Reflectancia y absorbancia en estado sólido (polvo).....	37
4	RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	38

4.1	Caracterización de los materiales.....	38
4.1.1	Fluorescencia de rayos X (FRX).....	38
4.1.2	Difracción de rayos X.....	38
4.1.3	Espectroscopía de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR).....	41
4.1.4	Análisis termogravimétrico con calorimetría diferencial de barrido (TGA/DSC).....	42
4.1.5	Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).....	43
4.1.6	Análisis por dispersión de energía de rayos X (EDX).....	46
4.2	Propiedades Ópticas.....	48
4.2.1	Medición de las propiedades fotoluminiscentes.....	48
4.2.2	Reflectancia y absorbancia en estado sólido (polvo).....	52
5	CONCLUSIONES.....	54
6	BIBLIOGRAFÍA.....	55
7	ANEXOS.....	68

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Configuración electrónica de lantánidos determinada por Ganjali et. al. [69].....	14
Tabla 2. Identificación de muestras .....	32
Tabla 3. Composición química de la caolinita.....	38

# ÍNDICE DE FIGURAS

Fig. 1. Esquema representativo de intercalación. [41].....	6
Fig. 2. Reacciones entre las capas dependiendo del tipo de arcilla mineral [59], [60].....	12
Fig. 3. Efecto antena. A= absorción, F= fluorescencia, P= fosforescencia, CIS= cruce intersistema, TE= transferencia de energía, EL= emisión de lantánido [88]. .....	19
Fig. 4. Diagrama esquemático del Espectrómetro de fluorescencia FS5-MCS, reimpresso de la guía del usuario FS5 [104]. .....	26
Fig. 5. Proceso metodológico para la obtención de polvos luminiscentes. ....	30
Fig. 6. Proceso de trabajo en laboratorio. ....	31
Fig. 7. Difractómetro de rayos X marca Brucker D2 Phaser. ....	33
Fig. 8. Espectrofotómetro FTIR Cary 670. ....	34
Fig. 9. Analizador térmico. ....	34
Fig. 10. Equipo MEB modelo JSM-7800F de Jeol. ....	35
Fig. 11. Espectrómetro de fluorescencia FS5-MCS. ....	36
Fig. 12. Espectrofotómetro Cary 5000 UV-Vis-NIR. ....	37
Fig. 13. Espectro DRX de K y K-DM. Q: cuarzo; K: caolinita. ....	39
Fig. 14. Espectro DRX de todas las muestras analizadas. Q: cuarzo; K: caolinita. ....	40
Fig. 15. Imagen obtenida con software Diamond, de caolinita identificada en software Match! .....	40
Fig. 16. Espectro FTIR de K y K-DM .....	41
Fig. 17. Curvas de TGA. ....	42
Fig. 18. Curvas DSC. ....	43

Fig. 19. Micrografías MEB del material de partida, caolinita K, a) 5000X, b) 25,000X.....	44
Fig. 20. Micrografías MEB K-DM. c) 5000X, d) 25,000X.....	44
Fig. 21. Micrografías MEB K-DM-1MI-2AC, e) 5000X, f) 25,000X .....	45
Fig. 22. Micrografías MEB de K-DM-1MI-EuCl, g) 5000X, h) 25,000X .....	45
Fig. 23. Micrografías MEB de K-DM-1MI-DyCl, i) 5000X, j) 25,000X .....	46
Fig. 24. Análisis químico K-Caolinita	
K-DM.....	46
Fig. 25. Análisis químico	
K-DM.....	46
Fig. 26. Análisis químico K-1MI-DyCl.....	47
Fig. 27. Análisis químico K-1MI-EuCl .....	47
Fig. 28. Espectros de emisión de K-1MI, K-1MI-EuCl y K-1MI-DyCl. ....	49
Fig. 29. Espectros de emisión de K-1MI-EuCl, K-1MI-DyCl, K-DM-DyCl y K-DyCl.....	50
Fig. 30. Espectros de emisión de K-DM-1MI-EuCl, K-DM-1MI-DyCl, K-DM-EuCl y K-EuCl.....	50
Fig. 31. Espectros de excitación de K, K-DM, K-1MI, K-1MI-EuCl y K-1MI-DyCl.....	51
Fig. 32. Espectros de reflectancia de K, K-DM, K-1MI, K-1MI-EuCl y K-1MI-DyCl.....	52
Fig. 33. Espectros de absorbancia de K, K-DM, K-1MI, K-1MI-EuCl y K-1MI-DyCl.....	53

# 1 INTRODUCCIÓN

## 1.1 Generalidades

La arcilla ha sido conocida y utilizada por el ser humano desde la antigüedad, y se ha vuelto indispensable para la vida moderna, puesto que es el material de muchos tipos de cerámica, como la porcelana, los ladrillos, los azulejos y los artículos sanitarios, y también es el ingrediente básico de plásticos, papel, pinturas, caucho y cosméticos [1], [2].

El caolín es un silicato de aluminio hidratado, que se forma por alteración hidrotermal y atmosférica de feldspatos. Las arcillas con una alta concentración del mineral caolinita se denominan caolín  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$  [3], la cual es una fase mineral que está presente en el caolín como componente mayoritario. Una de sus características principales y que es de gran interés para su estudio, es porque está estratificada en capas laminares formadas por tetraedros de  $\text{SiO}_4$  también denominado siloxano, con óxidos en su superficie y octaedros de  $\text{AlO}_2\text{OH}_4$  con grupos hidroxilos en la superficie intercalada, lo que les proporciona espacios donde pueden acoplarse diferentes especies; estas capas interactúan cara a cara formando estructuras en un rango de espesor entre 40-100 nm [4]. Las capas son dipolares y no tienen plano de simetría; debido a esta característica son capaces de intercambiar iones, lo cual permite la funcionalización entre estos espacios [5]–[7], así como intercalar directamente diversos compuestos químicos, como acetato de potasio, acetato de amonio, Nmetilformamida (NMF), formamida (F), urea (U), dimetilsulfóxido (DMSO) [1], [8].

Las moléculas orgánicas pueden entrar en el espacio intercalar de la caolinita (K) durante la intercalación, rompiendo los enlaces de hidrógeno que, de otro modo, mantendrían unidas las capas de K. Algunos complejos importantes para determinar la reactividad de la K son K-U, K-DMSO, K-F y K-NMF. Estos compuestos también tienen una estructura bien identificada, morfología y la capacidad de introducir moléculas orgánicas no reactivas adicionales en la región entre capas[9]–[11].

Las características ópticas de los complejos de lantánidos luminiscentes, como las líneas de

emisión nítidas, los tiempos de decaimiento prolongados y el gran desplazamiento de Stokes, suelen estar presentes en estos materiales, junto con las ventajas de las matrices, como una buena estabilidad, transparencia óptica, tamaño y morfología sintonizables, funcionalidad superficial sencilla, etc. [12]–[15].

La familia de los 15 elementos lantánidos químicamente relacionados, desde el lantano (La) hasta el lutecio (Lu), se distingue por el llenado creciente de los orbitales 4f. El término "tierras raras" se utiliza para describir tanto los elementos lantánidos como el itrio (Y), que está constantemente presente en la naturaleza junto con los lantánidos [16]. En los últimos años se ha observado un aumento del interés por los complejos de lantánidos debido a sus características fotofísicas distintivas, que incluyen fuertes desplazamientos de Stokes, un ancho de banda limitado, largos tiempos de vida radiactivos y elevados rendimientos cuánticos de luminiscencia [17], [18].

Los iones lantánidos han sido objeto de investigación en aplicaciones luminiscentes durante muchos años debido a su configuración electrónica  $[Xe] 4f$ , la capa 4f está protegida por orbitales 5s y 5p llenos, que proporciona configuraciones estables a los cationes de tierras raras, lo que da como resultado propiedades magnéticas y espectroscópicas únicas [19]. El estado de oxidación trivalente es el más estable para la mayoría de los cationes lantánidos, y sus números de coordinación van desde el 6 hasta el 12. Todos los lantánidos trivalentes se clasifican como ácidos duros de Pearson, por lo que se unen a bases duras donde el átomo donante es altamente electronegativo y tiene baja polarizabilidad, como el nitrógeno, el oxígeno y el azufre [20]. Con el fin de combinar la rigidez estructural y la estabilidad térmica de los materiales inorgánicos con la flexibilidad de los compuestos orgánicos, en las últimas décadas se han realizado importantes investigaciones en química de materiales sobre la creación de materiales orgánico-inorgánicos con iones lantánidos para fines luminiscentes [21].

Los compuestos de metales de tierras raras tienen una baja eficiencia de luminiscencia de excitación directa debido a la baja absorbancia molar, a la baja concentración de iones y a la regla de selección de paridad, que prohíbe estas transiciones que pueden ser  $10^6$  veces más débiles que las transiciones permitidas [22]; por ello, estos iones necesitan un ligando que

tenga una gran capacidad de absorción de energía para transferirla al ion. El "efecto antena" es el nombre que recibe este fenómeno [23] y debido a este efecto pueden diseñarse materiales altamente luminiscentes mediante estrategias que aprovechen la alta absorbancia molar de algunos ligandos orgánicos, con una selección adecuada que garantice su eficacia como sensibilizadores de la luminiscencia [24].

Debido a sus cualidades distintivas, como la fuerte absorción de luz, la excelente pureza del color, el alto brillo y la larga vida útil de la luminiscencia, los complejos de lantánidos ofrecen una amplia gama de perspectivas de aplicación en diversos campos. En iluminación de estado sólido, conversión y almacenamiento de energía luminosa, imágenes biológicas y detección, dispositivos ópticos de telecomunicaciones, y otras aplicaciones, existe un gran potencial [25]–[28].

Las propiedades espectroscópicas de los complejos formados entre iones lantánidos y ligandos orgánicos permiten una gran cantidad de aplicaciones, tales como: sensores luminiscentes, láseres, fibras ópticas, y materiales electroluminiscentes. En estos materiales, los ligandos orgánicos incrementan la absorción de energía (efecto antena), sin embargo, los complejos aislados exhiben menor estabilidad térmica y estabilidad química, lo que indica la necesidad de apoyarlos en matrices inorgánicas [21], [29].

Debido a esto, los científicos alrededor del mundo progresivamente han puesto su atención en las propiedades y la funcionalidad únicas de materiales híbridos, obtenidos mediante la modificación de la superficie de la arcilla. Recientemente, matrices inorgánicas como las zeolitas, la sílice, la Titania, alúmina y arcillas naturales o sintéticas, como la caolinita, montmorillonita, hectorita, laponita y saponita, se han combinado con compuestos orgánicos como aminoalcoholes, polialcoholes, polímeros alcóxidos, ácidos carboxílicos de piridina, porfirinas, etc., para desarrollar híbridos orgánicos-inorgánicos, materiales compuestos y nanocompuestos [21].

## 1.2 Antecedentes y estado del arte

Los primeros estudios que informaban de la intercalación de compuestos orgánicos en la caolinita aparecieron en la década de 1960; desde ese tiempo se han logrado muchos avances en este campo. Se trata principalmente del dominio y el control de los procesos de intercalación, con la elucidación de diversas interacciones estructurales entre los compuestos intercalados y las funcionalidades de los espacios intercalados, así como el injerto covalente de una variedad de compuestos en las superficies internas; estos compuestos intercalados propiciaron el desarrollo de nuevos materiales nanohíbridos con potenciales aplicaciones en diversas áreas de investigación como nanocompuestos de polímeros de arcilla, adsorbentes sensores electroquímicos o catalizadores, entre otros [30]. Los principios básicos de la intercalación de caolinita fueron reportados por Lagaly en 1984 [8].

Algunos compuestos, como la formamida, hidracina, acetato de potasio, dimetil sulfóxido (DMSO) y urea, se intercalan directamente entre la caolinita al entrar en contacto con esta arcilla. La tasa de intercalación o proporción de laminillas separadas (relación de intercalación) en un tiempo determinado aumenta con la temperatura o la adición de agua a la solución que contiene el grupo funcional por intercalar [31].

Detellier et al. introduciendo diversos alcoholes y aminoalcoholes en la zona interplanar de la caolinita, se crearon varios materiales híbridos orgánico-inorgánicos en diferentes investigaciones (1993-2005) [32]–[35].

Tunney (1996) demostró que era posible modificar las capas intermedias de caolinita con metanol expandiendo primero las intercapas con DMSO o NMF y tratándolas posteriormente a altas temperaturas (>200 °C) [36].

Detellier et al. informaron del injerto con metanol [36], aminoetanol [33], etilenglicol [32], [37], D-sorbitol y adonitol [34] utilizando caolinita-N-metilformamida y de intercalación caolinita-dimetilsulfóxido como intermedios [5].

Murakami et al. (2004) reportaron los resultados de la caolinita modificada con metoxi y butanodiolos [5].

Mbey et al. (2013) estudiaron el desplazamiento del DMSO intercalado por acetato de etilo y acetato de amonio, para simular las interacciones con la matriz polimérica, además este estudio muestra el efecto de debilitamiento de la intercalación de DMSO en la caolinita y señala los beneficios que podrían derivarse del desplazamiento de DMSO como vía para la fabricación de compósitos. Así mismo, al estudiar los parámetros de reacción determinan que, el éxito de la intercalación de caolinita con urea, DMSO y N-metilformamida, dependen en gran medida a la temperatura de envejecimiento. Derivado de lo anterior establecen que, el calentamiento de los compuestos a una temperatura superior a la temperatura ambiente (60 u 80 °C) permite completar la intercalación en poco tiempo, mientras que a temperatura ambiente la intercalación máxima puede tardar diez veces más [38].

Zhang et al. (2015) realizaron simulación dinámica molecular del complejo caolinita-DMSO, lo que proporcionó una visión directa de la estructura de capas del DMSO intercalado y de la interacción cuantificada de enlaces de hidrógeno entre la superficie interna de la caolinita y el DMSO; la simulación confirmó la disposición monocapa del DMSO entre las capas de caolinita deducida a partir del aumento del espacio basal de la caolinita tras la intercalación, y observaron una orientación uniforme del DMSO en el espacio entre capas de la caolinita, en la que el DMSO adoptó una disposición paralela a la superficie basal de la caolinita, con sus grupos metilo dispuestos cerca del plano medio entre capas, y los átomos de oxígeno apuntando uniformemente a la superficie octaédrica de la alúmina [39].

Jia et al. (2016) proponen un método sencillo para fabricar nanocompuestos de polímeros de lantánidos en una matriz de arcilla, que fueron sometidos a pruebas para comprobar sus cualidades luminiscentes y su posible uso en la obtención de imágenes biológicas. La obtención de estos materiales presenta ventajas como su bajo coste, gran estabilidad en suspensión, baja citotoxicidad, emisión eficiente, larga vida útil de la luminiscencia, altos rendimientos cuánticos y mayor estabilidad de la fotoluminiscencia. Además, los científicos descubrieron que estas cualidades hacían que las nanopartículas producidas resultaran intrigantes en usos que incluían la focalización en células cancerosas y los sistemas de administración de fármacos [40].

De Araujo et al. 2017 funcionalizaron caolinita con ligandos de ácido dipicolínico (DPA) y

en una primera fase la caolinita fue intercalada con DMSO para obtener materiales híbridos orgánico-inorgánicos. Una vez funcionalizada e inmobilizada la superficie de las capas de la caolinita reportaron que los ligandos se coordinaron eficazmente con los cationes  $\text{Eu}^{3+}$  y  $\text{Tb}^{3+}$ . Así, el acoplamiento del ligando en la matriz seguido de la coordinación con los cationes lantánidos proporcionó materiales altamente luminiscentes con una estabilidad térmica mejorada en comparación con los complejos aislados. Los complejos encontrados en el espacio intercalado de la caolinita mostraron una elevada eficiencia cuántica, superior a la mayoría de los materiales híbridos estudiados en la bibliografía, de acuerdo con las propiedades fotofísicas de los materiales híbridos (intensidad de la emisión de luminiscencia, tiempo de vida, y también el número de moléculas de agua coordinadas al ion emisor) [41]. En la Fig. 1 se muestra esquema representativo de intercalación.

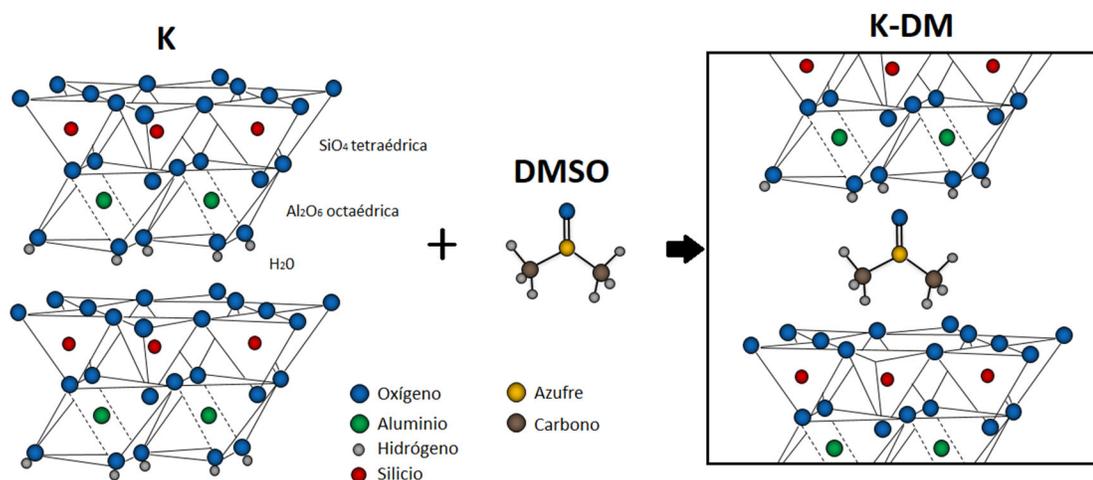


Fig. 1. Esquema representativo de intercalación. [41]

Wei et al. (2018) presentan una visión exhaustiva de los avances actuales en el estudio de materiales luminosos híbridos orgánico-inorgánicos que contienen complejos de lantánidos en arcillas sintéticas. También informan sobre una variedad de materiales luminiscentes, entre los que se incluyen polvos, hidrogeles (autocurables), recubrimientos finos soportados, materiales autónomos y flexibles, y suspensiones transparentes de la arcilla sintética en una solución acuosa, lo que amplía y abre una gran variedad de aplicaciones [42].

Mako et al. (2019) utilizaron la homogeneización directa, encontrando que este método era fácil y útil para preparar complejos caolín-urea y caolín-DMSO y observaron que el envejecimiento, la temperatura y el tiempo, son los factores que más influyen en la intercalación por homogeneización del caolín [43].

De Araujo et al. (2020) experimentaron tres rutas diferentes para funcionalizar caolinita y posteriormente acoplar  $\text{Eu}^{3+}$ , estudiaron las propiedades fotoluminiscentes de los sólidos obtenidos, propusieron una nueva ruta y reportaron que al menos una de la tres (ruta no convencional) era adecuada para la química verde, de bajo costo y fácilmente reproducible [44].

Qiao et al. (2020) intercalaron caolinita vía paso a paso con DMSO y N-metil imidazol (NMI) y obtuvieron dos materiales con complejos de  $\text{Eu}^{3+}$  y  $\text{Tb}^{3+}$  como material de partida para obtener un recubrimiento con propiedades fotoluminiscentes [45].

Dou W. et al. (2022) propusieron un nuevo método para mejorar el rendimiento de adsorción de La(III) e Y(III), pre intercalaron las capas de la caolinita con dimetilsulfóxido (DMSO) y mediante la generación de gas con ácido oxálico se ampliaron y exfoliaron las capas, lo que resultó beneficioso para mejorar el proceso de adsorción [46].

### **1.3 Planteamiento del problema**

La producción de materiales sintéticos como los polímeros, requiere una gran cantidad de productos químicos; por lo tanto, esto crea problemas relacionados con la contaminación y la gestión de los recursos naturales. En la naturaleza se encuentran abundantes minerales que implican un bajo costo de producción para utilizarse como materiales de partida o como sustratos para minimizar los impactos ambientales asociados.

En los últimos años se han presentado cambios climáticos alarmantes que, en parte se atribuyen a las altas emisiones de  $\text{CO}_2$  a la atmósfera, por lo que es urgente promover un alto uso de materiales de desecho, y buscar alternativas a estos que representen una menor contaminación ambiental. Una posible solución es desarrollar materiales basados en recursos

geológicos, con base en la alta disponibilidad de materia prima geológica en México y todo el mundo [47]. También se debe considerar dentro de la síntesis procesos con bajo consumo de energía y de bajo costo que le den al nuevo material características sustentables.

A pesar de existir numerosas investigaciones sobre el intercalado de caolinita con DMSO, se encontraron pocas investigaciones en la literatura disponible sobre el acoplamiento de la superficie funcionalizada con elementos como el Dy, lo cual le da al material potencial para ser utilizado como materia prima para la obtención de compósitos, recubrimientos o geopolímeros con propiedades luminiscentes.

## **1.4 Justificación**

Los recursos mundiales de todas las arcillas son extremadamente grandes. Entre los distintos tipos de arcillas, la producción minera mundial de caolín en 2016 fue de 37.0 Mt; la mayor arcilla extraída [2], [6], [21]. “En 2019 la producción nacional de caolín fue de 122 mil toneladas, las principales entidades productoras de caolín son: Chihuahua (62%), Querétaro (24%) y Guanajuato (8%). Los depósitos de caolín en México son muy irregulares, varían en calidad, tienen un tamaño muy desigual y contienen impurezas como óxido de hierro, cuarzo y sílice. Se utiliza principalmente en las industrias del cemento, pintura, cerámica, papel y caucho” [48].

El caolín tiene un brillante potencial de uso en aplicaciones no tradicionales de alto valor añadido, debido a su componente principal, la especie mineral caolinita, que tiene una estructura química que permite su funcionalización, dando lugar a una variedad de aplicaciones potenciales [1], [2]. La intercalación de moléculas de interés farmacológico demostró el potencial de la caolinita para actuar como agente de liberación lenta de fármacos, y la intercalación de polímeros dio lugar a la creación de nanocompuestos intercalados. La intercalación de líquidos iónicos dio lugar a materiales con propiedades de conductividad iónica en el estado sólido [2].

La caolinita funcionalizada da lugar a prometedores híbridos orgánico-inorgánicos [30]. En la literatura estudiada se ha encontrado que los complejos de caolinita-lantánido pueden obtenerse fácilmente a través de rutas sintéticas simples, reproducibles y factibles por su bajo costo, no son tóxicos, son libres de contaminación y con alta eficiencia, además de aportar un alto valor agregado por sus propiedades fotofísicas [41], [44].

Resulta importante para la ciencia el proveer un material que reduzca la energía empleada, el costo y el tiempo en los procesos de producción de materiales fotoluminiscentes. Por lo que el propósito principal es obtener materiales que ya están funcionalizados con los elementos lantánidos (Eu y Dy) y que sirvan de material de partida para diversos materiales y aplicaciones aprovechando el caolín con esta finalidad, el cual existe en abundancia en el país.

## 2 ASPECTOS TEÓRICOS

### 2.1 Caolinita

La caolinita es uno de los minerales arcillosos industriales más importantes, consume millones de toneladas en todo el mundo cada año y se utiliza en una amplia gama de la industria. Tradicionalmente, sus usos más importantes han sido en la industria papelera y cerámica[30].

Es un mineral arcilloso de tipo 1:1 compuesto por láminas tetraédricas de  $\text{SiO}_4$  y láminas octaédricas de  $\text{AlO}_2\text{OH}_4$  [49], unidas entre sí mediante enlaces de hidrógeno. Las láminas octaédricas tienen grupos hidroxilo en la superficie de la capa intermedia, mientras que las láminas tetraédricas tienen superficies de óxido, lo que proporciona un entorno asimétrico. Este espacio único entre capas es interesante porque pueden albergarse diferentes especies entre capas[5], [7].

La caolinita suele ser blanca, pero puede contener impurezas de color rojo, marrón o azul. Es un mineral con excelente aislamiento eléctrico, fuerte adsorción de iones, débil intercambio de cationes, buena plasticidad, alta adherencia, resistencia a ácidos y álcalis, buena sinterización y alta resistencia al fuego. La fuerte energía de cohesión podría proceder de los enlaces de hidrógeno que se forman entre las capas vecinas debido a la simetría del área entre las capas de caolinita [50].

La caolinita por sí misma presenta limitaciones en diversas aplicaciones, tales como: baja capacidad de intercambio iónico, debido a que tiene pocas sustituciones isomórficas en los sitios octaédricos y tetraédricos, los cuales crean déficit de cargas [51]; el espacio intercapas es limitado y esto dificulta la intercalación de especies químicas [52]; también tiene una propensión significativa a agregarse, y se culpa de ello a la baja área específica de esta formación estructural [53].

La caolinita por estas limitaciones y como se ha encontrado su uso más común es el de relleno y para obtención del metacaolín que es el proceso de calcinación de la caolinita y las

propiedades de este material aumenta potencialmente sus aplicaciones en muchas industrias como la cosmética, la del cemento, etc.

Sin embargo, es importante mencionar que diversos autores coinciden en que, en la modificación estructural, sobre todo en las capas internas de la caolinita son estrategias de que aumentan las posibilidades de aplicación; Kedzo en el 2019 menciona tres principales categorías como estrategias de modificación, las cuales son: intercalación, inserción y exfoliación [54].

De acuerdo con el Manual de la Ciencia de Arcillas [55] las propiedades superficiales de las arcillas minerales de dependen de muchos factores incluyendo la composición química, la naturaleza de los átomos de la superficie, principalmente los oxígenos y los hidrógenos su medida y su tipo de carga y el tipo de cationes intercambiables.

En la caolinita los átomos de superficie han sido ampliamente estudiados sobre todo en su tipo y cargas, ya que su superficie está constituida por átomos de oxígeno al lado de átomos de silicio de la capa y por grupos OH desde los octaedros de aluminio. Del estudio de las propiedades de superficie de las arcillas se deriva lo siguiente en forma general; en la ausencia de sustituciones isomórficas y defectos de sitio, la superficie de la arcilla mineral está compuesta por átomos de oxígeno rodeando al silicio en un enlace tipo Si-O, que está considerado del tipo covalente y con una superficie hidrofóbica. La hidrofiliidad es introducida por la sustitución isomórfica, la cual es inducida por la presencia de cationes intercambiables, que son hidrofílicos y que se polarizan en la superficie de los átomos de oxígeno [56].

## **2.2 Funcionalización**

La funcionalización se refiere a la adición de grupos funcionales a un compuesto mediante síntesis química para oxidar su superficie y facilitar la incorporación de otras moléculas. En la ciencia de los materiales la funcionalización se emplea para conseguir las propiedades

superficiales deseadas [57], [58]; por condensación interplanar o superficial del aluminol (Al-OH) que se encuentra en la caolinita con los grupos OH de la molécula intercalante, suelen formarse enlaces covalentes durante la funcionalización de los caolines [32]–[35], [59]. Las sustancias que son más utilizadas para llevar a cabo la expansión del espacio interplanar de las arcillas laminares o estratificadas son N-metilformamida (NMF) y el dimetilsulfóxido (DMSO); estas sustancias logran la preparación de la superficie, lo cual se denomina intercalado con el propósito de acoplar moléculas, por lo general orgánicas. El DMSO se ha usado ampliamente como precursor en materiales que no pueden ser intercalados directamente, como el caolín y otras arcillas laminares [32], [33], [37].

De acuerdo con el diagrama definido por Jasmund y Lagaly en 1993 y 2013 [59], [60], proceso de intercalación, denominado así porque determinadas especies de caolinita adsorben tipos particulares de compuestos orgánicos entre sus capas, se ve facilitado por la forma en que están dispuestas las capas que componen la caolinita, el cual se puede apreciar en la Fig. 2.

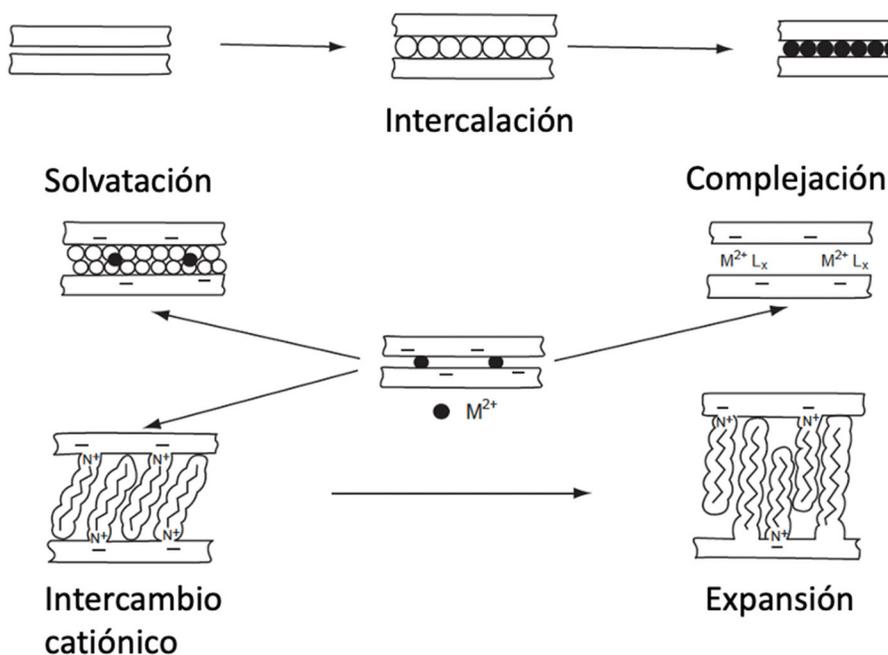


Fig. 2. Reacciones entre las capas dependiendo del tipo de arcilla mineral [59], [60].

### **2.2.1 Dimetilsulfóxido**

El dimetilsulfóxido (DMSO) es una molécula orgánica altamente polar, y esto le permite intercalarse entre las capas de la caolinita, rompiendo los enlaces de hidrógeno que mantienen unidas las capas de la caolinita [61]. Uno de los motivos por los que el DMSO es tan utilizado, radica en el éxito logrado al separar ampliamente las capas de caolinita posterior a su intercalación, lo que ha sido reportado ampliamente [39], [41], [43], [62]. En esta técnica, se utiliza DMSO para poder incorporar sales adicionales entre las capas de caolinita [63], [64].

### **2.2.2 Imidazol**

El imidazol y sus derivados han conseguido gran atención debido a sus propiedades catalíticas, además puede funcionar como donante o receptor de enlaces de hidrógeno en las inter capas de la caolinita [30], además, es una opción excelente para su uso en procedimientos de intercalación de caolinita, que podrían emplearse en procesos industriales, debido a su baja toxicidad y a su gran estabilidad en condiciones atmosféricas [15], [26], [65]

## **2.3 Lantánidos**

Los elementos de tierras raras, también denominados lantánidos (La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb y Lu). Los átomos de todas las especies tienen la misma disposición de electrones de valencia en la capa más externa, pero cuando el número atómico aumenta, los orbitales 4f acaban llenándose. Existen varios elementos con características físicas y químicas muy comparables como resultado de la exploración de los orbitales 4f. El llamado "encogimiento de los lantánidos", en el que el radio iónico desciende gradualmente de  $\text{La}^{3+}$  (1,06 Å) a  $\text{Lu}^{3+}$  (0,85 Å), es otro resultado comparable [66], [67].

En las últimas décadas los lantánidos se han convertido en elementos esenciales muy importantes para nuestra vida cotidiana debido a sus propiedades magnéticas, fosforescentes

y catalíticas únicas. Estos elementos son primordiales para la generación de nuevas tecnologías, ya que son empleados en diversas áreas y tienen variadas aplicaciones, tales como; teléfonos celulares, baterías recargables, computadoras, televisores, lámparas fluorescentes (CFL), diodos emisores de luz (LED), aleaciones metálicas, pigmentos cerámicos, imanes, máquinas de rayos X, imágenes de medicina nuclear, etc.[68].

### 2.3.1 Propiedades químicas de los lantánidos

Ganjali et al. en el 2016, determinaron experimentalmente la configuración electrónica de los lantánidos mediante el estudio de líneas espectrales de emisión, y se concluyó que las propiedades similares de estos elementos se deben esencialmente a que la mayoría de los elementos del quinto y sexto nivel de energía contienen el mismo número de electrones [69].

*Tabla 1. Configuración electrónica de lantánidos determinada por Ganjali et. al. [69].*

Símbolo	Número atómico	Masa atómica	No. de isótopos estables	Idealizado	Observado	Electrón no apareado en iones 3+
La	57	138.9	139	5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	0
Ce	58	140.1	136,138,142	4f <sup>1</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	4f <sup>1</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	1
Pr	59	140.9	141	4f <sup>2</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	4f <sup>3</sup> 6s <sup>2</sup>	2
Nd	60	144.2	142,143,145	4f <sup>2</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	4f <sup>4</sup> 6s <sup>2</sup>	3
Pm	61	145.0	145	4f <sup>4</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	4f <sup>5</sup> 6s <sup>2</sup>	4
Sm	62	150.4	144,149,150,154	4f <sup>5</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	4f <sup>6</sup> 6s <sup>2</sup>	5
Eu	63	151.9	151,153	4f <sup>6</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	4f <sup>7</sup> 6s <sup>2</sup>	6
Gd	64	157.3	154-158,160	4f <sup>7</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	4f <sup>7</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	7
Tb	65	158.9	159	4f <sup>8</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	4f <sup>9</sup> 6s <sup>2</sup> or 4f <sup>8</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	6
Dy	66	162.5	156, 160-164	4f <sup>9</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	4f <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup>	5
Ho	67	164.9	165	4f <sup>10</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	4f <sup>11</sup> 6s <sup>2</sup>	4
Er	68	167.3	162-168,170	4f <sup>11</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	4f <sup>12</sup> 6s <sup>2</sup>	3
Tm	69	168.9	169	4f <sup>12</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	4f <sup>13</sup> 6s <sup>2</sup>	2
Yb	70	173.0	168, 170-174	4f <sup>13</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	4f <sup>14</sup> 6s <sup>2</sup>	1
Lu	71	174.9	175	4f <sup>14</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	4f <sup>14</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	0

### 2.3.2 Propiedades del Europio

El europio es un elemento químico perteneciente al grupo de los lantánidos, con número atómico 63 y se encuentra en el periodo 6 de la tabla periódica. Una de las propiedades más interesantes del europio es su radioactividad. Aunque no es un material muy radiactivo, su radioactividad es suficiente para producir una luz brillante cuando se expone a un material de alto voltaje. Es un metal de apariencia blanquecino plateado, es el más reactivo de todas las tierras raras, se empaña rápidamente, se oxida con el oxígeno de la atmósfera para formar  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  y al contacto con el agua se produce hidróxido  $\text{Eu}(\text{OH})_3$  [70].

Otra propiedad importante del europio es su capacidad para mantener una elevada conductividad eléctrica. Esta propiedad es esencial para su uso en aplicaciones tecnológicas, como la fabricación de dispositivos electrónicos y las baterías recargables. Además, el europio es muy resistente a la corrosión y no se deforma fácilmente, lo que lo hace ideal para su uso en entornos corrosivos. El europio también es conocido por su capacidad para emitir luz de manera constante cuando se expone a una fuente de luz. Esta propiedad se utiliza en aplicaciones tecnológicas como las lámparas de luz roja y verde para televisores y proyectores de cine. Además, el europio es capaz de emitir luz con una longitud de onda específica, lo que lo hace ideal para su uso en la fabricación de dispositivos optoelectrónicos. Es uno de los lantánidos más interesantes especialmente en su estado de oxidación +3. Sus compuestos tienen varias propiedades y aplicaciones importantes. Debido a la estrecha transición f-f, se puede lograr una buena sensibilización de la luminiscencia  $\text{Eu}^{3+}$  a través del efecto antena. En los últimos años ha aumentado considerablemente el número de investigaciones dedicadas a compuestos de europio debido a sus propiedades luminiscentes. Una de las propiedades más importantes de este elemento es su emisión de luz con la que se logran los colores más puros, para el  $\text{Eu}^{2+}$  se obtiene el azul y el rojo en el caso de  $\text{Eu}^{3+}$  [71]–[76].

Los billetes de euro se imprimen con europio. Ya que brillan en rojo bajo la luz ultravioleta las falsificaciones pueden identificarse en ausencia de esta luz roja. Al equilibrar la luz azul (fría) con algo de luz roja (cálida), las lámparas de bajo consumo con europio proporcionan

una luz más natural. El europio es muy útil para las barras de control de los reactores nucleares, ya que absorbe los neutrones con gran eficacia. Una sustancia láser está hecha de resina de europio. También se fabrican con él buenas aleaciones superconductoras [77].

### **2.3.3 Propiedades del Disproso**

Es otro elemento químico que pertenece al grupo de las tierras raras, con número atómico 66 y símbolo Dy, su nombre proviene de la palabra griega "dysprositos", que significa difícil de encontrar y hace honor a su nombre[78]. Una de las propiedades más notables del disproso es su alta densidad. Con una densidad de  $8.550 \text{ kg/m}^3$ , es uno de los metales más densos que existen. Esta densidad hace que sea útil en aplicaciones en las que se requiere un peso específico elevado, como en el fabrico de contrapesos para equipos de manutención. Además, el disproso es conocido por ser un excelente conductor de calor. De hecho, es uno de los mejores conductores de calor de entre todos los metales, lo que lo hace útil en aplicaciones en las que se requiere una buena conducción térmica, como en la fabricación de componentes para sistemas de refrigeración.

Otra propiedad importante del disproso es su alta resistencia a la corrosión. Es resistente a la oxidación y a la corrosión en la mayoría de los ambientes, lo que lo hace adecuado para su uso en ambientes corrosivos. Esta propiedad lo hace especialmente útil en aplicaciones marinas, donde la mayoría de los metales se corroen con facilidad.

El disproso puede encontrarse en los minerales monacita y bastnasita, al igual que muchos otros lantánidos. También puede encontrarse en proporciones traza en otros minerales, como la fergusonita y la xenotima. El intercambio iónico y la extracción con disolventes son métodos que pueden utilizarse para eliminarlo de estos minerales. Asimismo, se puede preparar reduciendo el trifluoruro de disproso con el mineral calcio. Es metálico plateado brillante, y tan blando que puede ser cortado con cuchillo. Poca cantidad de impurezas pueden afectar significativamente sus propiedades físicas [70]. El disproso metálico se evapora lentamente en el aire y se quema fácilmente para producir óxido de disproso (III), que es su estado de oxidación más estable [79].

El disprosio se utiliza combinado con otros elementos, para fabricar láseres comerciales y materiales de iluminación. Es poco utilizado como metal puro debido a que reacciona fácilmente con el aire y el agua. Se utiliza principalmente en aleaciones magnéticas de neodimio, puesto que presenta resistencia a la desmagnetización a altas temperaturas, esta propiedad es de gran valor para los imanes utilizados en motores de autos eléctricos y en los generadores de las turbinas eólicas. La sal de yoduro de disprosio es empleada en lámparas de descarga halógenas, ya que emite una luz blanca muy fuerte [68], [79].

## **2.4 Luminiscencia**

La luminiscencia es una propiedad que tienen algunos materiales de emitir luz o algún tipo de radiación después de haber absorbido energía [80]. Diferentes tipos de fuentes de energía, como la radiación electromagnética, los campos eléctricos, los rayos X y las partículas cargadas procedentes de la desintegración radiactiva, pueden producir luminiscencia. Dependiendo del tipo de fuente de excitación, la luminiscencia puede dividirse en varios grupos, cada uno de los cuales suele designarse con un prefijo. La luminiscencia se denomina fotoluminiscencia cuando es el resultado de una fotoexcitación [81]. Existen varios tipos de luminiscencia, incluyendo la fluorescencia, la fosforescencia, la triboluminiscencia, la termoluminiscencia, entre otros. Cada tipo de luminiscencia se produce de manera diferente y tiene aplicaciones distintas [82]. Dos tipos significativos de fotoluminiscencia que han recibido mucha atención en estudios recientes son la fluorescencia y la fosforescencia. Pueden separarse a partir del tiempo de decaimiento ( $\tau$ ). Cuando se retira la fuente de excitación, la fosforescencia decae durante un periodo de tiempo sustancialmente más largo ( $\tau > 0,1$  s) que la fluorescencia ( $\tau$  o 10 ms) [81].

### **2.4.1 Fluorescencia**

La fluorescencia es el tipo de luminiscencia más común y se produce cuando un material emite luz después de ser excitado por radiación ultravioleta. Esta luz emitida es de un color

distinto y generalmente más brillante que la radiación ultravioleta que lo excitó. La fluorescencia se utiliza en una amplia variedad de aplicaciones, incluyendo la identificación de materiales en el laboratorio, la detección de contaminación en alimentos y agua, la detección de enfermedades y la identificación de marcadores biológicos [83].

En un estado de singlete excitado, un electrón en el orbital excitado se aparea con un segundo electrón en el estado orbital fundamental (mediante espines opuestos). Por lo tanto, volver al estado fundamental está habilitado por giro y ocurre rápidamente mediante la emisión de fotones. La tasa de emisión de fluorescencia suele ser de  $10^8 \text{ s}^{-1}$ , por lo que la vida útil típica de la fluorescencia es cercana a los 10 ns ( $10 \times 10^{-9} \text{ s}$ ) [82].

### **2.4.2 Fosforescencia**

La fosforescencia es un tipo de luminiscencia en el que un material emite luz después de ser excitado, pero la luz emitida persiste por un período de tiempo más prolongado que en la fluorescencia. La fosforescencia se utiliza en aplicaciones como las pantallas de televisores y computadoras, las señales de tráfico y las luces de emergencia [84].

La fosforescencia es la emisión de luz de estados excitados triplete en los que los electrones de los orbitales excitados tienen la misma orientación de espín que los electrones del estado fundamental. La transición al estado fundamental está prohibida y la tasa de emisión es lenta ( $10^3 \text{ a } 10^0 \text{ s}^{-1}$ ), por lo que la vida útil de la fosforescencia suele ser de milisegundos a segundos. Después de la exposición, el fósforo emite luz durante varios minutos, mientras que el fósforo excitado vuelve lentamente al estado fundamental [82].

### **2.4.3 Luminiscencia de los lantánidos**

Existe una amplia gama y cantidad de publicaciones que hacen referencia a la luminiscencia de los elementos lantánidos, y se han mantenido vigentes dentro de la fotónica por sus excepcionales propiedades de sus iones [85], lo anterior debido a la característica única de que su extensión radial de sus orbitales 4f, siendo más pequeña que la expansión de las

subcapas 5s2 y 5p6 llenas [25].

Los complejos generados por la coordinación de ligandos orgánicos con una estructura conjugada entre iones  $\text{Ln}^{3+}$  emiten una luminiscencia significativa cuando se exponen a la luz ultravioleta, a este fenómeno se le conoce como fotoluminiscencia de complejos de lantánidos. El ligando transmite con éxito la energía de la región ultravioleta al ion  $\text{Ln}^{3+}$  central por el denominado "efecto antena", sensibilizando al ion  $\text{Ln}^{3+}$  para que emita luminiscencia [17], [19], [86], [87].

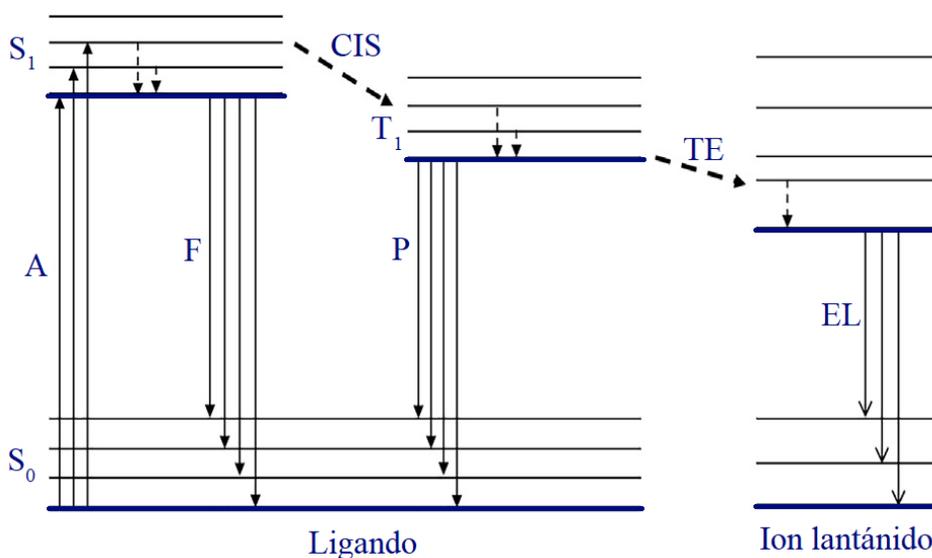


Fig. 3. Efecto antena. A= absorción, F= fluorescencia, P= fosforescencia, CIS= cruce intersistema, TE= transferencia de energía, EL= emisión de lantánido [88].

En la Fig.3 se muestra el método ampliamente reconocido de transferencia de energía de los ligandos orgánicos al ion  $\text{Ln}^{3+}$  central, consta de tres pasos [19], [88]:

1. Cuando se exponen a la luz ultravioleta, los ligandos orgánicos se excitan desde el estado sólido singlete  $S_0$  al estado excitado singlete  $S_1$  por absorción  $\pi \rightarrow \pi^*$  del ligando. La energía del estado excitado  $S_1$  puede volver al estado básico  $S_0$ , provocando la fluorescencia del ligando. También puede transferirse a través del cruce inter sistema (CIS) al estado triplete de menor excitación  $T_1$  de los ligandos.

2. La energía del estado excitado  $T_1$  puede transferirse al estado excitado del ion  $Ln^{3+}$  mediante la transición no radiativa o volver al estado básico del ion  $Ln^{3+}$  mediante la transición radiativa para producir fosforescencia.
3. El estado excitado del ion  $Ln^{3+}$  puede transferir energía del estado excitado superior al estado excitado inferior mediante la transición no radiativa.

En la mayoría de los casos, la fluorescencia y la fosforescencia de los ligandos no pueden verse debido a la eficiente transferencia de energía de los ligandos a los iones  $Ln^{3+}$ . El nivel de resonancia del ion  $Ln^{3+}$  y el estado triplete del ligando orgánico deben coincidir para que la transferencia intramolecular de energía sea eficaz en los complejos [19], [88]–[90].

## 2.5 Propiedades ópticas

El estudio de las propiedades ópticas de los materiales es fundamental en la investigación científica y tecnológica, ya que permite comprender y aprovechar los procesos de interacción de la luz con la materia. Las propiedades ópticas de un material se refieren a las características que determinan su comportamiento ante la luz, como su capacidad para reflejar, transmitir o absorber la luz. Entre las propiedades ópticas más importantes de los materiales se encuentran la refracción, la reflexión, la absorción y la transmisión. La refracción se refiere a la capacidad de un material para desviar la luz debido a su índice de refracción, que es una medida de la velocidad de la luz en un material. La reflexión se refiere a la capacidad de un material para devolver la luz en la dirección opuesta a la que la recibe. La absorción se refiere a la capacidad de un material para convertir la energía de la luz en estados electrónicos excitados. La transmisión se refiere a la capacidad de un material para permitir el paso de la luz a través de él sin sufrir interrupciones o desviaciones [91].

Los materiales pueden ser clasificados en tres categorías en función de sus propiedades ópticas: opacos, translúcidos y transparentes. Los materiales opacos son aquellos que no permiten el paso de la luz, como el papel o la piedra. Los materiales translúcidos permiten la luz parcialmente, como el vidrio opaco. Los materiales transparentes permiten el paso total

de la luz, como el vidrio cristalino [92].

Además de estas propiedades ópticas básicas, existen otros conceptos importantes en el estudio de las propiedades ópticas de los materiales, como la polarización, la dispersión y el espectro electromagnético. La polarización se refiere a la dirección en la que oscila el campo eléctrico de la luz. La dispersión se refiere a la capacidad de un material para descomponer la luz en sus componentes de longitud de onda. El espectro electromagnético se refiere a la gama de longitudes de onda que componen la luz [93].

En la actualidad, las propiedades ópticas de los materiales son aprovechadas en una amplia variedad de aplicaciones tecnológicas, como en la fabricación de lentes y espejos, la producción de fibra óptica, la producción de materiales aislantes térmicos, la fabricación de dispositivos de almacenamiento de datos y la producción de materiales fotovoltaicos.

## **2.6 Técnicas de Caracterización**

### **2.6.1 Fluorescencia de rayos X**

La fluorescencia de rayos X es un fenómeno que se produce cuando un material atómico es sometido a una radiación de rayos X. La energía de los rayos X excita los electrones en los átomos y, a medida que los electrones regresan a su estado original, emiten luz en forma de radiación electromagnética [94].

La fluorescencia de rayos X se puede utilizar para identificar elementos químicos en una muestra. Cada elemento tiene una energía característica de rayos X asociada con su estructura atómica. Cuando los rayos X inciden en un material, la energía se dispersa en la forma de luz que se caracteriza por una frecuencia específica que depende del elemento químico en el material. Esta frecuencia se puede medir para identificar los elementos en la muestra. Además de la identificación de elementos, la fluorescencia de rayos X también se utiliza en la industria para determinar la composición de materiales y su pureza [94], [95].

## **2.6.2 Difracción de rayos X**

La difracción de rayos X es un fenómeno que se produce cuando los rayos X se encuentran con un obstáculo y cambian su dirección debido a la interferencia de ondas. Los rayos X son una forma de radiación electromagnética con una longitud de onda muy corta, lo que los hace adecuados para la investigación de estructuras pequeñas y detalles. La difracción de rayos X se produce cuando los rayos X entran en contacto con un material cristalino, que se compone de una estructura repetitiva de átomos. Esta estructura repetitiva provoca que los rayos X se reflejen y difracten en diferentes direcciones, creando un patrón de difracción que puede ser analizado para obtener información sobre la estructura y composición del material. Es una poderosa técnica no destructiva para caracterizar materiales cristalinos. Proporciona información sobre la estructura, la fase, la orientación del cristal (textura) y otros parámetros estructurales, como el tamaño de grano promedio, la cristalinidad, y los defectos del cristal [96], [97].

La difracción de rayos X es una técnica esencial en la investigación, ya que permite determinar la estructura cristalina de compuestos químicos. Se utiliza para investigar la estructura y composición de materiales sólidos y para determinar la presencia de defectos e impurezas [98].

## **2.6.3 Espectroscopía de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR)**

Es una técnica analítica que permite analizar la composición molecular de una muestra. Esta técnica se basa en la absorción de la radiación infrarroja por parte de las moléculas de la muestra, lo que permite obtener una “huella” espectral única que permite identificar los componentes presentes en la muestra.

La FTIR utiliza un espectrómetro que emite radiación infrarroja a través de la muestra y detecta la radiación transmitida. La radiación transmitida se convierte en una señal eléctrica que es procesada por un ordenador. La señal eléctrica se convierte en un espectro que es interpretado para determinar la composición de la muestra.

La FTIR es una técnica muy versátil y se utiliza en una amplia gama de aplicaciones, incluyendo la identificación y cuantificación de componentes en materiales, la caracterización de superficies, la investigación de procesos químicos y biológicos, y la identificación de compuestos tóxicos.

La FTIR es una técnica muy precisa y segura, y su uso no requiere la manipulación de muestras tóxicas o peligrosas. Además, la FTIR es una técnica no destructiva, lo que significa que la muestra se puede analizar varias veces sin sufrir daños.

Sin embargo, la FTIR también tiene algunas limitaciones. Por ejemplo, no es efectiva para muestras muy pequeñas o en solución, ya que la radiación infrarroja puede ser absorbida por el solvente. Además, algunos compuestos pueden tener espectros similares, lo que puede hacer difícil la identificación precisa de los componentes [97], [99].

#### **2.6.4 Análisis termogravimétrico con calorimetría diferencial de barrido (TGA/DSC)**

El análisis termogravimétrico con calorimetría diferencial de barrido es una técnica utilizada para determinar las propiedades termodinámicas y térmicas de un material. Esta técnica combina dos métodos: la termogravimetría y la calorimetría diferencial de barrido.

La termogravimetría es un método que mide la pérdida de peso de un material durante un cambio de temperatura. El material se somete a una temperatura controlada y su peso se mide en intervalos regulares para determinar cualquier cambio en su masa. Esta información puede utilizarse para determinar la tasa de degradación térmica del material, así como para identificar la presencia de compuestos volátiles o subproductos térmicos.

Por su parte, la calorimetría diferencial de barrido es un método que mide el flujo de calor que se produce durante un cambio de temperatura. Este flujo de calor se mide mediante la medición de la diferencia de temperatura entre el material y un termopar que está en contacto con el material. La información obtenida de la calorimetría diferencial de barrido puede utilizarse para determinar la capacidad y la conductividad térmicas del material, así como para identificar cualquier cambio en estas propiedades durante el cambio de temperatura.

El análisis termogravimétrico con calorimetría diferencial de barrido es una técnica valiosa en la investigación de materiales y en la industria. Por ejemplo, se utiliza en la investigación de polímeros para determinar su estabilidad térmica y para identificar cualquier cambio en sus propiedades termodinámicas durante el procesamiento. También se utiliza en la investigación de materiales cerámicos para determinar su conductividad y su capacidad térmicas, así como en la investigación de materiales compuestos para determinar su resistencia a la degradación térmica [100], [101].

### **2.6.5 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)**

Es una técnica de microscopía que utiliza un haz de electrones para formar una imagen de la superficie de un objeto. Esta técnica es ampliamente utilizada en la investigación científica, la ingeniería, la medicina y la industria para analizar materiales y productos con una resolución mucho mayor que la de los microscopios ópticos convencionales.

La microscopía electrónica de barrido de alta resolución es capaz de proporcionar imágenes con una resolución de hasta una décima de un ángstrom, lo que permite visualizar detalles que son invisibles a simple vista o con microscopios ópticos convencionales. Esto es posible porque el haz de electrones es más pequeño y puede penetrar profundamente en la superficie de los materiales, permitiendo una observación detallada de la estructura y composición química de la superficie.

La técnica se basa en la deflexión de los electrones por la superficie de un objeto. El haz de electrones se barre a lo largo de la superficie, formando una imagen que se almacena en una pantalla de visualización. La magnitud de la deflexión de los electrones se utiliza para formar una imagen en blanco y negro que refleja la distribución de la densidad electrónica de la superficie.

Además de proporcionar imágenes detalladas, la microscopía electrónica de barrido también ofrece la posibilidad de realizar análisis químicos. Al utilizar diferentes tipos de sondas electrónicas, se puede determinar la composición química de la superficie de un objeto. Esto

es especialmente útil en la investigación científica y en la industria para analizar materiales y productos, identificar defectos y optimizar los procesos de producción [102], [103].

### **2.6.6 Medición de las propiedades fotoluminiscentes**

La medición de las propiedades fotoluminiscentes de los materiales es un proceso importante que permite determinar su capacidad para emitir luz después de haber sido estimulados por una fuente de luz. Esta medición es una herramienta valiosa en una amplia gama de aplicaciones, desde la investigación en materiales hasta la producción de dispositivos electrónicos.

El proceso de medición de las propiedades fotoluminiscentes de los materiales comienza con la selección de un material de interés y la preparación de una muestra adecuada para su estudio. La muestra puede ser una película delgada o partículas sólidas (en forma de polvo), dependiendo del tipo de material y del objetivo de la medición. A continuación, se ilumina la muestra con una fuente de luz de excitación, que estimula la emisión de luz por parte del material.

Una vez que se ha producido la emisión de luz, se pueden medir sus propiedades utilizando un espectrómetro de fluorescencia. Este instrumento mide la cantidad de luz emitida por el material en función de su longitud de onda. Esta información se utiliza para calcular el espectro de emisión, que representa la distribución de la luz emitida en diferentes longitudes de onda [83].

El espectrómetro de fluorescencia funciona al excitar la muestra con una fuente de luz, como un láser, y medir la luz emitida. La luz emitida se divide en una serie de longitudes de onda diferentes mediante un monocromador. Luego, la luz se mide con un detector, como un fotodiodo o una cámara CCD. El resultado final es un gráfico conocido como espectro de fluorescencia, que muestra la intensidad de la luz emitida en función de la longitud de onda [83], [104]. El principio óptico del espectrómetro de fluorescencia (también conocido como fluorómetro) se muestra en la Fig. 4.

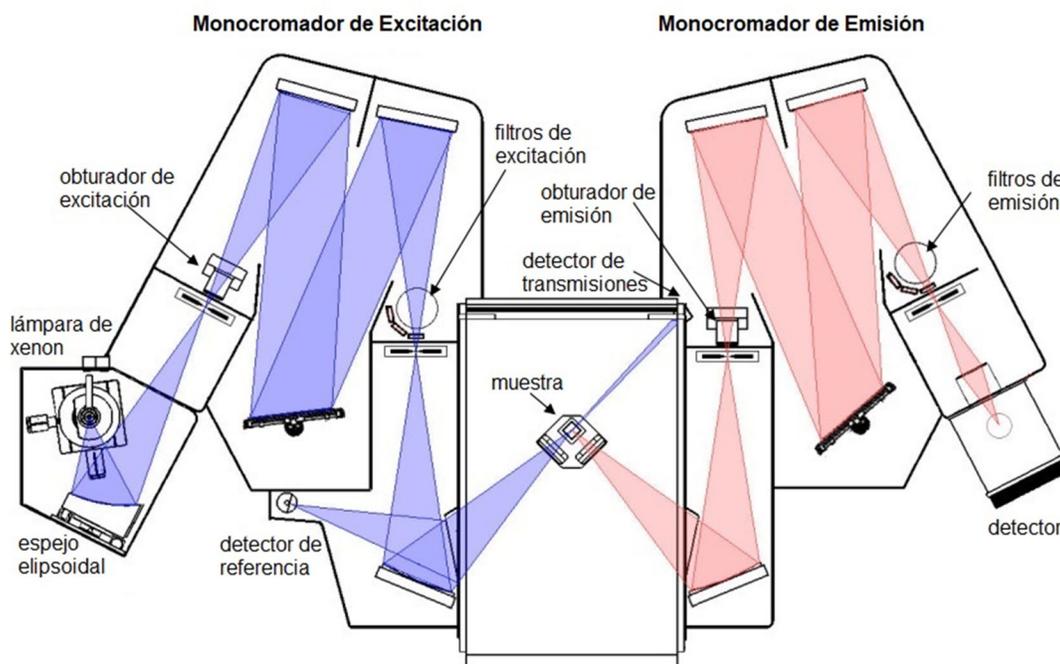


Fig. 4. Diagrama esquemático del Espectrómetro de fluorescencia FS5-MCS, reimpresso de la guía del usuario FS5 [104].

Además de la medición de la cantidad de luz emitida, también es posible medir otros aspectos de la fotoluminiscencia, como el tiempo de vida de la emisión, la eficiencia cuántica de emisión, espectros de excitación y el ancho de la banda de emisión. Estos datos pueden ser importantes para la evaluación de la eficiencia de la fotoluminiscencia y para la identificación de las especies químicas responsables de la emisión de luz.

La medición de las propiedades fotoluminiscentes de los materiales es una herramienta valiosa en muchas aplicaciones, incluyendo la investigación en materiales, la producción de dispositivos electrónicos y la caracterización de las propiedades de las moléculas biológicas. Además, esta medición es una parte importante de la investigación en áreas como la física de materiales, la biología molecular y la química.

### **2.6.7 Reflectancia y absorbancia en estado sólido (polvo)**

La reflectancia y absorbancia en estado sólido son dos conceptos fundamentales en la ciencia de materiales y la ingeniería. La reflectancia se refiere a la cantidad de luz que un material refleja mientras que la absorbancia se refiere a la cantidad de luz que un material absorbe. Ambas propiedades son importantes en la fabricación y diseño de materiales, ya que influyen en su apariencia y comportamiento en diferentes situaciones.

La reflectancia es una medida de la capacidad de un material para reflejar la luz incidente. Se mide como la relación entre la cantidad de luz reflejada y la cantidad de luz incidente en un material. Un material con una alta reflectancia tendrá un alto brillo y una apariencia brillante, mientras que un material con una baja reflectancia tendrá una apariencia opaca o mate. La reflectancia puede ser controlada mediante la selección de la composición y estructura de un material, así como también mediante la aplicación de revestimientos superficiales.

La absorbancia, por otro lado, es una medida de la capacidad de un material para absorber la luz incidente. Se mide como la relación entre la cantidad de luz absorbida y la cantidad de luz incidente en un material. Un material con una alta absorbancia tendrá una apariencia oscura y opaca, mientras que un material con una baja absorbancia tendrá una apariencia clara y brillante. La absorbancia puede ser controlada mediante la selección de la composición y estructura de un material, así como también mediante la aplicación de revestimientos superficiales.

En general, la reflectancia y absorbancia son propiedades opuestas en términos de su capacidad para reflejar o absorber la luz. Por lo tanto, la selección de un material con una combinación óptima de reflectancia y absorbancia es importante para muchas aplicaciones. Por ejemplo, en la industria de la construcción, se utilizan materiales con alta reflectancia para aumentar la iluminación en un edificio y reducir la cantidad de energía necesaria para iluminar el interior. Por otro lado, en la industria de la electrónica, se utilizan materiales con alta absorbancia para aumentar la sensibilidad de los sensores y reducir la interferencia electromagnética.

## 3 METODOLOGÍA

### 3.1 Material y equipo menor

Para la obtención de polvos luminiscentes se utilizó caolín  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$  (procedente de Concordia, Sinaloa), disponible en el laboratorio de materiales sustentables de la Facultad de Ingeniería Mochis; sulfóxido de dimetilo (DMSO), 1-metilimidazol-2-ácido carboxílico (1MI-2AC), y  $\text{Ln}(\text{Cl}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Ln} = \text{Eu}^{3+}, \text{Dy}^{3+}$ ), ambos suministrados por **Sigma-Aldrich**; etanol y agua destilada.

Dentro del equipo menor se utilizó tamiz #325, molino de bolas, cristalería de laboratorio de química, balanza, recipientes para el uso básico del caolín, moldes de plástico, una micropipeta de 10 ml (marca Ohaus), agitador Vortex (marca Scientific Industries) y horno digital (marca Thermo Scientific).

### 3.2 Experimentación

#### 3.2.1 Pruebas preliminares

Las pruebas preliminares se planearon con la finalidad de establecer la preparación previa del caolín, con respecto a la humedad y tamaño de partícula, por lo que antes de realizar el proceso de intercalado, el caolín se molió en un molino de alta energía y se dejó con un tamaño de partícula menor o igual  $45 \mu$ , a las cuales luego se le realizaron diferentes métodos para evaluar la eficiencia de la intercalación y posterior funcionalización, la etapa preliminar definió la preparación previa del material; tamaño de partícula, tiempo y temperatura de secado (24h a  $60 \text{ }^\circ\text{C}$ ). El caolín se mezcló directamente con los dopantes, para evaluar si había una combinación de ambos o si se procedía directamente a la intercalación, también se evaluó si el tiempo de mezclado incidía en las propiedades del material a evaluar; de esta etapa se definieron los parámetros iniciales con los que se obtendrían los polvos luminiscentes. Esta fue la Fase 1 del proyecto de investigación.

A las muestras de caolín antes del proceso de intercalación se les denominó con la letra **K**.

### **3.2.2 Proceso de Intercalación del caolín con DMSO**

La fase 2 consistió en realizar el proceso de intercalación de la caolinita con DMSO, al cual se le denominó **K-DM**, se llevó a cabo de acuerdo a los procedimientos reportados anteriormente por Zhao *et al.*, 2012. Se mezcló DMSO y H<sub>2</sub>O con caolinita a temperatura ambiente, posteriormente se transfirió a un reactor de teflón de 20 ml, se mantuvo a 95 °C durante 6 h bajo presión en un reactor hidrotermal, luego se enfriaron a temperatura ambiente. La muestra de K-DM intercalada, se lavó con etanol absoluto y secó en el horno a 60 °C durante 2 h (Fig. 6) [105].

### **3.2.3 Proceso de funcionalización**

A las muestras K-DM (intercaladas con DMSO), las cuáles se esperaba que debido a este proceso aumentara el espacio intercapas de la caolinita se le realizaron dos métodos para dopar con los elementos lantánidos y obtener los polvos luminiscentes, la cual consistió en funcionalizar las muestras K-DM con 1MI-2AC y posteriormente adicionar al proceso las sales que contenían los elementos lantánidos (Eu y Dy), el segundo procedimiento fue dopar directamente con las sales que contenían los elementos lantánidos las muestras intercaladas con DMSO (K-DM), la realización de estos dos procedimientos representan la fase 3 del proyecto en la obtención de los polvos luminiscentes.

### **3.2.4 Dopado con Eu y Dy del caolín intercalado (K-DM), previamente funcionalizado con 1MI-2AC (K-1MI)**

Este método se procesó de la manera siguiente: el 1MI-2AC (0.25 g, 0.002 mol) y el H<sub>2</sub>O desionizada (5 ml, 0.30 mol) con K-DM (0.40 g) se mezclaron juntos a temperatura ambiente, luego se transfirieron a un reactor hidrotermal de 20 ml y se mantuvieron a 160 °C durante 8 h [38]. La mezcla obtenida se enfrió a temperatura ambiente; posteriormente se mezcló con

etanol absoluto. Por último, el material se lavó con una cantidad adicional de etanol absoluto y secó a 70 °C en un horno de secado durante 24 h [34]. Esta muestra se identificó como K-1MI.

Debido a que se contaba con poca cantidad de 1MI-2AC, se realizaron un total de 3 muestras intercaladas.

Se prepararon dos compuestos intercalados utilizando procedimientos similares. Se molieron  $\text{Ln}(\text{Cl}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Ln} = \text{Eu}^{3+}/ \text{Dy}^{3+}$ ) (1 mmol, 0.366 g/0.377 g) y K-1MI (0.301 g) en un mortero de ágata durante 30 minutos a temperatura ambiente, se mezcló con 1 ml de  $\text{H}_2\text{O}$  desionizada y luego se transfirieron a un reactor hidrotermal de 20 ml; dicho reactor se mantuvo a 170 °C durante 8 h. El sólido del compuesto intercalado se filtró, se lavó con agua desionizada y se secó a 70 °C en un horno de secado por 24 h. Los compuestos intercalados que contienen  $\text{Eu}^{3+}$  y  $\text{Dy}^{3+}$  se identificaron como K-1MI-EuCl, K-1MI-DyCl, respectivamente [45]. Así mismo se prepararon muestras dopando K-DM con Europio y Disprosio. En la Fig. 5 se resume el proceso metodológico que se llevó a cabo para la obtención de los polvos luminiscentes, y en la Fig. 6 se muestran fotografías del proceso de trabajo en laboratorio.

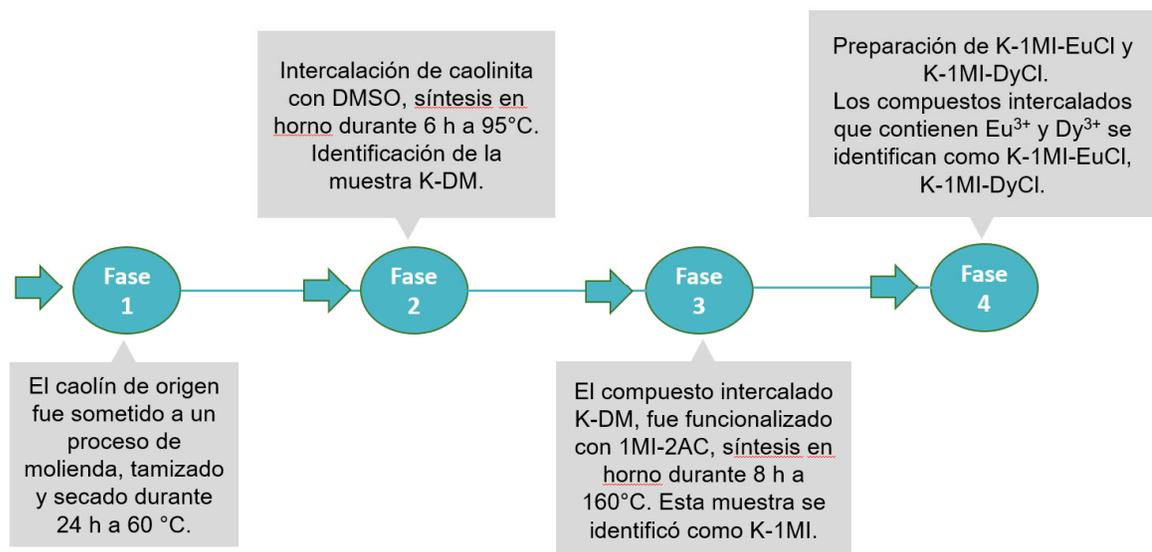


Fig. 5. Proceso metodológico para la obtención de polvos luminiscentes.

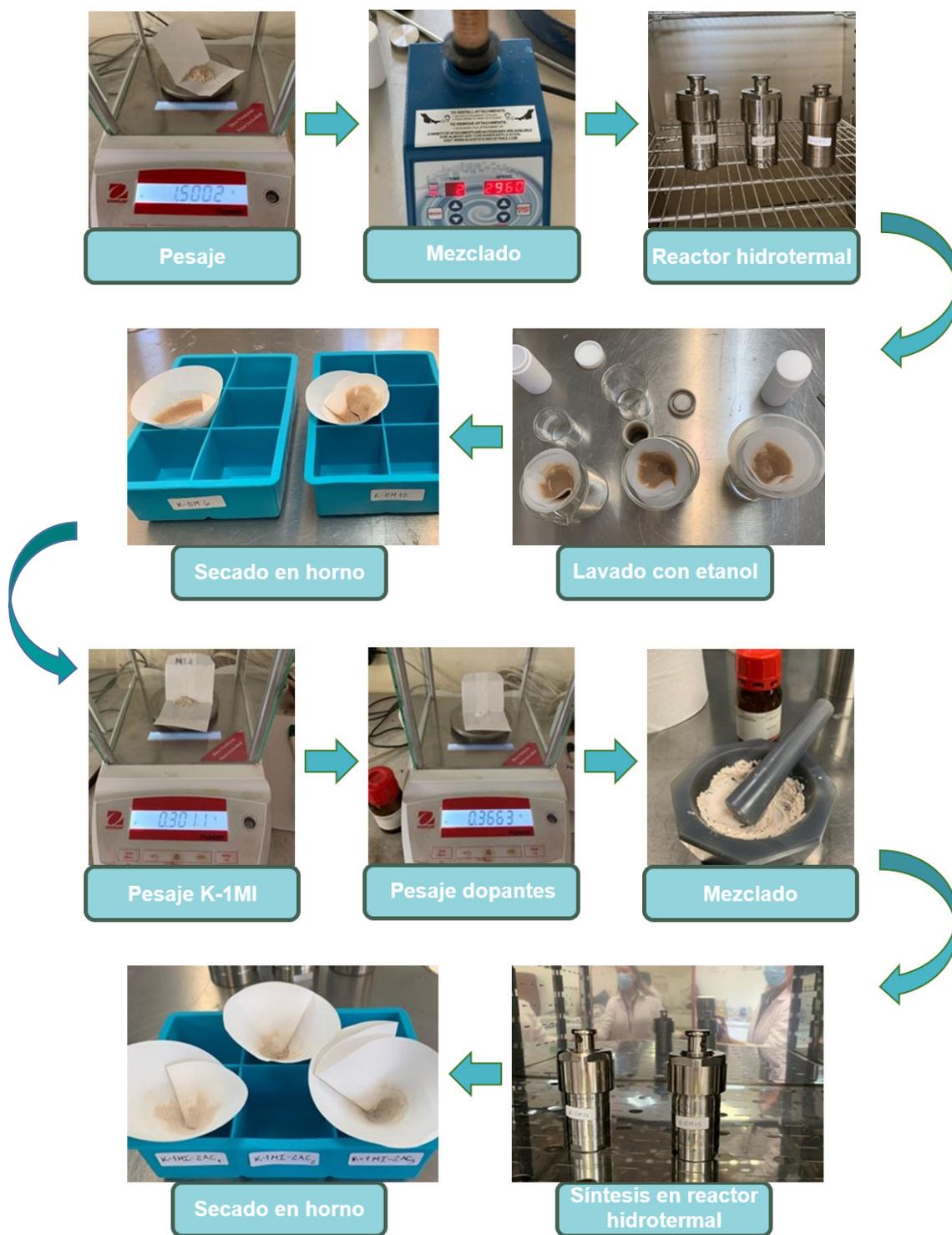


Fig. 6. Proceso de trabajo en laboratorio.

### 3.3 Nomenclatura de las muestras

Tabla 2. Identificación de muestras

Muestras	Técnicas de caracterización				
	DRX	FTIR	MEB/EDX	TGA	Luminiscencia
K-Caolinita	x	x	x	x	-
K-DM	x	x	x	x	-
K-1MI	x	x	x	-	x
K-1MI-EuCl	x	x	x	-	x
K-1MI-DyCl	x	x	x	-	x
K-EuCl	-	-	-	-	x
K-DyCl	-	-	-	-	x
K-DM-EuCl	-	-	-	-	x
K-DM-DyCl	-	-	-	-	x

### 3.4 Técnicas de Caracterización

#### 3.4.1 Fluorescencia de rayos X

La composición química del caolín se obtuvo en un espectrómetro de fluorescencia de rayos X (FRX), modelo S Tiger, marca Bruker, del cual se obtuvieron los porcentajes de óxidos presentes en el caolín. Las muestras fueron analizadas en polvo con radiación de Cu, en un rango de 30 a 60 KV y 200 segundos de duración por muestra.

#### 3.4.2 Difracción de rayos X

Con el fin de identificar fases, propiedades estructurales y verificar que el proceso de intercalación cumpliera la función de aumentar la distancia entre capas de caolinita para su funcionalización y posterior dopaje, todas las muestras fueron analizadas en un rango de 5° a 70° de  $2\theta$ , con un paso de 0.016°. Las muestras antes del análisis se sometieron a un proceso

de molienda en un molino de alta energía marca Alpha-Parf. Para la realización de la prueba, la muestra en polvo se colocó en el porta muestras y enseguida se situó en el difractómetro. El análisis de fases y de cristalografía, se realizó con el software *Match!*. El Difractómetro empleado es marca Bruker, modelo D2 Phaser y la radiación utilizada fue  $\text{CuK}\alpha$ , se muestra en la Fig. 7.



Fig. 7. Difractómetro de rayos X marca Bruker D2 Phaser.

### 3.4.3 Espectroscopía de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR)

La técnica de infrarrojo se llevó a cabo mediante un equipo espectrofotómetro FTIR Cary 670 de Agilent Technologies (Fig. 8). Se procede a limpiar el equipo con papel y acetona para evitar impurezas que pudieran afectar los resultados. Una pequeña cantidad de polvo se colocó en el porta muestras, se ajusta el equipo y se inicia la prueba. El rango espectral en que se realizó el análisis fue entre  $400$  y  $4000\text{ cm}^{-1}$ .



*Fig. 8. Espectrofotómetro FTIR Cary 670.*

#### **3.4.4 Análisis termogravimétrico con calorimetría diferencial de barrido (TGA/DSC)**

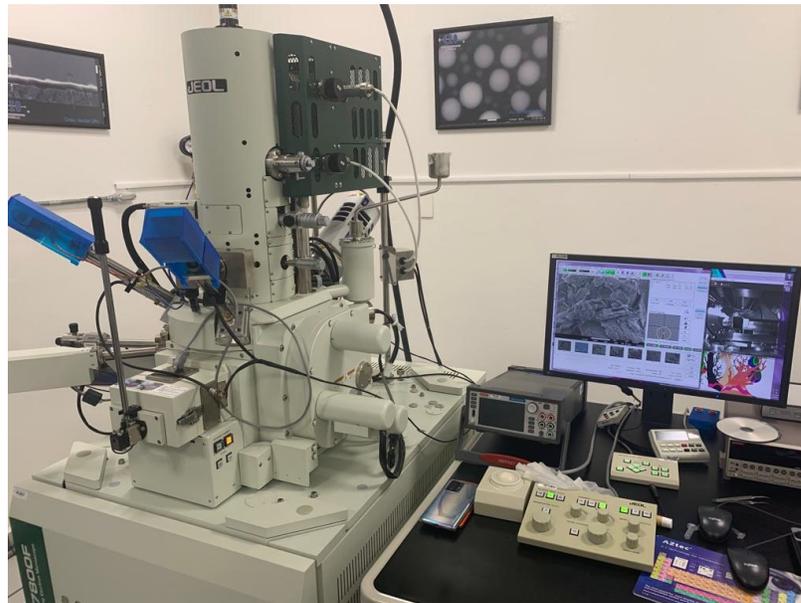
Esta técnica se realizó con un analizador térmico TGA/DSC simultaneo TA Instruments SDT Q600 (Fig. 9), el equipo consta de una balanza electrónica ubicada en el interior del horno, la cual está conectada a un sistema de control por microprocesador y una estación de procesamiento de datos. La prueba se realiza en un rango de temperatura de 0-800 °C, con la finalidad de evaluar la estabilidad térmica y la pérdida de los solventes utilizados en el proceso de intercalación.



*Fig. 9. Analizador térmico.*

### 3.4.5 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

Para obtener las micrografías de las muestras se utilizó un microscopio electrónico de barrido JSM-7800F de Jeol (Fig. 10), esta técnica se utilizó para observar la morfología y microestructura de las muestras analizadas. Las muestras en polvo se acondicionaron en una cintilla conductora, se colocaron en el porta muestras y se introdujeron al equipo de MEB JSM-7800F de Jeol al vacío durante un lapso de 30 minutos, después de este proceso, se saturó el generador de electrones y se programó el equipo para la obtención de las imágenes. De cada muestra se tomaron imágenes a  $5000X$  y  $25000X$  para la observación e identificación de las partículas. Se utilizó el detector de electrones secundarios con los que se obtuvieron las imágenes de alta resolución. El equipo también realiza el análisis por dispersión de energía de rayos X (EDX) para su análisis elemental, y así obtener la cantidad de elementos químicos presentes en las muestras.



*Fig. 10. Equipo MEB modelo JSM-7800F de Jeol.*

## 3.5 Propiedades Ópticas

### 3.5.1 Medición de las propiedades fotoluminiscentes

Las pruebas de emisión y excitación se llevaron a cabo en un espectrómetro FS5-MCS de Edinburgh instruments (Fig. 11). Los espectros de emisión se estudiaron en un rango de 350 nm a 700 nm, utilizando longitudes de onda de excitación en un rango de 350 nm y 450 nm.

El procedimiento para realizar esta prueba se detalla a continuación:

1. Se instala en el espectrómetro el módulo SC-15 indicado para muestras sólidas.
2. Se coloca la muestra en el equipo y se cierra el módulo para evitar que la luz externa interfiera con las mediciones.
3. Se fijan los parámetros de emisión y excitación y se procede a estimular la muestra.
4. Se registran y guardan los resultados para posteriormente graficarlos.

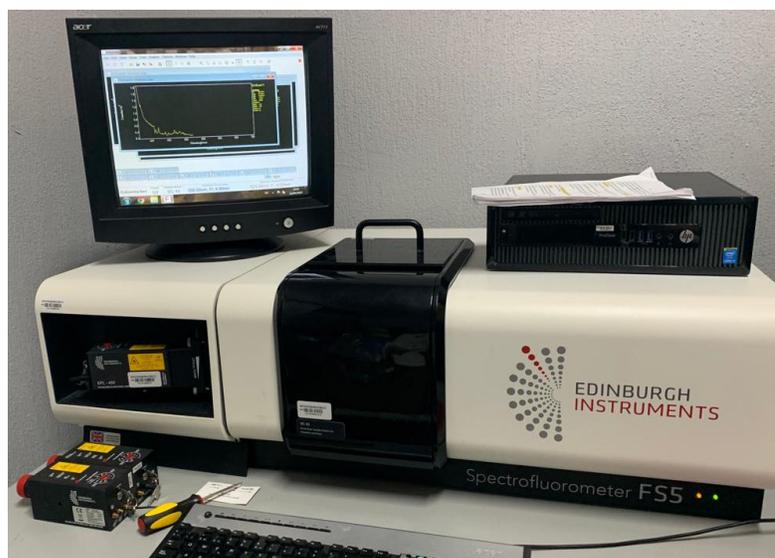


Fig. 11. Espectrómetro de fluorescencia FS5-MCS.

### 3.5.2 Reflectancia y absorbancia en estado sólido (polvo)

En el análisis de la reflectancia y absorbancia se utilizó un espectrofotómetro Cary 5000 UV-Vis-NIR de Agilent Technologies (Fig. 12). Para obtener resultados, fue necesario formar pastillas delgadas para ser colocadas en el dispositivo, esto se realizó aplicando presión a las muestras de polvo, para posteriormente colocarlas en el porta muestras y hacer las mediciones.

Durante la caracterización de las muestras se utilizó un parámetro espectral que va desde los 200 nm hasta los 800 nm.

Para realizar esta prueba, se deben seguir los pasos que se detallan a continuación:

1. Se coloca el porta muestras con "el blanco" en el dispositivo para tener una lectura inicial de referencia.
2. Se configuran los parámetros en el software del dispositivo para la medición.
3. La pastilla realizada se coloca en el porta muestras.
4. Se sitúa el porta muestras en su compartimento y posteriormente se fija junto a la esfera integradora (cuarzo).
5. Se procede a encender el dispositivo, registrar datos y graficar.



*Fig. 12. Espectrofotómetro Cary 5000 UV-Vis-NIR.*

## 4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 4.1 Caracterización de los materiales

#### 4.1.1 Fluorescencia de rayos X (FRX)

La composición química de la caolinita obtenida por medio del análisis de FRX, muestra que está compuesta principalmente por óxido de silicio y óxido aluminio, además de la presencia de pequeños porcentajes de otros óxidos como: óxido de hierro, óxido de potasio, óxido de calcio, óxido de fósforo, óxido de titanio y óxido de bario. Lo anterior indica que la caolinita utilizada es una fuente rica en sílice y alúmina, como se muestra a continuación en la Tabla 3.

*Tabla 3. Composición química de la caolinita.*

Composición	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	TiO <sub>2</sub>	BaO	Otros
% en peso	60.73	13.40	11.04	9.90	1.91	0.97	0.93	0.50	0.62

#### 4.1.2 Difracción de rayos X

El análisis de fases se realizó con el software Match, donde se identificaron las siguientes fichas cristalográficas: para el cuarzo Q 03-065-0466 y para la caolinita K 00-006-0221.

Los difractogramas del análisis de DRX de la caolinita de partida y de las caolinitas intercaladas con DMSO se muestran de la siguiente manera: en la Fig. 13, las muestras del material de partida e intercalado, caolinita K y K-DM consecutivamente. En la Fig. 13 se incluyen las muestras funcionalizadas con 1MI-2AC y dopadas con Eu y Dy. Los difractogramas indican que el K estudiado presenta cristales de caolinita (Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub>) y cuarzo (SiO<sub>2</sub>). La caolinita de partida presenta un espacio basal de 6.83 Å. Durante la intercalación el espacio interplanar de la caolinita se expande, y se provoca un desplazamiento del pico característico de la caolinita d(001), de 6.83 Å a 11.13 Å, por lo que

se confirma que la intercalación del compuesto fue exitosa, y concuerda con lo reportado en estudios anteriores [38], [105].

En la Fig. 14 se observa un desplazamiento hacia la derecha del pico asociado al plano d(001) como principal diferencia, de acuerdo con Tonle et al. [106], esto se debe al espacio entre capas creado por DMSO, al adicionar sales con grupos funcionales imidazol el DMSO es totalmente removido, y esto provoca la reducción de los espacios entre capas nuevamente, lo cual es congruente con los resultados obtenidos, adicionalmente la sal de imidazol está combinada con ácido carboxílico, lo cual deja menos espacio entre las capas.

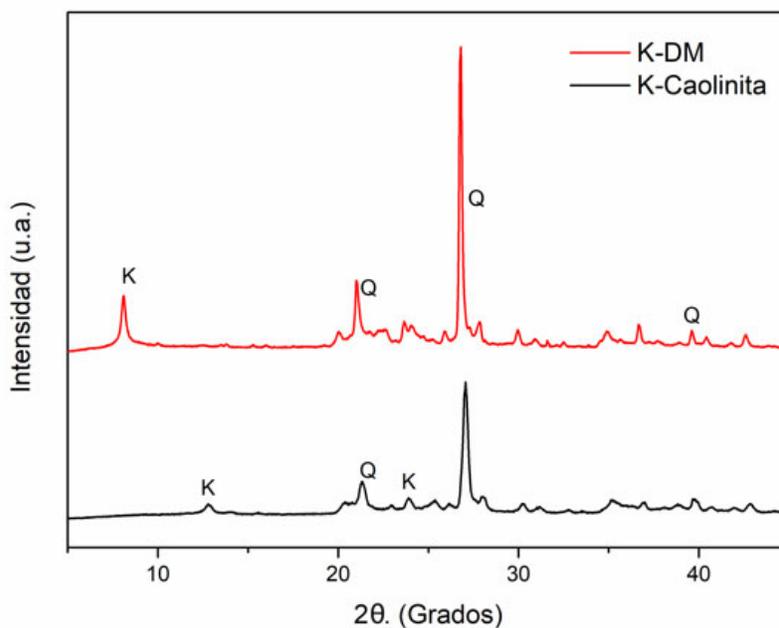


Fig. 13. Espectro DRX de K y K-DM. Q: cuarzo; K: caolinita.

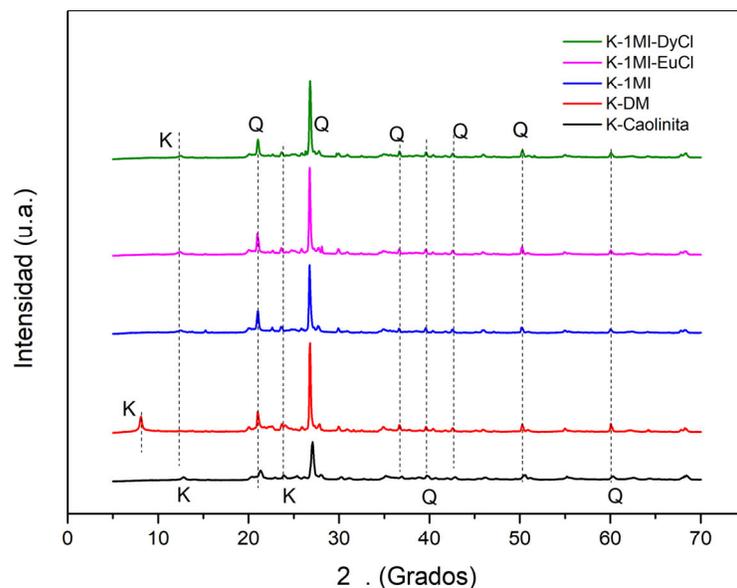


Fig. 14. Espectro DRX de todas las muestras analizadas. Q: cuarzo; K: caolinita.

En la Fig. 15, se observan las capas y la superficie de las capas de la colinita, esta imagen se obtuvo una vez que se identificó la fase en el análisis correspondiente y con las propiedades cristalográficas, el software Diamond construye una imagen de la estructura y el acomodo de los tetraedros y octaedros, lo cual permite una visualización de cómo se podrían coordinar los compuestos dentro de las capas.

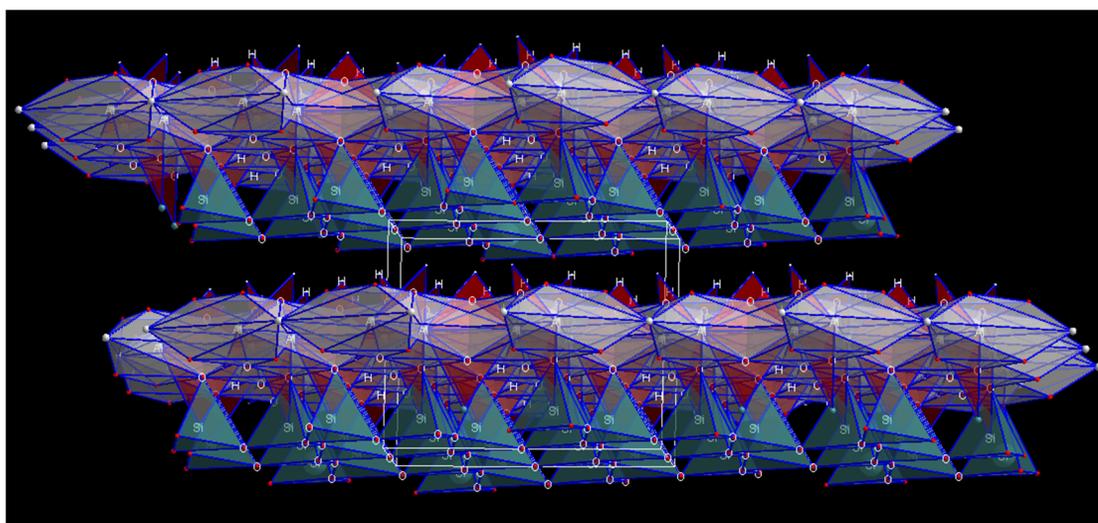


Fig. 15. Imagen obtenida con software Diamond, de caolinita identificada en software Match!

### 4.1.3 Espectroscopía de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR)

La asignación de bandas se realizó tomando en cuenta los patrones habituales aceptados en el estudio de la caolinita. En la Fig. 16 se presentan los espectros de FTIR de K (caolinita de partida), de las muestras intercaladas con DMSO y 1MI-2AC, así como de las muestras dopadas. Se encuentran bandas características de un material inorgánico con alto contenido de silicio y aluminio donde se destacan vibraciones de Si-O y/o Al-OH. La caolinita muestra tres bandas espectrales características de estiramiento OH, 3691, 3660 y 3621. Se confirma la intercalación exitosa del DMSO en la caolinita por la modificación del modo de estiramiento OH de los hidroxilos en la superficie interna en las bandas 3691 y 3660  $\text{cm}^{-1}$ . La banda de vibración O-H 3621  $\text{cm}^{-1}$  surge de los hidroxilos internos, no sufre cambios significativos posterior a la intercalación debido a su ubicación en la estructura de la caolinita, [39], [109].

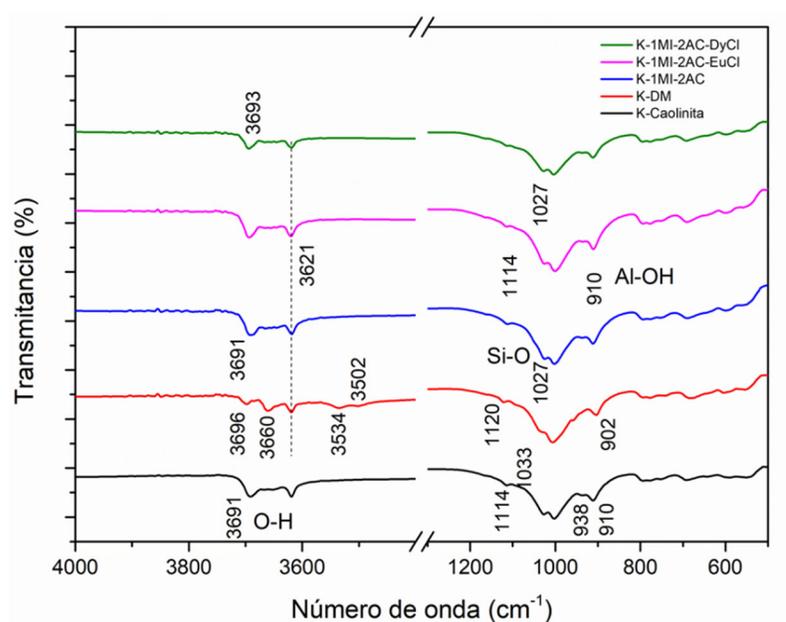


Fig. 16. Espectro FTIR de K y K-DM

#### 4.1.4 Análisis termogravimétrico con calorimetría diferencial de barrido (TGA/DSC)

La Fig. 17 muestra los resultados del análisis termogravimétrico y la Fig. 18 las curvas de la primera derivada para caolinita, y K-DM, respectivamente. A medida que la temperatura aumenta de 25 a ~100 °C, todas las muestras de caolinita, K-DM6 y K-DM9, muestran la pérdida de peso de 1-2%, asignada a la poca cantidad de liberación de agua adsorbida. En el gráfico TGA de K-DM (Fig. 17), el primer máximo de la tasa de pérdida de peso se produce a ~201 °C, esto se debe a la eliminación de moléculas de DMSO con el porcentaje de pérdida de peso de 4.5-6%. En el gráfico de la Fig. 18, tres pasos de pérdida de peso sucesiva comienzan a ~170, ~450 y ~640 °C para el K-DM6 y K-DM9 [34].

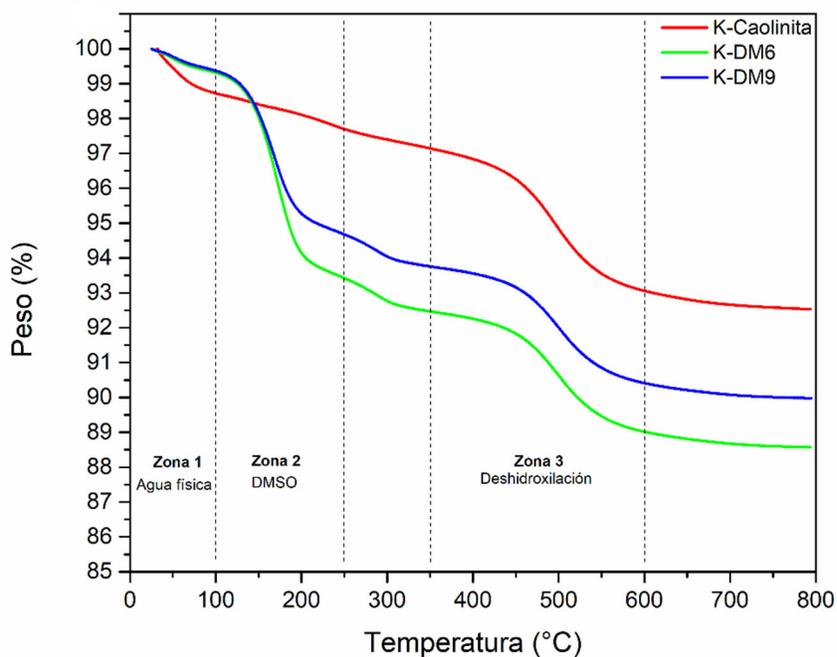


Fig. 17. Curvas de TGA.

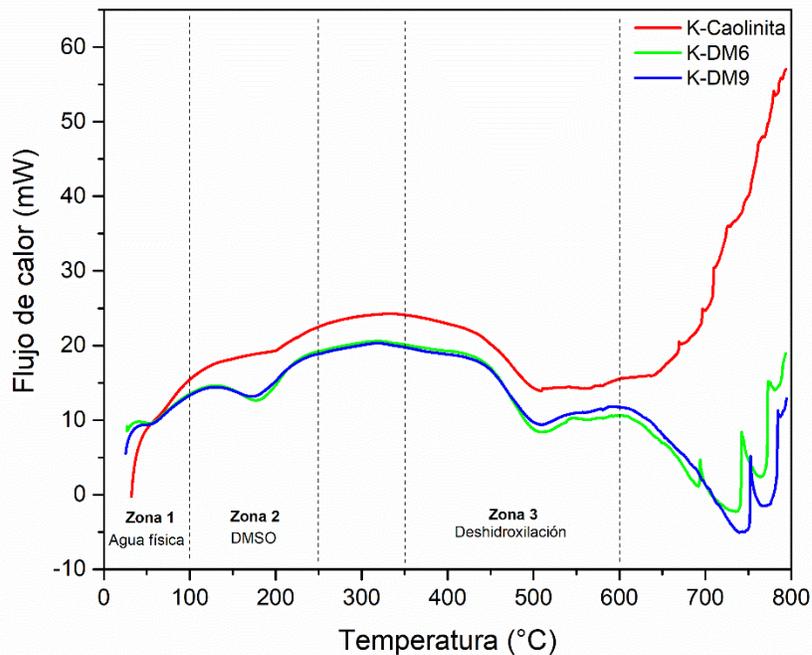
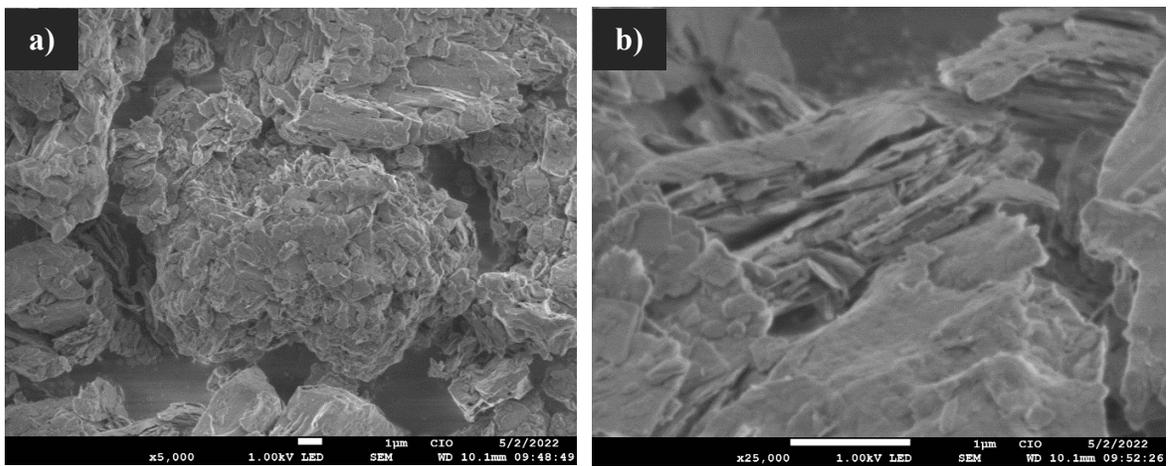


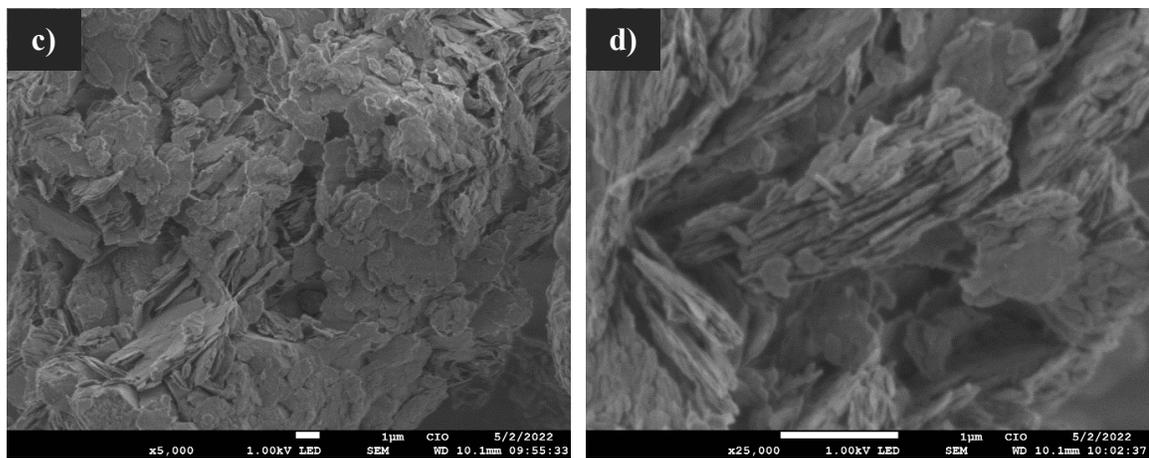
Fig. 18. Curvas DSC.

#### 4.1.5 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

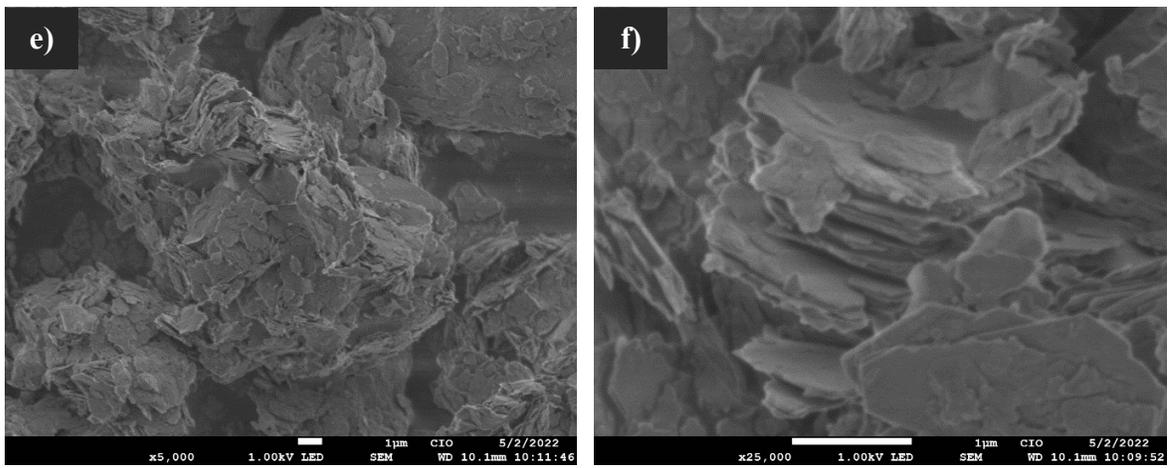
Durante el proceso de intercalación, las moléculas orgánicas funcionalizadas se coordinan en la superficie octaédrica de  $\text{AlO}_6$  y en la tetraédrica de  $\text{SiO}_4$ , en las partículas tipo placa de la caolinita a través de interacciones electrostáticas o de enlaces de hidrógeno entre las moléculas orgánicas y la caolinita, y afectan a la naturaleza de la superficie de las partículas de caolinita en forma de placa. La Fig. 19 muestra las micrografías MEB de K, en Fig. 20 las micrografías de K-DM, en Fig. 21 las micrografías K-1MI, en Fig. 22 micrografías K-1MI-EuCl y en Fig. 23 micrografías K-1MI-DyCl, de las cuales el tamaño de las partículas en forma de placa se estimó entre 1 y 10  $\mu\text{m}$  para el material de partida K, K-DMSO, y K-1MI, no se presentó un cambio significativo en el tamaño de las partículas y en la relación de aspecto después de la reacción de funcionalización con las moléculas orgánicas.



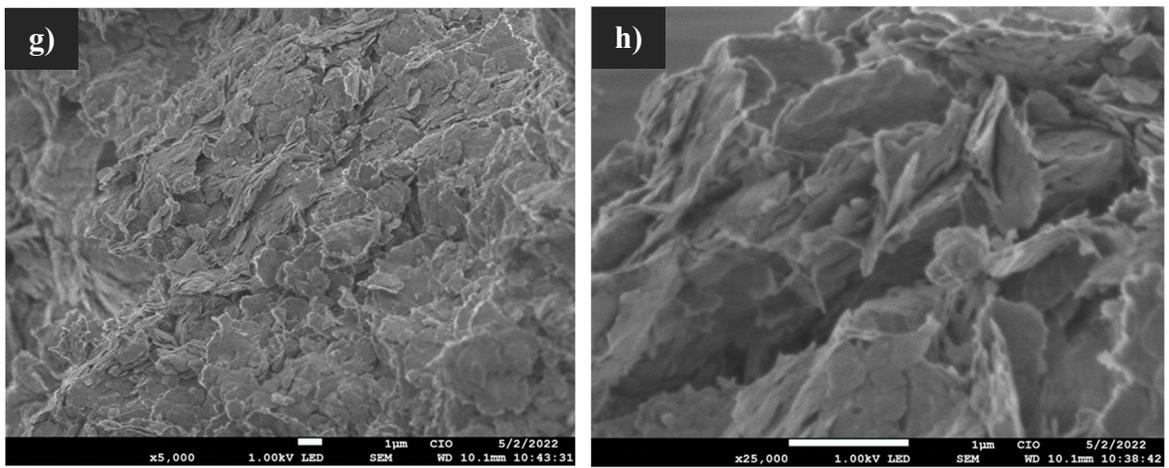
*Fig. 19. Micrografías MEB del material de partida, caolinita K, a) 5000X, b) 25,000X*



*Fig. 20. Micrografías MEB K-DM. c) 5000X, d) 25,000X*



*Fig. 21. Micrografias MEB K-DM-IMI-2AC, e) 5000X, f) 25,000X*



*Fig. 22. Micrografias MEB de K-DM-IMI-EuCl, g) 5000X, h) 25,000X*

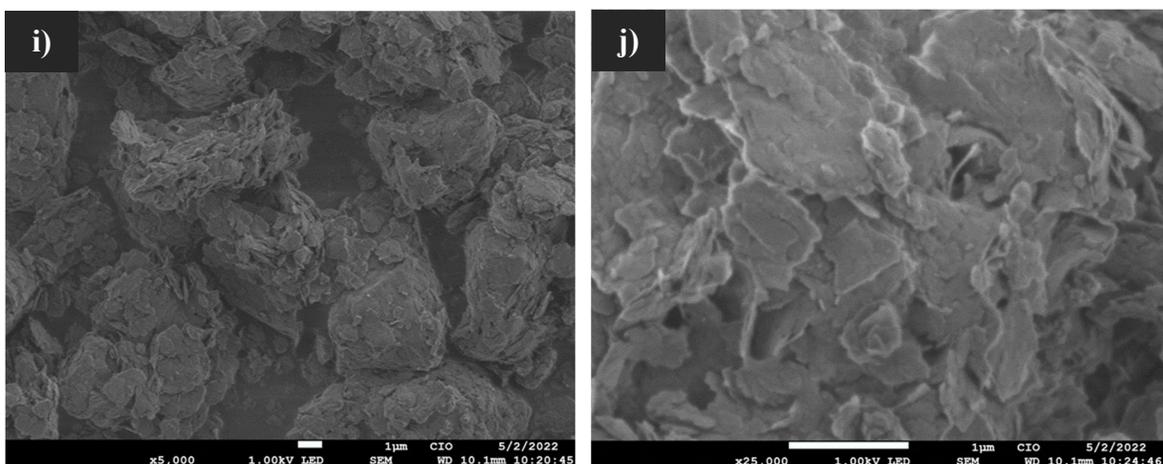


Fig. 23. Micrografías MEB de K-DM-IMI-DyCl, i) 5000X, j) 25,000X

#### 4.1.6 Análisis por dispersión de energía de rayos X (EDX)

Los análisis químicos EDX a la muestra K y K-DM, se visualizan en la Fig. 24 y Fig. 25 consecutivamente, se detectan altos índices de silicio y aluminio, debido a la ya conocida composición química de la caolinita, además de detectar potasio, fierro, azufre y calcio en menores porcentajes.

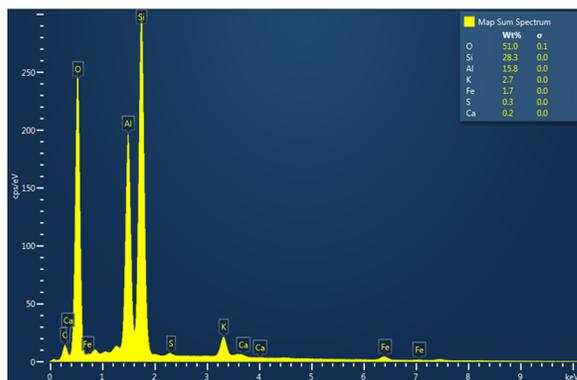


Fig. 24. Análisis químico K-Caolinita

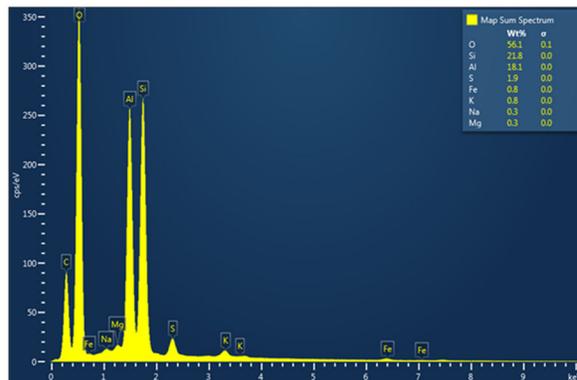


Fig. 25. Análisis químico K-DM

En la Fig. 26 se presenta el análisis químico para la muestra *K-IMI-DyCl*, donde predomina el silicio y aluminio, además se identifica tal y como se esperaba el disprosio que fue utilizado para la intercalación. De igual forma sucede con la muestra *K-IMI-EuCl* que se muestra en la Fig. 27, en la que se identifica la presencia del europio utilizado en la intercalación.

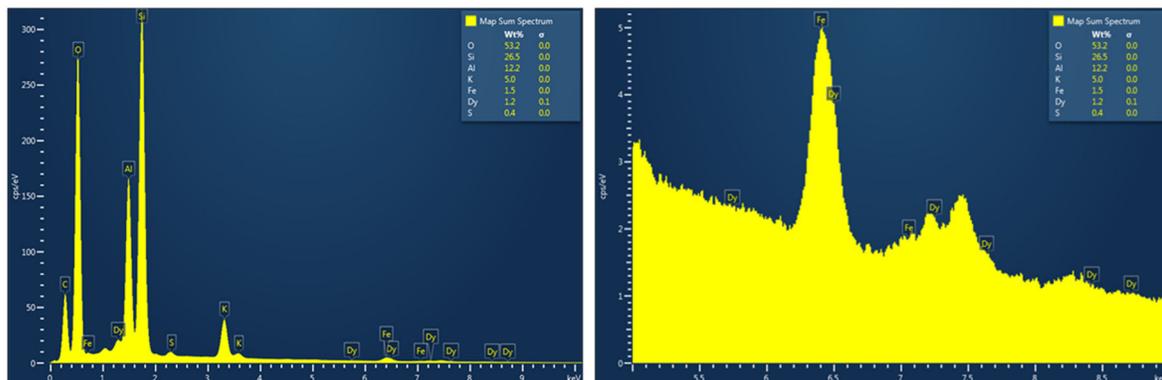


Fig. 26. Análisis químico *K-IMI-DyCl*

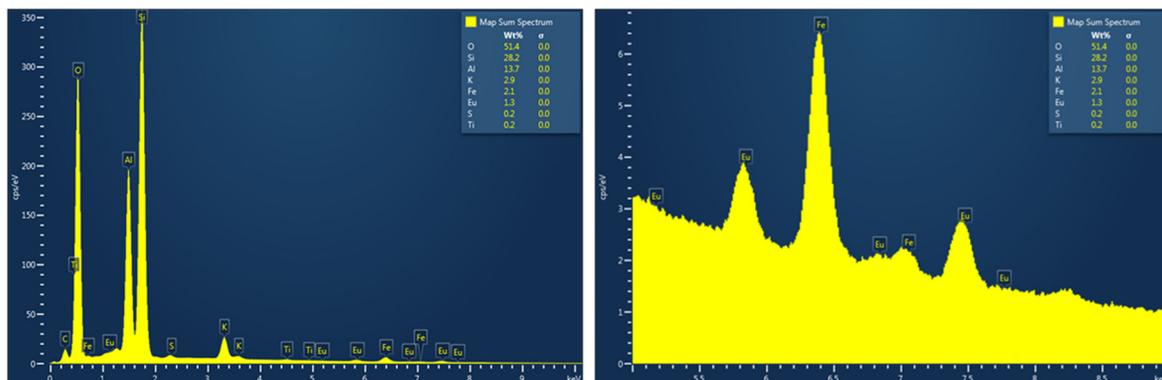


Fig. 27. Análisis químico *K-IMI-EuCl*

## 4.2 Propiedades Ópticas

### 4.2.1 Medición de las propiedades fotoluminiscentes

La emisión y la excitación de los polvos luminiscentes obtenidos como se mencionó en la metodología de este documento se realizaron hasta obtener la longitud de onda de excitación que consiguiera obtener la emisión de mayor intensidad, se hicieron diversas mediciones y se estableció la longitud de onda de excitación ( $\lambda_{ex}$ ) para las muestras, la cual fue de 350 nm. En la Fig. 28 se muestran los espectros de emisión que se observaron en un rango de longitud de onda entre los 560 y 580 nm con una  $\lambda_{ex}$  de 350 nm, a las muestras obtenidas de la experimentación propuesta, las cuales eran el objetivo principal de este proyecto. Las emisiones para las muestras de caolín funcionalizado con DMSO-1Metilimidazol dopadas con disprosio (K-1MI-DyCl) fueron las que tuvieron emisiones más intensas y se corroboró con diferentes mediciones que no fuera un falso espectro o ruido del equipo al hacer las mediciones, se puede notar la diferencia entre la muestra de referencia que no contiene ningún elemento luminiscente (Dy o Eu) donde se aprecia una señal que se encuentra en una longitud onda de emisión de entre 560 y 580 nm, lo cual es consistente con autores que han estudiado las emisiones del Dy. La banda de emisión es consistente con la forma iónica del  $Dy^{3+}$ , la cual tiene emisión a una longitud de onda alrededor de 575 nm y corresponde a las transiciones  $^4F_{9/2} / ^6H_{13/2}$  [110], lo cual indica que el Dy quedó entre las capas del caolín funcionalizado, esto se pudo corroborar a la mayor intensidad presentada en el espectro de luminiscencia y en los resultados de DRX. En cuanto a la muestra con Eu, también se esperaba emisiones atribuidas al ion  $Eu^{3+}$  y las transiciones de éste pero no fueron detectadas, de acuerdo a los resultados de absorbancia, reflectancia y DRX, se puede atribuir una muy baja intensidad de la emisión, debido a la baja absorbancia de la caolinita, lo cual a diferencia del ion  $Dy^{3+}$ , la emisión es afectada por la baja absorbancia de la matriz en la que se encuentra, debido a que si se tiene baja absorbancia en la región espectral donde se produce la emisión del  $Eu^{3+}$  porque el caolín que es la matriz tiene baja absorbancia, por lo tanto el ión  $Eu^{3+}$  no puede absorber suficiente energía para realizar la transición  $^7F_0 / ^5D_0$  esperada, esto de acuerdo a diversos autores [27].

Para corroborar que la funcionalización del caolín está relacionada con la intensidad de emisión, se realizaron mezclas entre el caolín y las sales con elementos lantánidos utilizadas para propiciar las propiedades luminiscentes (EuCl y DyCl) en forma directa con molienda en mortero ágata, y los resultados son mostrados en la Fig. 29 y Fig. 30, donde se encontró que también se presenta emisión en las muestras que contenían la sal con Dy, pero en menor intensidad, por lo que se comprueba que el proceso de intercalación propuesto es favorecedor para que se presente una mayor emisión y se encuentra en el mismo rango de emisión de entre 560 y 580 nm, sin embargo tampoco pudo observarse emisión dónde se utiliza la sal con Eu.

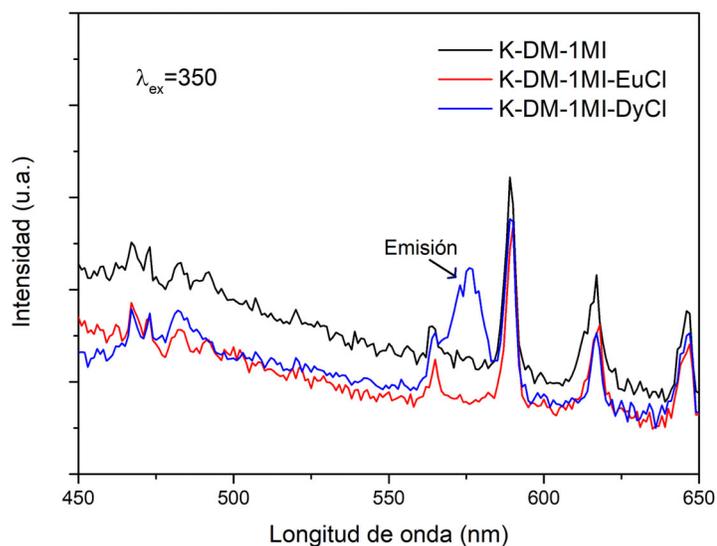


Fig. 28. Espectros de emisión de K-1MI, K-1MI-EuCl y K-1MI-DyCl.

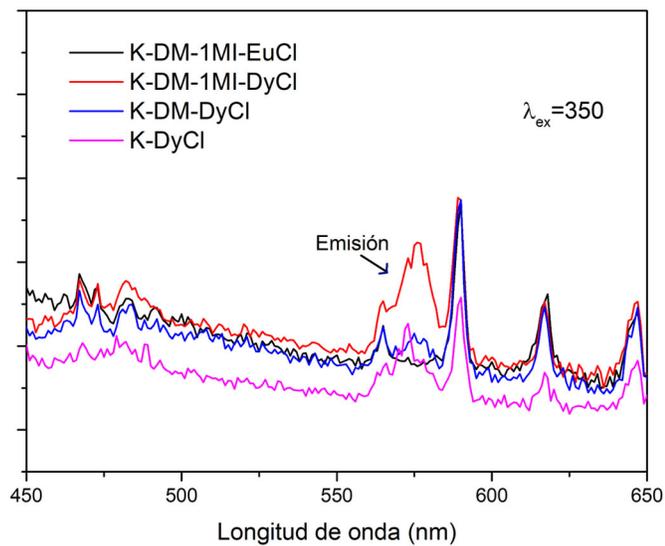


Fig. 29. Espectros de emisión de K-1MI-EuCl, K-1MI-DyCl, K-DM-DyCl y K-DyCl.

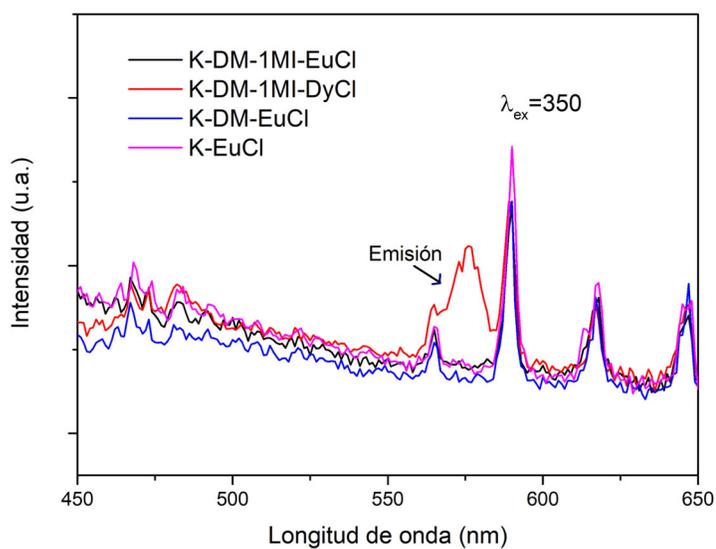


Fig. 30. Espectros de emisión de K-DM-1MI-EuCl, K-DM-1MI-DyCl, K-DM-EuCl y K-EuCl.

Como se muestra en la Fig. 31, la muestra dopada con cloruro de disprosio presenta un espectro de excitación en un rango de longitud de onda entre los 320 y 370 nm con una longitud de onda de emisión ( $\lambda_{em}$ ) de 575 nm. En este caso, el espectro de excitación consiste en fijar la longitud de onda detectada ( $\lambda_{em}$ ) y variar la longitud de onda de excitación. Como puede verse, para la muestra con Dy claramente es excitada con un máximo a 350 nm para generar la luminiscencia buscada. A pesar de que el espectro de excitación de la muestra con Dy apenas difiere de las muestras no dopadas, es claro el efecto que tiene este dopante en términos de generar emisión característica a 575 nm. En este sentido, la información que en conjunto proporcionan los espectros de emisión de las Figuras 28, 29 y 30 y los espectros de excitación de la Figura 31, permitieron confirmar la fotoluminiscencia generada directamente del disprosio.

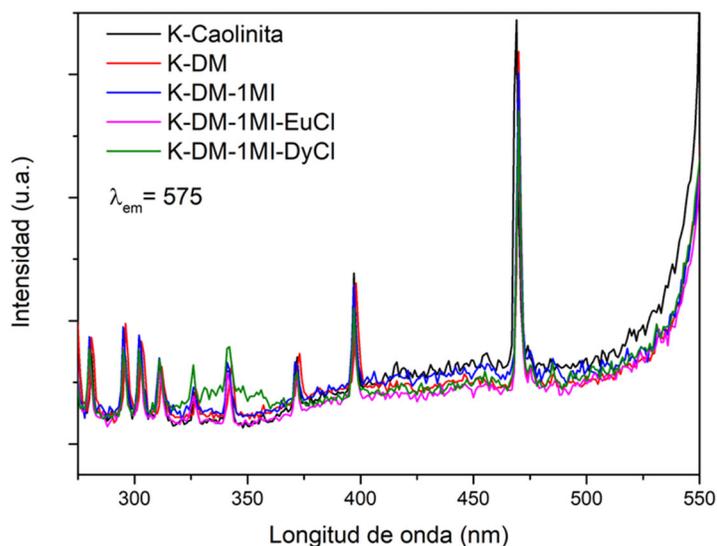


Fig. 31. Espectros de excitación de K, K-DM, K-1MI, K-1MI-EuCl y K-1MI-DyCl.

#### 4.2.2 Reflectancia y absorbancia en estado sólido (polvo)

Los espectros de reflectancia y absorbancia se muestran en la Fig. 32 y Fig. 33 consecutivamente, revelan la alta capacidad del caolín de reflejar la radiación que incide sobre el material, pero ésta disminuye cuando fue intercalado y luego dopado con los elementos lantánidos, siendo el de menor reflectancia y mayor absorbancia la muestra que fue dopada con DyCl, después de ser intercalado. Este tipo de materiales tienen una baja absorbancia que impiden la emisión de los materiales dopantes, aunque la intercalación favorece este proceso.

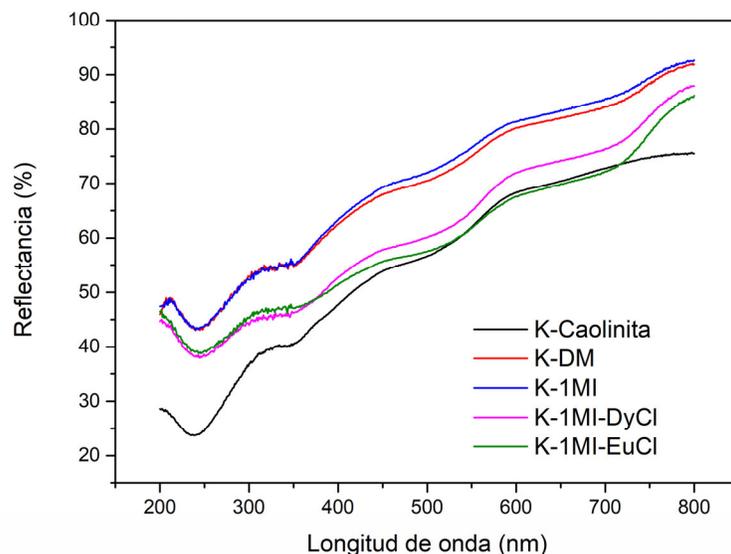


Fig. 32. Espectros de reflectancia de K, K-DM, K-1MI, K-1MI-EuCl y K-1MI-DyCl.

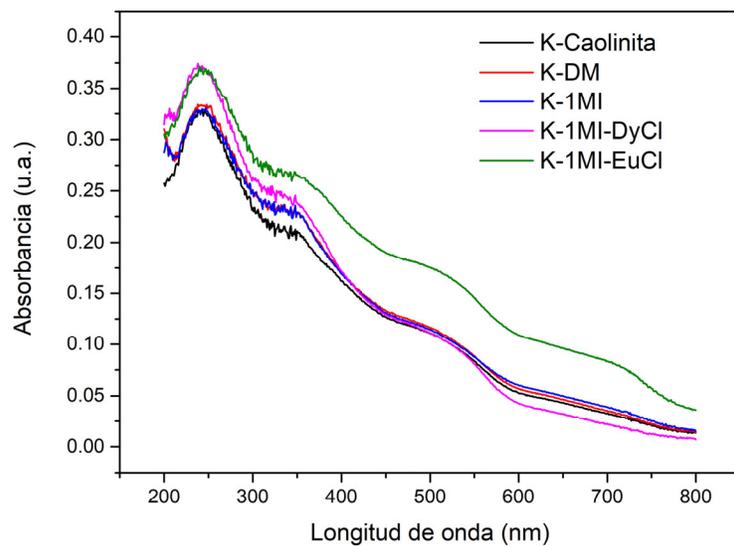


Fig. 33. Espectros de absorbancia de K, K-DM, K-1MI, K-1MI-EuCl y K-1MI-DyCl.

## 5 CONCLUSIONES

- El proceso de intercalación con DMSO y 1MI permitió que las sales de Dy y Eu permanezcan entre las capas laminares de la caolinita, lo que les otorga propiedades luminiscentes a los polvos sintetizados.
- El proceso para obtener los polvos luminiscentes fue efectivo al lograr que los dopantes se acoplen entre las capas estratificadas de la caolinita, como se pudo corroborar en los resultados de análisis químicos y estructurales.
- La matriz que rodea al dopante determina la capacidad del material para emitir luz, ya que las transiciones necesarias para que se produzca esta luminiscencia requieren que la matriz absorba cierta cantidad de energía. Este fenómeno es más evidente en el material dopado con Eu.
- La emisión del ion  $\text{Eu}^{3+}$  no fue detectada, ya que a diferencia del ion  $\text{Dy}^{3+}$  la energía de esta transición es afectada por la absorbancia de la matriz, en este caso la matriz es un caolín de banco, no es caolinita pura, lo que dificulta la excitación del Eu entre las capas de este material.
- Por medio de la técnica de absorción por UV-Vis se observaron espectros de absorción similares para cada muestra, sin banda de absorción considerable en la región visible de espectro electromagnético.
- La intensidad de emisión fue afectada por la matriz del caolín utilizado, por lo que se recomienda modificar el proceso de funcionalización previo al dopaje para aumentar la absorbancia de la matriz y así potenciar la emisión de luz de los dopantes empleados.

## 6 BIBLIOGRAFÍA

- [1] F. Bergaya and G. Lagaly, “Chapter 1 General Introduction: Clays, Clay Minerals, and Clay Science,” in *Developments in Clay Science*, 2006, pp. 1–18. doi: 10.1016/S1572-4352(05)01001-9.
- [2] C. Detellier, “Functional Kaolinite,” *Chemical Record*, vol. 18, no. 7, pp. 868–877, 2018, doi: 10.1002/tcr.201700072.
- [3] Dirección General de Desarrollo Minero, “PERFIL DE MERCADO DEL CAOLÍN 2020,” 2020. Accessed: Jun. 20, 2022. [Online]. Available: [https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/624831/3Perfil\\_Caol\\_n\\_2020\\_\\_T\\_.pdf](https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/624831/3Perfil_Caol_n_2020__T_.pdf)
- [4] C. T. Johnston, “Probing the nanoscale architecture of clay minerals,” *Clay Miner*, vol. 45, no. 3, pp. 245–279, 2010, doi: 10.1180/claymin.2010.045.3.245.
- [5] J. Murakami, T. Itagaki, and K. Kuroda, “Synthesis of kaolinite-organic nanohybrids with butanediols,” *Solid State Ion*, vol. 172, no. 1-4 SPEC. ISS., pp. 279–282, 2004, doi: 10.1016/j.ssi.2004.02.048.
- [6] J. E. Gardolinski, L. C. M. Carrera, M. P. Cantão, and F. Wypych, “Layered polymer-kaolinite nanocomposites,” *J Mater Sci*, vol. 35, no. 12, pp. 3113–3119, 2000, doi: 10.1023/A:1004820003253.
- [7] T. Itagaki and K. Kuroda, “Organic modification of the interlayer surface of kaolinite with propanediols by transesterification,” *J Mater Chem*, vol. 13, no. 5, pp. 1064–1068, 2003, doi: 10.1039/b211844k.
- [8] G. Lagaly, “Clay-organic interactions,” *Royal Society*, vol. 311, no. 1517, 1984, doi: <https://doi.org/10.1098/rsta.1984.0031>.
- [9] É. Makó, A. Kovács, R. Katona, and T. Kristóf, “Characterization of kaolinite-cetyltrimethylammonium chloride intercalation complex synthesized through eco-friendly kaolinite-urea pre-intercalation complex,” *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp*, vol. 508, pp. 265–273, Nov. 2016, doi: 10.1016/j.colsurfa.2016.08.035.

- [10] P. Yuan, D. Tan, F. Annabi-Bergaya, W. Yan, D. Liu, and Z. Liu, "From platy kaolinite to aluminosilicate nanoroll via one-step delamination of kaolinite: Effect of the temperature of intercalation," *Appl Clay Sci*, vol. 83–84, pp. 68–76, Oct. 2013, doi: 10.1016/j.clay.2013.08.027.
- [11] Q. Liu, X. Li, and H. Cheng, "Insight into the self-adaptive deformation of kaolinite layers into nanoscrolls," *Appl Clay Sci*, vol. 124–125, pp. 175–182, May 2016, doi: 10.1016/j.clay.2016.02.015.
- [12] B. Yuan, J. Tao, F. Wang, C. Zhu, M. Li, and X. Yang, "Construction of NIR luminescent nanoscale lanthanide complexes with new flexible Schiff base ligands," *Journal of Rare Earths*, vol. 38, no. 2, pp. 143–147, Feb. 2020, doi: 10.1016/j.jre.2019.02.014.
- [13] C. WEI *et al.*, "Evaporable luminescent lanthanide complexes based on novel tridentate ligand," *Journal of Rare Earths*, vol. 35, no. 1, pp. 7–14, Jan. 2017, doi: 10.1016/S1002-0721(16)60166-7.
- [14] "Progress on lanthanide-based organic–inorganic hybrid".
- [15] R. B. Campos *et al.*, "Competitive Reactivity of Tautomers in the Degradation of Organophosphates by Imidazole Derivatives," *Chemistry - A European Journal*, vol. 26, no. 22, pp. 5017–5026, Apr. 2020, doi: 10.1002/chem.201905379.
- [16] X. Huang, S. Han, W. Huang, and X. Liu, "Enhancing solar cell efficiency: The search for luminescent materials as spectral converters," *Chem Soc Rev*, vol. 42, no. 1, pp. 173–201, 2013, doi: 10.1039/c2cs35288e.
- [17] J. Bünzli and S. V. Eliseeva, "Basics of Lanthanides Photophysics. In Lanthanide Luminescence," *Hänninen P., Härmä H. (eds) Lanthanide Luminescence. Springer Series on Fluorescence (Methods and Applications)*, vol. 7, no. July 2010, pp. 1–45, 2010, doi: 10.1007/4243.
- [18] Y. Zhang, W. Wei, G. K. Das, and T. T. Yang Tan, "Engineering lanthanide-based materials for nanomedicine," *Journal of Photochemistry and Photobiology C:*

- Photochemistry Reviews*, vol. 20, no. 1, pp. 71–96, 2014, doi: 10.1016/j.jphotochemrev.2014.06.001.
- [19] K. Binnemans, “Lanthanide-based luminescent hybrid materials,” *Chem Rev*, vol. 109, no. 9, pp. 4283–4374, 2009, doi: 10.1021/cr8003983.
- [20] R. G. Pearson, “Hard and soft acids and bases, HSAB, part I: Fundamental principles,” *J Chem Educ*, vol. 45, no. 9, pp. 581–587, 1968, doi: 10.1021/ed045p581.
- [21] E. H. De Faria *et al.*, “New highly luminescent hybrid materials: Terbium pyridine-picolinate covalently grafted on kaolinite,” *ACS Appl Mater Interfaces*, vol. 3, no. 4, pp. 1311–1318, 2011, doi: 10.1021/am2001086.
- [22] G. Blasse and B. C. Grabmaier, “A General Introduction to Luminescent Materials,” *Luminescent Materials*, pp. 1–9, 1994, doi: 10.1007/978-3-642-79017-1\_1.
- [23] M. J. Beltrán-Leiva, P. Cantero-López, C. Zúñiga, A. Bulhões-Figueira, D. Páez-Hernández, and R. Arratia-Pérez, “Theoretical Method for an Accurate Elucidation of Energy Transfer Pathways in Europium(III) Complexes with Dipyrrophenazine (dppz) Ligand: One More Step in the Study of the Molecular Antenna Effect,” *Inorg Chem*, vol. 56, no. 15, pp. 9200–9208, 2017, doi: 10.1021/acs.inorgchem.7b01221.
- [24] B. J. Lehn, “Perspectives in Supramolecular Chemistry—From Molecular Recognition towards Molecular Information Processing and Self-Organization,” *Angewandte Chemie International Edition in English*, vol. 29, pp. 1304–1319, 1990, doi: 10.1002/anie.199013041.
- [25] J. C. G. Bünzli, “On the design of highly luminescent lanthanide complexes,” *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 293–294. Elsevier, pp. 19–47, Jun. 05, 2015. doi: 10.1016/j.ccr.2014.10.013.
- [26] J. G. L. Ferreira and E. S. Orth, “Degrading pesticides with waste product: Imidazole-functionalized rice husk catalyst for organophosphate detoxification,” *J Braz Chem Soc*, vol. 28, no. 9, pp. 1760–1767, Sep. 2017, doi: 10.21577/0103-5053.20170027.

- [27] J. C. G. Bünzli, “Lanthanide luminescence for biomedical analyses and imaging,” *Chem Rev*, vol. 110, no. 5, pp. 2729–2755, May 2010, doi: 10.1021/cr900362e.
- [28] J. C. G. Bünzli, “Rising Stars in Science and Technology: Luminescent Lanthanide Materials,” *Eur J Inorg Chem*, vol. 2017, no. 44, pp. 5058–5063, Dec. 2017, doi: 10.1002/ejic.201701201.
- [29] P. Godlewska, L. Macalik, and J. Hanuza, “Emission spectra of the sol-gel glass doped with europium(III) complexes of picolinic acid N-oxide-A new UV-light sensor,” *J Alloys Compd*, vol. 451, no. 1–2, pp. 236–239, 2008, doi: 10.1016/j.jallcom.2007.04.166.
- [30] G. K. Dedzo and C. Detellier, “Functional nanohybrid materials derived from kaolinite,” *Applied Clay Science*, vol. 130, Elsevier B.V., pp. 33–39, 2016. doi: 10.1016/j.clay.2016.01.010.
- [31] S. Olejnik, A. M. Posner, and J. P. Quirk, “The Intercalation of Polar Organic Compounds into Kaolinite,” *Clay Miner*, vol. 8, no. 4, pp. 421–434, 1970, doi: 10.1180/claymin.1970.008.4.05.
- [32] J. J. Tunney and C. Detellier, “Interlamellar Covalent Grafting of Organic Units on Kaolinite,” *Chemistry of Materials*, vol. 5, no. 6, pp. 747–748, 1993, doi: 10.1021/cm00030a002.
- [33] J. J. Tunney and C. Detellier, “Interlamellar amino functionalization of kaolinite,” *Can J Chem*, vol. 75, no. 11, pp. 1766–1772, 1997, doi: 10.1139/v97-610.
- [34] K. B. Brandt, T. A. Elbokl, and C. Detellier, “Intercalation and interlamellar grafting of polyols in layered aluminosilicates. D-Sorbitol and adonitol derivatives of kaolinite,” *J Mater Chem*, vol. 13, no. 10, pp. 2566–2572, 2003, doi: 10.1039/b306468a.
- [35] S. Letaief and C. Detellier, “Reactivity of kaolinite in ionic liquids: Preparation and characterization of a 1-ethyl pyridinium chloride-kaolinite intercalate,” *J Mater Chem*, vol. 15, no. 44, pp. 4734–4740, 2005, doi: 10.1039/b511282f.

- [36] J. J. Tunney, "Chemically modified kaolinite. Grafting of methoxy groups on the interlamellar aluminol surface of kaolinite," *J Mater Chem*, vol. 6, no. 10, pp. 1679–1685, 1996, doi: 10.1039/jm9960601679.
- [37] J. J. Tunney and C. Detellier, "Preparation and characterization of two distinct ethylene glycol derivatives of kaolinite," *Clays Clay Miner*, vol. 42, no. 5, pp. 552–560, 1994, doi: 10.1346/CCMN.1994.0420506.
- [38] J. A. Mbey, F. Thomas, C. J. Ngally Sabouang, Liboum, and D. Njopwouo, "An insight on the weakening of the interlayer bonds in a Cameroonian kaolinite through DMSO intercalation," *Appl Clay Sci*, vol. 83–84, pp. 327–335, 2013, doi: 10.1016/j.clay.2013.08.010.
- [39] S. Zhang, Q. Liu, H. Cheng, and F. Zeng, "Combined experimental and theoretical investigation of interactions between kaolinite inner surface and intercalated dimethyl sulfoxide," *Appl Surf Sci*, vol. 331, pp. 234–240, 2015, doi: 10.1016/j.apsusc.2015.01.019.
- [40] L. Jia *et al.*, "Visible light-induced lanthanide polymer nanocomposites based on clays for bioimaging applications," *J Mater Sci*, vol. 51, no. 3, pp. 1324–1332, 2016, doi: 10.1007/s10853-015-9450-x.
- [41] D. T. De Araujo *et al.*, "Eu<sup>3+</sup>- and Tb<sup>3+</sup>-Dipicolinate Complexes Covalently Grafted into Kaolinite as Luminescence-Functionalized Clay Hybrid Materials," *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 121, no. 9, pp. 5081–5088, 2017, doi: 10.1021/acs.jpcc.6b12308.
- [42] C. Wei, L. Ma, H. B. Wei, Z. W. Liu, Z. Q. Bian, and C. H. Huang, "Advances in luminescent lanthanide complexes and applications," *Sci China Technol Sci*, vol. 61, no. 9, pp. 1265–1285, 2018, doi: 10.1007/s11431-017-9212-7.
- [43] É. Makó, A. Kovács, and T. Kristóf, "Influencing parameters of direct homogenization intercalation of kaolinite with urea, dimethyl sulfoxide, formamide, and N-methylformamide," *Appl Clay Sci*, vol. 182, no. August, p. 105287, 2019, doi: 10.1016/j.clay.2019.105287.

- [44] D. T. de Araújo *et al.*, “Luminescent properties of biohybrid (kaolinite-proline) materials synthesized by a new boric acid catalyzed route and complexed to Eu<sup>3+</sup>,” *Appl Clay Sci*, vol. 192, no. April, p. 105634, 2020, doi: 10.1016/j.clay.2020.105634.
- [45] Q. Qiao *et al.*, “Glowing kaolinite intercalated with N-Methyl imidazole and Eu<sup>3+</sup>/Tb<sup>3+</sup> salts and potential application in UV-to-red light conversion,” *Appl Clay Sci*, vol. 186, no. October 2019, p. 105473, 2020, doi: 10.1016/j.clay.2020.105473.
- [46] W. Dou *et al.*, “Enhanced adsorption performance of La(III) and Y(III) on kaolinite by oxalic acid intercalation expansion method,” *Appl Clay Sci*, vol. 229, Nov. 2022, doi: 10.1016/j.clay.2022.106693.
- [47] Joseph Davidovits, “A continent is on fire. STOP promoting fly ash-based cements. – Geopolymer Institute,” Saint-Quentin (France), 2020. [Online]. Available: <https://www.geopolymer.org/news/a-continent-in-on-fire-stop-promoting-fly-ash-based-cements/>
- [48] Dirección General de Desarrollo Minero, “Perfil\_Caolin\_2021.”
- [49] H. Murray, W. Bundy, and C. Harvey, “Kaolin genesis and utilization,” 1993. [Online]. Available: [http://pubs.geoscienceworld.org/clays/books/book/1811/chapter-pdf/3926750/9781881208389\\_frontmatter.pdf](http://pubs.geoscienceworld.org/clays/books/book/1811/chapter-pdf/3926750/9781881208389_frontmatter.pdf)
- [50] Z. Cao, Q. Wang, and H. Cheng, “Recent advances in kaolinite-based material for photocatalysts,” *Chinese Chemical Letters*, vol. 32, no. 9, pp. 2617–2628, Sep. 2021, doi: 10.1016/j.ccllet.2021.01.009.
- [51] C. Mat and R. A. Eggleton, “CATION EXCHANGE CAPACITY OF KAOLINITE,” 1999.
- [52] M. F. Brigatti, E. Galán, and B. K. G. Theng, “Structure and Mineralogy of Clay Minerals,” in *Developments in Clay Science*, Elsevier B.V., 2013, pp. 21–81. doi: 10.1016/B978-0-08-098258-8.00002-X.

- [53] G. K. Dedzo and C. Detellier, “Characterization and applications of kaolinite robustly grafted by an ionic liquid with naphthyl functionality,” *Materials*, vol. 10, no. 9, Aug. 2017, doi: 10.3390/ma10091006.
- [54] G. K. Dedzo, “Kaolinite Clay Mineral Reactivity Improvement through Ionic Liquid Functionalization,” *Israel Journal of Chemistry*, vol. 59, no. 9. Wiley-VCH Verlag, pp. 778–788, Sep. 01, 2019. doi: 10.1002/ijch.201800130.
- [55] R. A. Schoonheydt and C. T. Johnston, “Surface and interface chemistry of clay minerals,” in *Developments in Clay Science*, Elsevier B.V., 2013, pp. 139–172. doi: 10.1016/B978-0-08-098258-8.00005-5.
- [56] “Clay Minerals and Clay Mineral-water Interaction: A Combined EEM-Monte Carlo Study - KU Leuven.” [https://kuleuven.limo.libis.be/discovery/fulldisplay?docid=lirias1754199&context=SearchWebhook&vid=32KUL\\_KUL:Lirias&lang=en&search\\_scope=lirias\\_profile&adaptor=SearchWebhook&tab=LIRIAS&query=any,contains,LIRIAS1754199&offset=0](https://kuleuven.limo.libis.be/discovery/fulldisplay?docid=lirias1754199&context=SearchWebhook&vid=32KUL_KUL:Lirias&lang=en&search_scope=lirias_profile&adaptor=SearchWebhook&tab=LIRIAS&query=any,contains,LIRIAS1754199&offset=0) (accessed Mar. 19, 2023).
- [57] A. G. Osorio, I. C. L. Silveira, V. L. Bueno, and C. P. Bergmann, “H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/HNO<sub>3</sub>/HCl-Functionalization and its effect on dispersion of carbon nanotubes in aqueous media,” *Appl Surf Sci*, vol. 255, no. 5 PART 1, pp. 2485–2489, 2008, doi: 10.1016/j.apsusc.2008.07.144.
- [58] E. H. de Faria *et al.*, “Hybrid materials prepared by interlayer functionalization of kaolinite with pyridine-carboxylic acids,” *J Colloid Interface Sci*, vol. 335, no. 2, pp. 210–215, 2009, doi: 10.1016/j.jcis.2009.03.067.
- [59] G. Lagaly, M. Ogawa, and I. Dékány, “Chapter 7.3 Clay Mineral Organic Interactions,” in *Developments in Clay Science*, 2006, pp. 309–377. doi: 10.1016/S1572-4352(05)01010-X.
- [60] *Tonminerale und Tone*. Steinkopff, 1993. doi: 10.1007/978-3-642-72488-6.

- [61] H. Cheng, Q. Liu, J. Yang, S. Ma, and R. L. Frost, "The thermal behavior of kaolinite intercalation complexes-A review," *Thermochimica Acta*, vol. 545, pp. 1–13, Oct. 10, 2012. doi: 10.1016/j.tca.2012.04.005.
- [62] X. Q. Huang, H. Yang, S. P. Zhao, J. L. Liu, and X. M. Ren, "Intercalation of Lamellar Mineral Kaolinite with 2-Picolinic Acid: Facile Preparation, Crystal Structure Optimization, and Proton Conductivity," *Eur J Inorg Chem*, vol. 2015, no. 28, pp. 4708–4714, 2015, doi: 10.1002/ejic.201500550.
- [63] I. K. Tonle, S. Letaief, E. Ngameni, and C. Detellier, "Nanohybrid materials from the grafting of imidazolium cations on the interlayer surfaces of kaolinite. Application as electrode modifier," *J Mater Chem*, vol. 19, no. 33, pp. 5996–6003, 2009, doi: 10.1039/b907401e.
- [64] C. T. Johnston, G. Sposito, / David, F. Bocian, and R. R. Birge, "The potential uses of fluorescent gel glasses in photoprocesses and optics are numerous. Examples are light guides for lasers and for luminescent solar concentrators and filters for linear Vibrational Spectroscopic Study of the Interlamellar Kaolinite-Dimethyl Sulfoxide Complex," 1984. [Online]. Available: <https://pubs.acs.org/sharingguidelines>
- [65] B. Albach, M. V. Liz, L. D. T. Prola, R. V. Barbosa, R. B. Campos, and D. S. Rampon, "Eco-friendly mechanochemical intercalation of imidazole into kaolinite," *J Solid State Chem*, vol. 292, Dec. 2020, doi: 10.1016/j.jssc.2020.121649.
- [66] V. Zepf, "Rare Earth Elements: What and Where They Are," 2013, pp. 11–39. doi: 10.1007/978-3-642-35458-8\_2.
- [67] M. R. Ganjali, V. K. Gupta, F. Faridbod, and P. Norouzi, "Introduction to Lanthanide Series (From Lanthanum to Lutetium)," in *Lanthanides Series Determination by Various Analytical Methods*, Elsevier, 2016, pp. 1–36. doi: 10.1016/b978-0-12-804704-0.00001-3.
- [68] V. Balaram, "Rare earth elements: A review of applications, occurrence, exploration, analysis, recycling, and environmental impact," *Geoscience Frontiers*, vol. 10, no. 4, pp. 1285–1303, Jul. 2019, doi: 10.1016/j.gsf.2018.12.005.

- [69] M. R. Ganjali, V. K. Gupta, F. Faridbod, and P. Norouzi, "Introduction to Lanthanide Series (From Lanthanum to Lutetium)," in *Lanthanides Series Determination by Various Analytical Methods*, Elsevier, 2016, pp. 1–36. doi: 10.1016/b978-0-12-804704-0.00001-3.
- [70] W. M. Haynes, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 95th Edition. Boca Raton, FL: CRC Press/Taylor and Francis, 2015.
- [71] G. Vicentini, L. B. Zinner, J. Zukerman-Schpector, and K. Zinner, "Luminescence and structure of europium compounds," 2000. [Online]. Available: [www.elsevier.com/locate/ccr](http://www.elsevier.com/locate/ccr)
- [72] A. K. Duncan *et al.*, "Tuning the structural and lanthanide luminescence properties of macrocyclic tetraaminodiphenolate europium(III) complexes," *Polyhedron*, vol. 114, pp. 451–458, Aug. 2016, doi: 10.1016/j.poly.2016.03.052.
- [73] V. V. Sravani, S. K. Gupta, B. Sreenivasulu, C. V. S. B. Rao, A. Suresh, and N. Sivaraman, "Luminescence properties of europium (III)-based metal–organic frameworks: Influence of varied organic linkers," *J Mol Struct*, vol. 1269, Dec. 2022, doi: 10.1016/j.molstruc.2022.133767.
- [74] K. Binnemans, "Interpretation of europium(III) spectra," *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 295. Elsevier B.V., pp. 1–45, Jan. 01, 2015. doi: 10.1016/j.ccr.2015.02.015.
- [75] M. Hasegawa, H. Ohmagari, H. Tanaka, and K. Machida, "Luminescence of lanthanide complexes: From fundamental to prospective approaches related to water- and molecular-stimuli," *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, vol. 50. Elsevier B.V., Mar. 01, 2022. doi: 10.1016/j.jphotochemrev.2022.100484.
- [76] A. Rout, S. Kumar, and N. Ramanathan, "Probing the coordination of europium(III) in a functionalized ionic liquid using luminescence spectroscopy," *J Mol Liq*, vol. 323, Feb. 2021, doi: 10.1016/j.molliq.2020.115109.

- [77] H. Xu, Q. Sun, Z. An, Y. Wei, and X. Liu, "Electroluminescence from europium(III) complexes," *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 293–294. Elsevier B.V., pp. 228–249, Jun. 05, 2015. doi: 10.1016/j.ccr.2015.02.018.
- [78] G. K. Veits and J. Read De Alaniz, "Dysprosium(III) catalysis in organic synthesis," *Tetrahedron*, vol. 68, no. 8. pp. 2015–2026, Feb. 25, 2012. doi: 10.1016/j.tet.2011.11.042.
- [79] "The Periodic Table," in *The Periodic Table: Nature's Building Blocks*, Elsevier, 2021, pp. i–iii. doi: 10.1016/b978-0-12-821279-0.00008-x.
- [80] C. Feldmann, T. Jüstel, C. R. Ronda, and P. J. Schmidt, "Inorganic luminescent materials: 100 Years of research and application," *Adv Funct Mater*, vol. 13, no. 7, pp. 511–516, 2003, doi: 10.1002/adfm.200301005.
- [81] B. Valeur and M. N. Berberan-Santos, "A brief history of fluorescence and phosphorescence before the emergence of quantum theory," *J Chem Educ*, vol. 88, no. 6, pp. 731–738, 2011, doi: 10.1021/ed100182h.
- [82] J. R. Lakowicz, *Principles of fluorescence spectroscopy*. Springer, 2006.
- [83] M. E. Díaz-García and R. Badía-Laiño, "Fluorescence | Overview," in *Encyclopedia of Analytical Science*, Elsevier, 2019, pp. 309–319. doi: 10.1016/B978-0-12-409547-2.11182-5.
- [84] G. Baryshnikov, B. Minaev, and H. Ågren, "Theory and Calculation of the Phosphorescence Phenomenon," *Chem Rev*, vol. 117, no. 9, pp. 6500–6537, May 2017, doi: 10.1021/acs.chemrev.7b00060.
- [85] J. C. G. Bünzli and S. V. Eliseeva, "Intriguing aspects of lanthanide luminescence," *Chemical Science*, vol. 4, no. 5. pp. 1939–1949, May 2013. doi: 10.1039/c3sc22126a.
- [86] J. Ma, D. Yang, X. Song, and Y. Wang, "Luminescent materials of covalent grafting lanthanide complexes to the synthetic clays," *J Lumin*, vol. 212, no. April, pp. 126–132, 2019, doi: 10.1016/j.jlumin.2019.04.024.

- [87] Q. Li and B. Yan, "Multi-component assembly of luminescent rare earth hybrid materials," *Journal of Rare Earths*, vol. 37, no. 2. Chinese Society of Rare Earths, pp. 113–123, Feb. 01, 2019. doi: 10.1016/j.jre.2018.10.001.
- [88] G. Zhang *et al.*, "Recent progress on lanthanide complexes/clay minerals hybrid luminescent materials," *Journal of Rare Earths*, vol. 40, no. 9. Editorial Office of Chinese Rare Earths, pp. 1360–1370, Sep. 01, 2022. doi: 10.1016/j.jre.2022.01.006.
- [89] L. M. Zhao and B. Yan, "Novel polymer-inorganic hybrid materials fabricated with in situ composition and luminescent properties," *J Non Cryst Solids*, vol. 353, no. 52–54, pp. 4654–4659, Dec. 2007, doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2007.07.015.
- [90] T. Zahariev *et al.*, "Phenanthroline chromophore as efficient antenna for Tb<sup>3+</sup> green luminescence: A theoretical study," *Dyes and Pigments*, vol. 185, Feb. 2021, doi: 10.1016/j.dyepig.2020.108890.
- [91] F. Flory, "Optical properties of nanostructured materials: a review," *J Nanophotonics*, vol. 5, no. 1, p. 052502, Jan. 2011, doi: 10.1117/1.3609266.
- [92] D. R. Askeland and W. J. Wright, *Ciencia e ingeniería de materiales 7ª edición*. 2016. [Online]. Available: <http://latinoamerica.cengage.com>
- [93] R. J. D. Tilley, *Colour and the optical properties of materials : an exploration of the relationship between light, the optical properties of materials and colour*. Wiley, 2011.
- [94] B. (Burkhard) Beckhoff, *Handbook of practical X-ray fluorescence analysis*. Springer, 2006.
- [95] H. Itagaki, "Fluorescence Spectroscopy," in *Experimental Methods in Polymer Science: Modern Methods in Polymer Research and Technology*, Elsevier Inc., 2012, pp. 155–260. doi: 10.1016/B978-0-08-050612-8.50009-X.
- [96] A. A. Bunaciu, E. gabriela Udriștioiu, and H. Y. Aboul-Enein, "X-Ray Diffraction: Instrumentation and Applications," *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, vol. 45,

- no. 4. Taylor and Francis Ltd., pp. 289–299, Oct. 02, 2015. doi: 10.1080/10408347.2014.949616.
- [97] D. Titus, E. James Jebaseelan Samuel, and S. M. Roopan, “Nanoparticle characterization techniques,” in *Green Synthesis, Characterization and Applications of Nanoparticles*, Elsevier, 2018, pp. 303–319. doi: 10.1016/B978-0-08-102579-6.00012-5.
- [98] M. Gonon, “Case Studies in the X-ray Diffraction of Ceramics,” *Encyclopedia of Materials: Technical Ceramics and Glasses*, vol. 1–3, pp. 560–577, Jan. 2021, doi: 10.1016/B978-0-12-818542-1.00005-9.
- [99] A. Dutta, “Fourier Transform Infrared Spectroscopy,” in *Spectroscopic Methods for Nanomaterials Characterization*, Elsevier, 2017, pp. 73–93. doi: 10.1016/B978-0-323-46140-5.00004-2.
- [100] N. Aramesh, A. R. Bagheri, T. A. Nguyen, and M. Bilal, “Characterization techniques for nanomaterials used in nanobioremediation,” *Nano-Bioremediation: Fundamentals and Applications*, pp. 29–43, Jan. 2022, doi: 10.1016/B978-0-12-823962-9.00018-0.
- [101] K. R. Rajisha, B. Deepa, L. A. Pothan, and S. Thomas, “Thermomechanical and spectroscopic characterization of natural fibre composites,” in *Interface Engineering of Natural Fibre Composites for Maximum Performance*, Elsevier, 2011, pp. 241–274. doi: 10.1533/9780857092281.2.241.
- [102] M. K. Singh and A. Singh, “Scanning electron microscope,” *Characterization of Polymers and Fibres*, pp. 387–419, Jan. 2022, doi: 10.1016/B978-0-12-823986-5.00008-7.
- [103] M. De, A. Pereira-Da-Silva, and F. A. Ferri, “1 - Scanning Electron Microscopy,” 2017. doi: 10.1016/B978-0-323-49778-7/00001-1.
- [104] “FS5-MCS User Guide,” 2015. [Online]. Available: <http://www.edinst.com>
- [105] S. P. Zhao, H. Gao, X. M. Ren, G. J. Yuan, and Y. N. Lu, “A facile and efficient strategy for the design of ferroelectric and giant dielectric hybrids via intercalating

- polar molecules into noncentrosymmetric layered inorganic compounds,” *J Mater Chem*, vol. 22, no. 2, pp. 447–453, 2012, doi: 10.1039/c1jm13115j.
- [106] I. K. Tonle, S. Letaief, E. Ngameni, and C. Detellier, “Nanohybrid materials from the grafting of imidazolium cations on the interlayer surfaces of kaolinite. Application as electrode modifier,” *J Mater Chem*, vol. 19, no. 33, pp. 5996–6003, 2009, doi: 10.1039/b907401e.
- [107] P. He *et al.*, “Effects of Si/Al ratio on the structure and properties of metakaolin based geopolymer,” *Ceram Int*, vol. 42, no. 13, pp. 14416–14422, 2016, doi: 10.1016/j.ceramint.2016.06.033.
- [108] P. Rovnaník, “Effect of curing temperature on the development of hard structure of metakaolin-based geopolymer,” *Constr Build Mater*, vol. 24, no. 7, pp. 1176–1183, 2010, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2009.12.023.
- [109] H. Qu, S. He, and H. Su, “Efficient preparation of kaolinite/methanol intercalation composite by using a Soxhlet extractor,” *Sci Rep*, vol. 9, no. 1, pp. 1–8, 2019, doi: 10.1038/s41598-019-44806-y.
- [110] B. Devakumar, P. Halappa, and C. Shivakumara, “Dy<sup>3+</sup>/Eu<sup>3+</sup> co-doped CsGd(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> phosphor with tunable photoluminescence properties for near-UV WLEDs applications,” *Dyes and Pigments*, vol. 137, pp. 244–255, Feb. 2017, doi: 10.1016/J.DYEPIG.2016.10.016.

## 7 ANEXOS



**GOBIERNO DE  
MÉXICO**



**CONACYT**  
Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología



### CARTA DE LIBERACIÓN ESTANCIA DE INVESTIGACIÓN

**A QUIEN CORRESPONDA  
UNIVERSIDAD AUTONOMA DE SINALOA  
PRESENTE**

Por este medio, hacemos de su conocimiento que la estudiante TERESA GUADALUPE NAVARRO ALVAREZ del posgrado MAESTRIA EN CIENCIAS DE LA INGENIERIA con número de matrícula 6055321 en su institución, ha CONCLUIDO SATISFACTORIAMENTE la actividad denominada ESTANCIA DE INVESTIGACIÓN, desarrollando el proyecto de investigación con el tema titulado: "SÍNTESIS DE POLVOS LUMINISCENTES BASE CAOLÍN FUNCIONALIZADO CON DIMETIL SULFÓXIDO (DMSO) Y 1-METILIMIDAZOL (1MI) DOPADO CON EU Y DY", bajo la dirección del Dr. Gabriel Ramos Ortiz quien fungió como responsable en el Centro de Investigaciones en Óptica, A.C., durante su estancia en el periodo comprendido del 18 de abril al 27 de mayo del 2022.

Sin más por el momento se extiende la presente a los catorce días del mes de junio del 2022.

ATENTAMENTE,

**MTRA. SOFIA MINERVA SÁNCHEZ GUTIÉRREZ**  
JEFATURA DE SERVICIOS ESCOLARES Y VINCULACIÓN ACADÉMICA  
CENTRO DE INVESTIGACIONES EN ÓPTICA A.C.  
DFA/VA/22/131

Elaboró: MGB - CIO  
Atendió: SMSG - CIO



CENTRO DE INVESTIGACIONES EN ÓPTICA, A. C.

Loma del Bosque No. 115, Col. Lomas del Campestre, CP. 37150, León, Gto., México.  
Tel: (477) 441 4200 [www.cio.mx](http://www.cio.mx)





## Certificate of Completion

This is to certify that

**Teresa Guadalupe Navarro Alvarez**

has successfully completed training for:  
**Techniques for Effective Research with  
IEEE Xplore®**

IEEE Client Services Team  
www.ieee.org

Date: 08/17/2022  
Duration: 1 hour

*Rachel Berrington*  
Rachel Berrington  
Director  
IEEE Client Services

SE OTORGA EL SIGUIENTE

## CERTIFICADO DE ASISTENCIA A

| Teresa Guadalupe Navarro Alvarez

Por participar en el entrenamiento virtual introductorio de Búsqueda de literatura científica con CAS SciFinder®, organizado por la Dirección General de Bibliotecas de la Universidad Autónoma de Sinaloa (UAS) de México, con duración de 1.5 horas.

México, 10 de junio, 2022

  
Deborah Pellecer  
CSS, CAS Hispanoamérica



# CERTIFICADO

OTORGADO A

*Teresa Guadalupe Navarro  
Alvarez*

La relevancia de la publicación de libros científicos

18-may-2022

Fecha de finalización

*Emerald Team*

Organizador



# CERTIFICATE

PROUDLY PRESENTED TO

*Teresa Guadalupe Navarro  
Alvarez*

How to write scientific articles

Mar 23, 2022

Date of Completion

*AD webinars*

Organizer

**SPRINGER NATURE**

# CERTIFICADO

OTORGADO A

*Teresa Guadalupe Navarro  
Alvarez*

Entrenamiento de la plataforma SpringerLink para  
Bibliotecarios - UAS

24-mar-2022

Fecha de finalización

*María Amor*

Organizador

**SPRINGER NATURE**

## CERTIFICADO DE PARTICIPACIÓN

EBSCO Information Services  
Customer Engagement Services

**EBSCO**

Certificamos que

**Teresa Guadalupe Navarro Alvarez**

Asistió a la capacitación en línea de 1.5 horas de duración sobre  
"Recursos de EBSCO para Bibliotecarios y Maestros de Posgrado", sesión  
impartida para la **Universidad Autónoma de Sinaloa**.

Dictada el día 15 de Marzo del 2022.



Cristina García Peña  
Senior Training Manager  
EBSCO Information Services



# UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SINALOA

A TRAVÉS DE LA  
DIRECCIÓN GENERAL DE INVESTIGACIÓN Y  
POSGRADO  
OTORGA LA PRESENTE

## Constancia

A: **ING. TERESA GUADALUPE NAVARRO ALVAREZ, DRA. SUSANA  
PAOLA ARREDONDO REA Y DR. GABRIEL RAMOS ORTIZ**

Por su destacada participación con la presentación del cartel titulado "*Síntesis de polvos luminiscentes base caolín funcionalizado con dimetil sulfóxido (DMSO) y 1-metilimidazol (1mi) dopado con Eu y Dy*" en el marco de la **Jornada Universitaria del Conocimiento UAS 2021**, llevada a cabo del 27 de Octubre al 19 de Noviembre de 2021.

*"Sursum Versus"*

DR. MARIO NIEVES SOTO  
DIRECTOR GENERAL DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

# 1879





DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

Otorga la presente

CONSTANCIA

A: Teresa Guadalupe Navarro Álvarez

Por su participación en el curso-taller con el tema "Bases de datos de acceso abierto, una alternativa de información científica". Dicho evento fomenta la participación y colaboración académica, la generación de nuevo conocimiento, la publicación de artículos científicos, la investigación y la formación de alto nivel. Se realizó los días 12, 13, 14 y 15 de julio de 2021.

ATENTAMENTE "Sursum Versus"

Culiacán de Rosales, Sinaloa a 16 de julio de 2021

Handwritten signature of Dr. Joel Cuadras Urias

Dr. Joel Cuadras Urias Director General de Bibliotecas



ExpQGenios 2020 "VIVE LA CIENCIA"

Otorga el presente:

RECONOCIMIENTO

a

Ing. Teresa Guadalupe Navarro Álvarez

Por su valiosa participación como parte del jurado calificador dentro del Concurso de Experimentos Expogenios que en su primera fase se llevó a cabo del 6 al 7 de noviembre de 2020, en el Centro de Innovación y Educación.

Handwritten signature of Lic. Maria Isabel Roman Grijalva

Lic. Maria Isabel Roman Grijalva Directora Adjunta IMCA

Los Mochis, Ahome, Sin., noviembre de 2020.

